

Эволюция размеров доменов при переключении состояний одномерной системы с дефектами

© Б.В. Петухов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

(Получена 16 апреля 2012 г. Принята к печати 6 июня 2012 г.)

Кинетика распада метастабильных состояний в совершенных материалах успешно описывается известной статистической теорией Колмогорова–Джонсона–Мела. В предлагаемой работе эта теория обобщается с учетом влияния хаотически расположенных дефектов, создающих задержки для распространения границ новой фазы, применительно к одномерным системам. Рассчитывается случайно неоднородная в пространстве и времени картина (pattern) фазового превращения в зависимости от плотности препятствий и длительности создаваемых ими времен задержек. Теория применима к протяженным контактам больших интегральных схем, магнитным нанопроволокам, ингеркапсулированным в углеродные нанотрубки квазиодномерным полупроводникам, биологическим макромолекулам и многим другим системам.

1. Введение

Имеется широкий круг линейных систем различной природы, изменение состояний которых происходит путем случайного в пространстве и времени образования зародышей предпочтительного состояния (доменов), их роста и слияния. Примерами таких превращений являются переключение намагниченности нанопроволок [1], уход дислокации из долины кристаллического рельефа [2], репликация молекул ДНК [3], релаксация полимеров [4] и многие другие в физике, химии и биологии. В связи с развитием технологии использования углеродных нанотрубок для выращивания в них квазиодномерных кристаллов резко возросло число объектов для изучения кинетики фазовых превращений в подобных системах [5–7]. Важную роль кинетика переключения состояний играет в линейных системах записи и считывания информации [8].

Границы доменов часто трактуются как солитоноподобные образования — кинки, а слияние доменов как аннигиляция окаймляющих их кинк-солитонов. Нетривиальным моментом в описании этой проблемы является необходимость принимать во внимание коалесценцию доменов различного размера, родившихся в различные хаотические моменты времени в случайных точках пространства. Несмотря на то что подход к решению проблемы и основополагающий результат для достаточно совершенных систем был сформулирован Колмогоровым еще в 1937 г. [9], до настоящего времени в литературе продолжают встречаться ошибочные трактовки (см. обсуждение в [10,11]). Это вызывает дополнительный интерес к более полному описанию эволюции систем в переходном состоянии.

Кинетика превращения, описываемая как изменение со временем доли превращенного вещества, была рассчитана в работе [9] (см. также [12]). Различным приложениям этой теории посвящена огромная и продолжающаяся увеличиваться литература (см. далеко не исчерпывающие обзоры [10,13]). Впоследствии была изучена

пространственная структура совершенных систем в процессе переключения, т.е. статистическое распределение доменов по размерам [14–17]. Эти исследования положили начало такой области науки, как геометрические вероятности [18].

Для реальных систем немаловажное значение имеет влияние дефектов на кинетику превращения. Дефекты могут играть роль и как центры зарождения доменов, и как препятствия для их распространения. Влияние дефектов на изменение со временем доли превращенного вещества изучалось в работах [19–22]. В данной работе будет изучаться влияние дефектов на пространственно-временную картину (pattern) превращения в одномерных системах. Будет рассчитана эволюция распределения размеров доменов исходной фазы и кинетика изменения средних размеров новой фазы. Развитие электронно-микроскопических методов визуализации динамики наносистем *in situ* [7] делает такой расчет достаточно актуальным.

2. Описание модели

В исходной модели Колмогорова–Джонсона–Мела рассматривается ситуация, когда движущая сила процесса достаточно велика, так что нуклеация, т.е. зарождение стабильных доменов новой фазы в исходной среде, занимает малый так называемый критический размер и происходит независимо друг от друга. Эта стадия процесса описывается путем задания частоты рождения доменов J в единицу времени на единице длины системы. Дальнейший рост зародышей может описываться на языке движения границ доменов с определенной дрейфовой скоростью v . Для применимости модели требуется, таким образом, чтобы средняя длина пробега доменных границ до взаимной аннигиляции была много больше критического размера зародышей.

В теории чаще всего рассматриваются два случая [10]. Первый — это однородное во времени зарождение с постоянной скоростью в единицу времени на единице

длины $J = \text{const}$ [12]. Второй случай — это когда зародыши возникают одновременно только в начальный момент превращения $J = I\delta(t)$ [23]. В частности, такая ситуация может реализоваться, когда зарождение происходит на каких-то активных центрах типа примесей и т.п. Применительно к образованию пар доменных стенок (кинк-солитонов) подобный процесс изучался в работах [24,25]. Чтобы охватить оба случая и возможные другие, будет рассматриваться $J(t)$ как функция от времени общего вида [9]. Естественным ограничением является конечность числа зародышей, образующихся за конечное время, что выражается условием сходимости интеграла

$$I(t) = \int_0^t dt' J(t').$$

Скорость движения границ доменов v будет приниматься постоянной.

