

# Кинетика роста доменных блоков в сегнетоэлектрических кристаллах типа KDP

П. А. Прудковский<sup>1)</sup>

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический факультет, 119992 Москва, Россия

Поступила в редакцию 12 октября 2007 г.

Исследован процесс формирования доменно-блочной структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе в кристаллах типа KDP. Построен эффективный гамильтониан системы, проведено численное моделирование методом Монте-Карло процессов роста доменных блоков вблизи точки Кюри, определен температурный интервал роста доменных блоков. Показано, что асимптотическая зависимость среднего размера блоков от времени имеет вид  $R(t) \sim \sqrt{t/\ln t}$ . В рамках эквивалентной математической модели, являющейся объединением двумерных моделей Изинга и Костерлица-Таулесса, записано кинетическое уравнение, приближенно описывающее эволюцию функции распределения размеров доменных блоков.

PACS: 77.80.-e, 77.84.Fa

Способы описания фазовых переходов в равновесных системах в наше время хорошо известны – развитые со времен работы Вильсона [1] методы позволяют свести большую часть проблем к чисто вычислительным. Более сложную задачу представляет описание кинетики фазовых переходов в неравновесных условиях. В этот класс задач попадает рост доменов в ферромагнетиках [2], спиnodальная декомпозиция бинарных жидкостей [3], эволюция вихрей в бозе-газе [4] и даже некоторые космологические проблемы, связанные с описанием изменений симметрии вакуума на ранних стадиях расширения Вселенной [5]. Подобные задачи имеют значительно менее универсальный характер, чем описание равновесных фазовых переходов, что отчасти объясняет заметно меньший интерес к ним. Тем не менее, порой для объяснения эксперимента требуется изучение процесса фазового перехода в подобных нестационарных условиях.

Описание подобных процессов связано с изучением релаксации дефектов – таких, как доменные стенки, вихри, вихревые нити и монополи – в системе после резкого изменения ее температуры. Пионерские работы в этой области выполнены Лифшицем [2, 6]. Значительный успех в описании кинетики релаксации и исчезновения дефектов достигнут А. Брээем в ряде его работ в 90-х годах прошлого века. Большая часть полученных им результатов собрана в его обзоре 2002 г. [7]. Разработанные Брээем методы не применимы напрямую к системам, энергия которых немонотонно зависит от плотности дефектов. Однако при некоторых приближениях результаты Брэея могут быть использованы для описания

и таких систем. В данной работе будет рассмотрена именно такая задача – рост доменных блоков в области фазового перехода в сегнетоэлектрических кристаллах типа KDP.

При сегнетоэлектрическом фазовом переходе при температуре  $T_c \approx 123$  К в кристалле дигидрофосфата калия (KDP) возникает доменная структура, причем домены могут быть ориентированы в двух направлениях вдоль тетрагональных осей перпендикулярно направлению спонтанной поляризации [8]. При адиабатически медленном охлаждении в кристалле KDP может сформироваться единая доменная структура, однако при более быстром и неравномерном охлаждении кристалл разбивается на блоки различных ориентаций доменов. Для описания процессов линейного рассеяния света в таких кристаллах [9] необходимо знание параметров возникающих доменных блоков. Еще более важным оно является для описания процессов нелинейной дифракции и генерации неклассических полей в подобных нерегулярных доменных структурах [10].

В работе будет построен эффективный гамильтониан, описывающий формирование доменно-блочной структуры в KDP-подобных кристаллах, проведено моделирование процессов роста доменных блоков, найдена асимптотическая зависимость среднего размера блоков от времени и записано кинетическое уравнение, приближенно описывающее эволюцию функции распределения размеров доменных блоков.

Простейшая модель, позволяющая описать формирование доменно-блочной системы – двумерная изинго-подобная модель, учитывающая энергию доменных стенок и деполаризующего поля. Спонтанная поляризация в каждом узле направлена вверх или