Зародыши, образовавшиеся в течение времени dt' на единице длины системы в количестве $J(t')dt'$, расширятся к моменту времени t в отсутствие дефектов до размера $2v(t - t')$, так что на начальном этапе, пока не начнутся столкновения между доменами, доля новой фазы растет как

$$2 \int_0^t dt' J(t')v(t - t').$$

Из общего результата Колмогорова [9] следует, что учет столкновений и коалесценции доменов приводит к тому, что на более поздней стадии доля новой фазы растет как $1 - Q_0^2(t)$, где $Q_0(t)$ есть

$$Q_0(t) = \exp\left[-\int_0^t dt' J(t')v(t - t')\right] = \exp[-vtI(t) + vI_1(t)]. \quad (1)$$

Здесь

$$I(t) = \int_0^t J(t')dt', \quad I_1(t) = \int_0^t J(t')t'dt'.$$

Среднее время перехода есть

$$t_{av0} = \int_0^\infty dt Q_0^2(t) = \int_0^\infty dt \exp[-2vtI(t) + 2vI_1(t)]. \quad (2)$$

Если $J(t) = I\delta(t)$, то $Q_0(t) = \exp\{-vIt\}$ и $t_{av} = 1/(2vI)$. Другой тип зависимости проиллюстрируем с помощью $J(t) = J_\mu t^\mu$ ($\mu > -1$). В этом случае в качестве шкалы времени можно взять $t_{0\mu} = 1/(vJ_\mu)^{1/(\mu+2)}$. Имеем

$$Q_0(t) = \exp[-vtI(t) + vI_1(t)] = \exp\left[-\frac{1}{(\mu + 1)(\mu + 2)}\left(\frac{t}{t_{0\mu}}\right)^{\mu+2}\right], \quad (3)$$

$$t_{av} = \int_0^\infty dt \exp\left[-\frac{2}{(\mu + 1)(\mu + 2)}\left(\frac{t}{t_{0\mu}}\right)^{\mu+2}\right] = t_{0\mu} \left[\frac{\mu + 1}{2(\mu + 2)^{\mu+1}}\right]^{1/(\mu+2)} \Gamma\left(\frac{1}{\mu + 2}\right). \quad (4)$$

Здесь $\Gamma(x)$ — гамма-функция (см., например, [26]).

В дальнейшем понадобится также вероятность $q(t, l)$ того, что рассматриваемая точка не будет захвачена новой фазой за счет образования зародыша только на прилегающем с какой-либо стороны сегменте длиной l , меньшей длины пробега vt . Эта величина вычисляется в колмогоровском подходе следующим образом:

$$q(l, t) = \exp\left[-\int_0^{t_1} dt' J(t')l - \int_{t_1}^t dt' J(t')v(t - t')\right] = \exp[vI_1(t_1) - vtI(t) - vI_1(t_1) + vI_1(t)], \quad t_1 = t - l/v. \quad (5)$$

Доля сохраняющейся ко времени t исходной фазы $Q_0^2(t)$ есть также вероятность данной точке принадлежать какому-либо интервалу исходной фазы любого размера. В работах [14–17] вычислялась более детальная характеристика — распределение интервалов исходной фазы по размерам для идеальных линейных систем. В следующих разделах этот расчет будет обобщен на системы с дефектами, тормозящими движение доменных границ. Попутно будет также упрощен вывод результатов для идеальных систем.

3. Кинетика убывания доли исходной фазы при наличии дефектов, тормозящих движение доменных границ

На рис. 1 схематически проиллюстрированы различные этапы процесса превращения: возникновение зародышей новой фазы, их расширение с преодолением

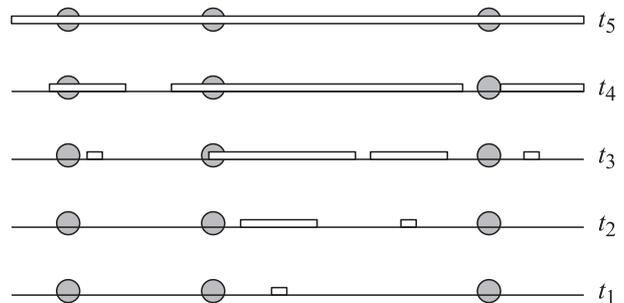


Рис. 1. Переключение состояния системы посредством образования зародышей новой фазы (доменов), их расширения и слияния в последовательные моменты времени t_1, \dots (схематически). Кружки — дефекты, тормозящие движение доменных границ.

создаваемых дефектами препятствий и коалесценция. Будем предполагать распределение дефектов в пространстве хаотическим со средней плотностью n , а создаваемую ими задержку — имеющей случайную длительность со средним значением τ . Ранее другим методом рассматривалась ситуация, когда спектр времен задержек медленно убывает при больших временах, что приводило к аномальным режимам движения границ [19]. Ситуация, имеющая место при фиксированном времени задержки, была рассмотрена в приближении самосогласованного поля в [20] и более точно в [21]. В настоящей работе будет выведено общее уравнение для произвольной функции распределения времен задержек.

Вычислим одностороннюю вероятность $Q(t)$ какой-либо точке не быть захваченной новой фазой (для определенности, справа, условно представляя систему расположенной горизонтально) ко времени t . Обозначим как $P_1(t) = 1 - Q(t)$ дополнительную к $Q(t)$ вероятность рассматриваемой точке быть захваченной за счет рождения зародышей с какой-либо одной стороны. Пусть первый дефект находится справа от рассматриваемой точки на расстоянии l . Тогда при $l > vt$ дефект не оказывает влияния и вероятность не быть захваченной такая же, как в бездефектном случае, т.е. $Q_0(t)$. Вероятность отсутствия дефектов в интервале vt есть $\exp(-nvt)$.

Если первый дефект ближе, чем vt , следует учесть возможность того, что граница, подошедшая к дефекту в момент времени t' , может задержаться на нем на время, большее $t - l/v - t'$, и в результате не успеть пройти начало координат к моменту t . Обозначим вероятность задержки на дефекте, большей t , как $f(t)$. Рассчитаем вероятность того, что граница не окажется слева от дефекта ко времени $t_l = t - l/v$. Обозначим ее $Q_-(t_l)$. Она равна сумме вероятности границе не подойти к дефекту ко времени t_l , т.е. $Q(t_l)$, и вероятности, подойдя в интервале времени dt' , равной $dP_1(t')$, не преодолеть дефект за время $t_l - t'$ для всех t' в интервале $(0, t_l)$:

$$\begin{aligned} Q_-(t_l) &= Q(t_l) + \int_0^{P_1(t_l)} f(t_l - t') dP_1(t') \\ &= Q(t_l) - \int_1^{Q(t_l)} f(t_l - t') dQ(t') \\ &= f(t_l) + \int_0^{t_l} \frac{df(t_l - t')}{dt'} Q(t') dt'. \end{aligned} \quad (6)$$

Учитывая весь спектр возможных положений первого препятствия, получаем следующее уравнение для $Q(t)$:

$$Q(t) = \exp[-vtn]Q_0(t) + n \int_0^{vt} dl \exp[-nl]q(l, t)Q_-(t_l) \quad (7)$$

Перейдем от интегрирования по l к интегрированию по t_l :

$$Q(t) = \exp[-vtn + vI_1(t) - vtI(t)] \left\{ 1 + nv \int_0^t dt_l \exp[nvt_l + vt_l I(t_l) - vI_1(t_l)] Q_-(t_l) \right\}.$$

Переносим экспоненту в левую сторону равенства и дифференцируя обе стороны, получаем

$$\frac{dQ(t)}{dt} + [nv + vI(t)]Q(t) = nvQ_-(t). \quad (8)$$

Подстановка в уравнение (8) $Q_-(t)$ из (6) приводит к замкнутому уравнению относительно $Q(t)$ при произвольной функции распределения времен задержек $f(t)$.

В дальнейшем будет рассматриваться случайно однородная во времени вероятность преодоления препятствий со средней частотой $1/\tau$. В такой ситуации, отвечающей, например, термоактивируемой кинетике преодоления одинаковых препятствий, вероятность того, что время задержки превысит t , есть $f(t) = \exp(-t/\tau)$. Уравнение (6) примет при этом вид

$$\frac{dQ_-(t)}{dt} + \frac{1}{\tau} Q_-(t) = \frac{1}{\tau} Q(t). \quad (9)$$

Исключая из системы (8)–(9) $Q_-(t)$, получаем замкнутое дифференциальное уравнение для $Q(t)$:

$$\begin{aligned} \frac{d^2Q(t)}{dt^2} + [nv + 1/\tau + vI(t)] \frac{dQ(t)}{dt} \\ + [Jv + vI(t)/\tau]Q(t) = 0. \end{aligned} \quad (10)$$

Отметим, что при $n = 0$ или при конечном n , но $\tau \rightarrow 0$, что отвечает переходу к идеальной системе, функция $Q_0(t)$ удовлетворяет уравнению (10). С другой стороны, при $n \rightarrow \infty$, $\tau \rightarrow 0$, $n\tau$ конечном, оставляя в (10) только главные члены, получаем уравнение

$$(nv + 1/\tau) \frac{dQ(t)}{dt} + (vI(t)/\tau)Q(t) = 0,$$

решением которого является

$$Q(t) \approx \exp \left\{ -\frac{v}{1 + nv\tau} [tI(t) - I_1(t)] \right\}. \quad (11)$$

Этот результат отличается от (1) лишь перенормировкой скорости движения доменных границ, что вполне естественно, так как в этом предельном случае длина пробега границ до аннигиляции велика по сравнению со средним расстоянием между препятствиями и происходит „самоусреднение“ скорости. В общем случае такого самоусреднения не происходит и существенны флуктуации в хаотическом распределении дефектов.

Рассмотрим некоторые частные ситуации, дополняющие случай постоянной средней частоты рождения $J = \text{const}$, детально изученный в [22].

1. $J(t) = I\delta(t)$, уравнение (10) становится уравнением с постоянными коэффициентами и легко решается.

Наличие δ -функционального вклада в уравнении (10) преобразуется в начальное условие $\frac{dQ(t)}{dt}\Big|_{t=0} = -vI$. Общее решение записывается в виде линейной комбинации экспонент:

$$Q(t) = C_1 \exp(k_1 t) + C_2 \exp(k_2 t), \quad (12)$$

$$k_{1,2} = -\frac{1}{2}(vn + vI + I/\tau) \pm \left[\frac{1}{4}(vn + vI + I/\tau)^2 - vI/\tau \right]^{1/2}. \quad (13)$$

Из начальных условий следует

$$\begin{aligned} C_1 + C_2 &= 1, \\ k_1 C_1 + k_2 C_2 &= -vI, \end{aligned} \quad (14)$$

откуда получаем

$$C_1 = \frac{k_2 + vI}{k_2 - k_1}, \quad C_2 = -\frac{k_1 + vI}{k_2 - k_1}. \quad (15)$$

Среднее время превращения есть

$$\begin{aligned} t_{av} &= \int_0^\infty dt Q^2(t) \\ &= -C_1^2/(2k_1) - C_2^2/(2k_2) - 2C_1 C_2/(k_1 + k_2). \end{aligned} \quad (16)$$

2. $J(t) = J_\mu t^\mu$ ($\mu = 0$ отвечает изученному ранее [22] случаю постоянной средней частоты рождения $J = \text{const}$).

В качестве шкалы времени возьмем $t_{0\mu} = 1/(vJ_\mu)^{1/(\mu+2)}$, длины $l_{0\mu} = [v^{\mu+1}/J_\mu]^{1/(\mu+2)}$. Введем безразмерное время $t' = t/t_{0\mu}$ и безразмерные параметры: $n \rightarrow n' = n/n_{0\mu}$, $n_{0\mu} = 1/l_{0\mu}$, $\tau \rightarrow \tau' = \tau/t_{0\mu}$. Уравнение (10) примет вид

$$\begin{aligned} \frac{d^2 Q(t')}{dt'^2} + \left(n' + 1/\tau' + \frac{t'^{\mu+1}}{\mu+1} \right) \frac{dQ(t')}{dt'} \\ + \left[t'^\mu + \frac{t'^{\mu+1}}{(\mu+1)\tau'} \right] Q = 0. \end{aligned} \quad (17)$$

Численное решение уравнения (17) при $\mu = -1/2$ иллюстрируется на рис. 2. Можно видеть, как увеличение плотности дефектов замедляет процесс превращения по сравнению с чистым материалом. Увеличение среднего времени задержки также замедляет кинетику превращения, однако с насыщением эффекта при $\tau \rightarrow \infty$.

Это замедление, очевидно, имеет место и в общем случае при любой частоте зарождения доменов $J(t)$ и приводит к тому, что производные $Q(t)$ по времени уменьшаются. По этой причине при больших n вклад второй производной $\frac{d^2 Q(t)}{dt^2}$ в уравнение (10) мал и может

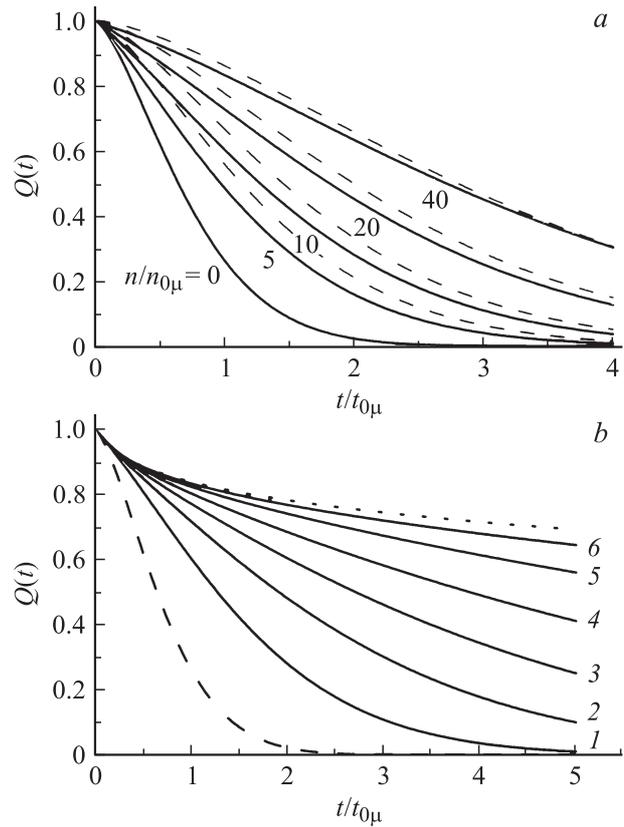


Рис. 2. Характеристики убывания доли исходной фазы $Q(t)$ при $\mu = -1/2$: *a* — для различных значений безразмерной плотности дефектов $n/n_{0\mu}$, указанных у кривых. Штриховые линии — приближенные решения, даваемые уравнением (21), $\tau = 0.2t_0$; *b* — для различных значений среднего времени задержки, $\tau/t_{0\mu}$: 1 — 0.2, 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 5, 6 — 15; $n/n_{0\mu} = 10$, штриховая линия отвечает отсутствию дефектов, пунктирная линия отвечает пределу $\tau \rightarrow \infty$.

быть опущен. Упрощенное уравнение легко решается, и приближенное решение записывается в виде

$$\begin{aligned} Q(t) &\approx \exp \left[- \int_0^t dt' \frac{J(t')v + vI(t')/\tau}{nv + 1/\tau + vI(t')} \right] \\ &= \frac{1}{1 + vI(t)/(nv + 1/\tau)} \\ &\times \exp \left[- \frac{t}{\tau} + \frac{1}{\tau} \int_0^t \frac{nv + 1/\tau}{nv + 1/\tau + vI(t')} dt' \right]. \end{aligned} \quad (18)$$

При относительно небольших временах, когда плотность препятствий велика по сравнению с плотностью успешных образований зародышей $I(t)$, выражение (18) переходит в выражение (11), отличающееся от $Q_0(t)$ лишь перенормировкой средней скорости доменных границ. При больших временах и соответственно большой плотности образовавшихся зародышей вид решения

кардинально меняется, что далее проиллюстрировано конкретными примерами.

В частном случае $J(t) = J_0 t^\mu$, используя далее безразмерное время $t' = t/t_{0\mu}$, имеем

$$Q(t) \approx \frac{1}{1 + t'^{\mu+1}/[(\mu + 1)(n' + 1/\tau')]} \times \exp\left[-\frac{t'}{\tau'} + \frac{1}{\tau'} f_1(t')\right]. \quad (19)$$

$$f_1(t) = \int_0^t \frac{n' + 1/\tau'}{n' + 1/\tau' + t'^{\mu+1}/(\mu + 1)} dt' = \frac{t'}{\mu + 1} \Phi\left(-\frac{t'^{\mu+1}}{(\mu + 1)(n' + 1/\tau')}, 1, \frac{1}{\mu + 1}\right).$$

Здесь

$$\Phi(z, 1, \nu) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{n + k}$$

— вырожденная гипергеометрическая функция (см. [26] 1.2.4.2).

При $\mu = 0$

$$f_1(t) = -(n' + 1/\tau') \left[-\frac{t'}{n' + 1/\tau'}\right] \Phi\left(-\frac{t'}{n' + 1/\tau'}, 1, 1\right) = (n' + 1/\tau') \ln\left(1 + \frac{t'}{n' + 1/\tau'}\right).$$

В итоге получаем в соответствии с [21]

$$Q(t) \approx \exp(-t/\tau) \left[1 + \frac{t(vJ_0)^{1/2}}{n' + 1/\tau'}\right]^{(n' + 1/\tau')/\tau' - 1}. \quad (20)$$

При $\mu = -1/2$

$$f_1(t) = \int_0^{t/t_{0\mu}} \frac{n' + 1/\tau'}{n' + 1/\tau' + 2t'^{1/2}} dt' = (n' + 1/\tau') \times \left[(t/t_{0\mu})^{1/2} - \frac{n' + 1/\tau'}{2} \ln\left(1 + \frac{2t/t_{0\mu}}{n' + 1/\tau'}\right) \right].$$

$$Q(t) \approx \exp\left[-t/\tau + (n' + 1/\tau')(t/t_{0\mu})^{1/2}/\tau'\right] \times \left(1 + \frac{2\sqrt{t/t_{0\mu}}}{n' + 1/\tau'}\right)^{-(n' + 1/\tau')^2/2\tau'}. \quad (21)$$

Рассчитав функцию $Q(t)$, получаем зависимость от времени доли новой фазы $1 - Q^2(t)$, что позволяет также найти среднее время превращения

$$t_{av} = \int_0^{\infty} dt Q^2(t).$$

Рис. 3 иллюстрирует поведение t_{av} в зависимости от параметров задачи. С увеличением среднего времени

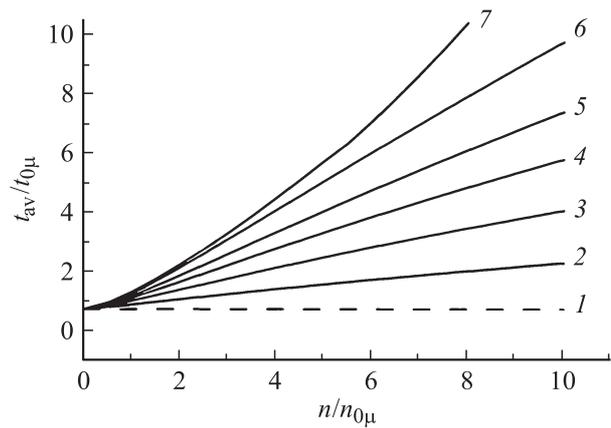


Рис. 3. Среднее время превращения зависимости от плотности дефектов при $\mu = -1/4$ для различных значений времен задержки, $\tau/t_{0\mu}$: 1 — 0, 2 — 1, 3 — 4, 4 — 10, 5 — 20, 6 — 50, 7 — ∞ .

задержек τ время превращения растет, выходя на насыщение. При этом кинетика становится особенно чувствительной к флуктуациям пространственного распределения дефектов, и оказываются возможными различные типы эволюции системы в зависимости от характера временного поведения частоты рождения доменов $J(t)$.

4. Кинетика превращения при предельно сильных препятствиях

При больших временах задержек $\tau \rightarrow \infty$ на вероятность сохранения исходной фазы могут повлиять только домены, рождающиеся до первого препятствия. Вклад в $Q(t)$ от интервала длиной $l > vt$ есть $\exp(-nvt)Q_0(t)$, интервалы с $l < vt$ дают вклад

$$n \int_0^{vt} dl \exp(-nl)q(l, t)$$

(это отвечает подстановке в уравнение (7) вероятности непреодоления препятствия $Q_-(t_l) = 1$). Следовательно, для $Q(t)$ получаем в этом пределе

$$Q(t) = \exp(-nvt)Q_0(t) + n \int_0^{vt} dl \exp(-nl)q(l, t). \quad (22)$$

При больших n главный вклад в интеграл в (22) дают, как нетрудно убедиться, относительно малые l и можно разложить показатель экспоненты в $q(l, t)$, ограничиваясь линейными членами. Получаем

$$Q(t) \approx \exp(-nvt)Q_0(t) + \frac{n}{n + I(t)} \left\{ 1 - \exp[-(n + I(t))vt] \right\},$$

что по истечении относительно короткой начальной стадии $t \approx 1/nv$ переходит в

$$Q(t) \approx \frac{n}{n+I(t)}. \quad (23)$$

Формула (23) имеет простую интерпретацию — она дает вероятность того, что на интервале до первого препятствия (какой бы длины он не был) за время t не образуется ни одного зародыша. Если поведение $J(t)$ при $t \rightarrow \infty$ таково, что интеграл

$$I_\infty = \int_0^\infty dt J(t)$$

сходится, т.е. $J(t)$ убывает быстрее, чем t^μ при $\mu < -1$, $Q(t) \rightarrow Q_\infty = n/(n+I_\infty)$ при $t \rightarrow \infty$, и конечная доля исходной фазы $[n/(n+I_\infty)]^2$ сохраняется сколь угодно долго, т.е. превращение является неполным.

Для вычисления среднего времени перехода из (23) получаем

$$t_{av} \approx \int_0^\infty dt \left[\frac{n}{n+I(t)} \right]^2. \quad (24)$$

Отсюда следует, что, если $J(t)$ убывает как t^μ при $-1 < \mu \leq -1/2$, превращение полное, но происходит за бесконечное время, а при $\mu > -1/2$ полное превращение осуществляется за конечное время. Вычисление среднего времени перехода с кинетикой превращения, определяемой выражением (22), дает функцию, меняющуюся с ростом n от t_{av0} (2) до t_{av} (24). Эта функция проиллюстрирована на рис. 3 кривой 7.

Если $J(t) = J_\mu t^\mu$ во всей области изменения t , интеграл (24) вычисляется в явном виде и дает при $\mu > -1/2$

$$t_{av} = \left(\frac{n}{J_\mu} \right)^{1/(\mu+1)} \frac{\mu}{(\mu+1)^{(1+2\mu)/(1+\mu)}} \frac{\pi}{\sin[\pi/(\mu+1)]}. \quad (25)$$

При $\mu \rightarrow -1/2$ среднее время превращения стремится к бесконечности по закону

$$t_{av} \rightarrow \left(\frac{n}{J_{-1/2}} \right)^2 \frac{1}{8(\mu+1/2)}.$$

5. Вероятность сохранения конечных интервалов исходной фазы

Перейдем к описанию пространственной картины превращения и в первую очередь рассчитаем распределение по размерам убывающих со временем промежутков между доменами. Вероятность того, что с какой-либо стороны, например справа от данной точки, интервал длиной, превышающей l_1 , не будет захвачен до времени t родившимся с этой стороны доменом новой фазы, может быть записана как произведение вероятности $\exp[-l_1 I(t)]$ зародышу не возникнуть на

длине l_1 за время t и вероятности $Q(t)$ того, что граница интервала не будет до времени t захвачена доменом, родившимся справа от нее. Это произведение есть $\exp[-l_1 I(t)]Q(t)$, дифференцируя которое по l_1 , получаем вероятность иметь справа свободный интервал длиной от l_1 до $l_1 + dl_1$ в виде $I(t) \exp[-l_1 I(t)]Q(t)dl_1$. Аналогично и слева для интервала между l_2 и $l_2 + dl_2$. Плотность вероятности данной точке принадлежать интервалу длиной от l до $l + dl$ для любых l_1 и l_2 есть

$$p_1(l) = \int_0^\infty dl_1 \int_0^\infty dl_2 \delta(l_1 + l_2 - l) I(t)^2 \times \exp[-I(t)(l_1 + l_2)] Q^2(t) = I(t)^2 l \exp[-I(t)] Q^2(t). \quad (26)$$

Отметим, что вероятность данной точке принадлежать хоть какому-то свободному интервалу равна интегралу от $p_1(l)$ по всем l , что дает, как нетрудно видеть, $Q^2(t)$, т.е. просто долю исходной фазы, как и должно быть.

Найдем плотность распределения свободных промежутков между доменами новой фазы данного размера в расчете на единицу длины системы. Используемая далее схема расчета упрощает переход к интересующей нас величине от вычисленной выше функции $p_1(l)$ по сравнению с теми подходами, которые встречаются в литературе.

Разобьем интервал l на ячейки малой длины Δl . Их число в данном интервале есть примерно $n_l \approx l/\Delta l$. Вероятность данной ячейке принадлежать свободному интервалу из n_l ячеек есть $p_1(l)\Delta l$. Пусть длина системы есть $L \approx N\Delta l$. Подсчитаем полное число на ней свободных интервалов из n ячеек. Если мы умножим вероятность $p_1(l)\Delta l$ на N , то каждый интервал будет в $Np_1(l)\Delta l$ учитываться столько раз, сколько в нем ячеек. Поэтому число разных интервалов получается делением $Np_1(l)\Delta l$ на n_l . Получаем в итоге $N_l = (N/n_l)p_1(l)\Delta l$. Чтобы найти число таких интервалов на единицу длины системы, поделим N_l на L . Имеем в результате $I(t)^2 \exp[-I(t)l] Q^2(t)\Delta l$, т.е. возвращаясь к непрерывному описанию, вероятность встретить свободный интервал длиной от l до $l + dl$ в расчете на единицу длины равна

$$p(l)dl = I(t)^2 \exp[-I(t)l] Q^2(t)dl. \quad (27)$$

Полная плотность свободных интервалов всех длин g находится интегрированием по l и равна $g = I(t)Q^2(t)$. Так как каждый свободный интервал ограничен двумя границами (левую границу будем считать кинком, правую — антикинком), величина g дает также плотность числа доменных границ с одинаковым знаком (иначе — топологическим зарядом). Эволюция со временем плотности доменных границ в системе проиллюстрирована на рис. 4, а.

Нормированная на единицу вероятность встретить свободный интервал длиной от l до $l + dl$ есть

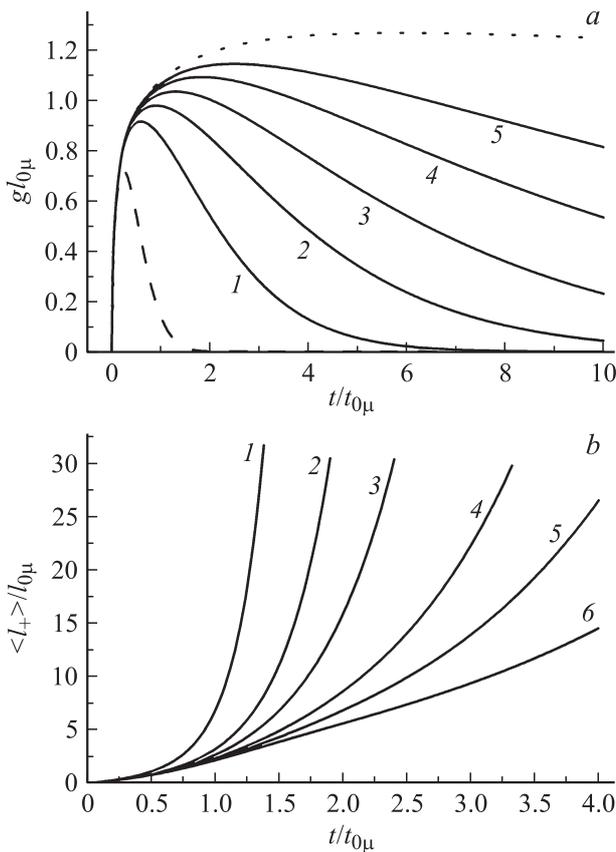


Рис. 4. *a* — эволюция плотности кинков (антикинков) для различных значений среднего времени задержки, $\tau/t_{0\mu}$: 1 — 1, 2 — 2.5, 3 — 5, 4 — 10, 5 — 20 ($\mu = -1/2, n = 5n_{0\mu}$). *b* — эволюция средней длины доменов новой фазы при отсутствии дефектов (кривая 1) и при их наличии для различных значений среднего времени задержки доменных границ на них, $\tau/t_{0\mu}$: 2 — 0.5, 3 — 1, 4 — 2, 5 — 3, 6 — 5 ($\mu = -1/2; n = n_{0\mu}$).

$p(l)dl/g = I(t) \exp[-I(t)l]dl$. Отсюда получаем для средней длины свободного интервала $\langle l_- \rangle$

$$\langle l_- \rangle = \int_0^\infty I(t) \exp[-I(t)l]l dl = 1/I(t). \quad (28)$$

Свободный интервал чередуется с занятым, и в среднем длина такой пары $\langle l_- \rangle + \langle l_+ \rangle$ равна среднему расстоянию между свободными интервалами (например, между их левыми границами — кинками) $1/g = 1/[I(t)Q^2(t)]$. Таким образом, находим изменение со временем среднего размера домена новой фазы

$$\langle l_- \rangle = 1/[I(t)Q^2(t)] - 1/I(t). \quad (29)$$

Описываемая уравнением (29) эволюция со временем средней длины доменов новой фазы проиллюстрирована на рис. 4, *b* для нескольких значений плотности дефектов. Виден быстрый рост среднего размера доменов со временем на стадии их коалесценции, все более и более запаздывающий по мере увеличения содержания дефектов.

6. Заключение

В настоящей работе построена теория, описывающая пространственно-временную кинетику фазового превращения одномерных систем различной природы, содержащих хаотически расположенные дефекты, тормозящие движение фазовых границ. Для этой ситуации выведено и проанализировано уравнение, дающее статистическое описание временной зависимости доли превращенного вещества, обобщающее результат теории Колмогорова–Джонсона–Мела учетом влияния дефектов. Предлагаемая теория позволяет рассчитать обусловленную дефектами модификацию эволюции распределения интервалов исходной фазы и среднего размера доменов новой фазы в зависимости от плотности дефектов, среднего времени задержек движения границ на них и других параметров задачи. Показано, что влияние дефектов может приводить к возникновению таких качественно различных типов кинетики как неполное превращение, т.е. с сохранением остаточной фазы, полное превращение за бесконечное время и полное превращение за конечное время. Применительно к процессу репликации молекул ДНК такая классификация режимов может быть полезной для оценки степени влияния дефектов на жизненный цикл клетки [3,20].

В работе [27] изучалась кинетика кристаллизации аморфного Se и сплава Se:Te и было установлено, что механизмом кристаллизации является гомогенный одномерный рост, который в некотором приближении может быть описан моделью Колмогорова–Джонсона–Мела. Как было показано, влияние легирования атомами Te приводит к существенному замедлению роста проводимости материала при его переходе в кристаллическое состояние. Этот экспериментальный факт может быть качественно объяснен вносимой чужеродными атомами заторможенностью процесса коалесценции доменов новой высокопроводящей кристаллической фазы, предсказываемой в настоящей работе.

Список литературы

- [1] G.S.D. Beach, C. Nistor, C. Knutson, M. Tsoi, J.L. Erskine. *Nature Mater.*, **4**, 741 (2005).
- [2] B.V. Petukhov. In: *Crystal Lattice Defects and Dislocation Dynamics*, ed. by R.A. Vardanian (Nova Science Publishers, Inc. Huntington, N.Y., 2000) p. 71.
- [3] S. Jun, J. Bechhoefer. *Phys. Rev. E*, **71**, 011 909 (2005).
- [4] P. Kraikivski, R. Lipowsky, J. Kierfeld. *Eur. Phys. J. E*, **16**, 319 (2005).
- [5] Р.М. Закалюкин, Л.Н. Демьянец, Н.А. Киселев, А.С. Кумсков, М.Б. Кислов, А.В. Крестинин, Д.Л. Хатчисон. *Кристаллография*, **55** (3), 545 (2010).
- [6] Р.М. Закалюкин, Л.Н. Демьянец, Н.А. Киселев. *Кристаллография*, **55** (4), 734 (2010).
- [7] J.H. Warner, S.R. Plant, N.P. Young, K. Porfyarakis, A.I. Kirkland, G.A.D. Briggs. *ACSnano*, **5** (2), 1410 (2011).
- [8] G. Hrkac, J. Dean, D.A. Allwood. *Phil. Trans. R. Soc. A*, **369**, 3214 (2011).

- [9] А.Н. Колмогоров. Изв. АН СССР. Сер. мат. **3**, 355 (1937).
- [10] В.З. Беленький. *Геометрико-вероятностные модели кристаллизации* (М., Наука, 1980) 88 с.
- [11] J.W. Cahn. Mater. Res. Innovat., **1**, 64 (1997).
- [12] W.A. Johnson, P.A. Mehl. Trans. AIMME, **135**, 416 (1939).
- [13] M. Fanfoni, M. Tomellini. Nuovo Cim. D, **20** (7–8), 1171 (1998).
- [14] K. Sekimoto. Physica A, **125**, 261 (1984).
- [15] E. Ben-Naim, P.L. Krapivsky. Phys. Rev. E, **54** (4), 3562 (1996).
- [16] S. Jun, H. Zhang, J. Bechhoefer. Phys. Rev. E, **71**, 011 908 (2005).
- [17] A.V. Teran, A. Bill, R.B. Bergmann. Phys. Rev. B, **81**, 075 319 (2010).
- [18] A. Korobov. J. Math. Chem., **24**, 261 (1998).
- [19] Б.В. Петухов. ФТТ, **41**, 1988 (1999).
- [20] M.G. Gauthier, J. Herrick, J. Bechhoefer. Phys. Rev. Lett., **104**, 218 104 (2010).
- [21] Б.В. Петухов. ФТТ, **54** (6), 1211 (2012).
- [22] Б.В. Петухов. ЖЭТФ, **141** (5), 1 (2012).
- [23] M. Avrami. J. Chem. Phys., **7**, 1103 (1939).
- [24] Б.В. Петухов. Физика металлов и металловедение, **56** (6), 1177 (1983) [<http://ns.crys.ras.ru/~petukhov> Phys. Metall. and Metallogr., **56** (6), 123 (1983)].
- [25] Б.В. Петухов. Кристаллография, **52** (1), 113 (2007).
- [26] А.П. Прудников, Ю.А. Брычков, О.И. Маричев. *Интегралы и ряды. Элементарные функции* (М., Гл. ред. физ.-мат. лит., 1981).
- [27] A. Bhargava, A. Williamson, Y.K. Vijay, I.P.Jain. J. Non-Cryst. Sol., **192 & 193**, 494 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

Evolution of domain sizes during state switching of one-dimensional systems with defects

B.V. Petukhov

Shubnikov Institute of Crystallography,
Russian Academy of Sciences,
119333 Moscow, Russia

Abstract Decay kinetics of metastable states in perfect materials is well described by the known Kolmogorov–Johnson–Mehl statistical theory. At present paper this theory is generalized for one-dimensional systems taking into account the influence of chaotically distributed defects hindering the new phase propagation. The randomly inhomogeneous in space and time pattern of the phase transformation is calculated in dependence on the defect density and retardation times created by them. The theory is applicable to extended integral circuits, magnetic nanowires, intercapsulated into carbon nanotubes quasi-one-dimensional semiconductors, biological macromolecules and many other systems.