<sup>1)</sup>e-mail: pasha@qopt.phys.msu.ru

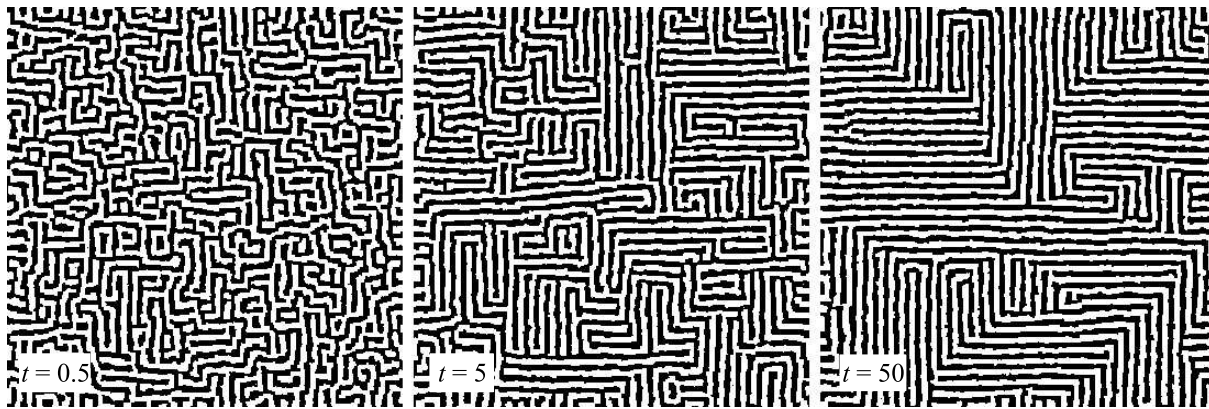


Рис.1. Эволюция системы (1) с течением времени, демонстрирующая постепенный рост доменных блоков

вниз  $\psi_{ij} = \pm 1$ , поэтому на верхней и нижней поверхностях кристалла возникают поверхностные заряды, кулоновское взаимодействие которых и создает деполаризующее поле, делающее переход в монодоменное состояние невыгодным. Если принять размер кристаллической ячейки и константу взаимодействия соседних узлов за единицу, то энергия системы может быть записана в виде:

$$H_{\text{eff}} = - \sum_{i,j} \psi_{ij} (\psi_{i+1j} + \psi_{ij+1}) + \frac{1}{2\alpha} \sum_{i,j,k,l} \frac{\psi_{ij}\psi_{kl}}{\sqrt{(i-k)^2 + (j-l)^2}}. \quad (1)$$

Несложно показать [11], что параметр  $\alpha$  по порядку величины равен отношению размеров всей системы к размерам кристаллической ячейки, то есть обычно много больше единицы. Согласно классической феноменологической модели размер возникающих доменов примерно равен  $d \sim \sqrt{\alpha}$  [12]. В реальных кристаллах  $\alpha \sim 10^6$ , однако в численных экспериментах размеры моделируемой системы были ограничены квадратом  $360 \times 360$  элементарных ячеек, а параметр  $\alpha = 10$ . Сложность моделирования систем больших размеров вызвана тем, что время численного счета растет пропорционально четвертой степени размера системы.

Для моделирования эволюции такой системы использовался метод Монте-Карло: выбирался случайный узел и вычислялось изменение энергии  $\Delta E$  при изменении знака  $\psi_{ij}$  в нем. Переворот поляризации в этом узле происходил, если  $\Delta E$  было меньше нуля, и происходил с вероятностью  $\exp(-\Delta E/T)$ , если больше. В наших единицах фазовый переход происходил при температуре  $T_c = 0.45 \pm 0.03$ , ниже точки Кюри возникали домены с  $d \approx 5$ . На рис.1 показан постепенный рост доменных блоков с течением времени.

Уменьшение энергии системы по мере роста блоков связано с уменьшением количества торцов доменов на границах блоков. Однако уменьшение энергии системы происходит немонотонно – на рис.2 показано, как в процессе “прорастания” домена од-

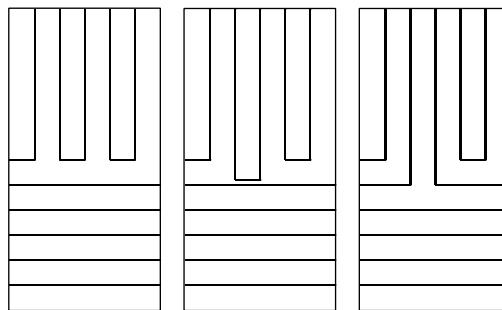


Рис.2. “Прорастание” одного доменного блока в другой. На начальной и конечной стадиях суммарная длина доменных стенок одинакова, тогда как в среднем случае она больше на величину  $2d$

ного блока в другую система проходит локальный энергетический барьер, по порядку величины равный энергии доменной стенки длиной  $d$ . Вероятность прохождения такого барьера определяется (вдали от точки Кюри) болцмановской экспонентой  $\exp(-d/T)$ , то есть экспоненциально мала. Поэтому рост блоков возможен только вблизи точки фазового перехода, когда корреляционная длина флуктуаций превышает ширину домена. Используя зависимость корреляционной длины от температуры в модели Изинга  $\xi \sim T_c/(T_c - T)$  [13], можно получить оценку для нижней границы интервала температур  $T_c - \Delta T < T < T_c$ , в котором происходит рост доменных блоков:  $\Delta T \sim T_c/d$ . Для образца KDP это дает  $\Delta T \sim T_c/\sqrt{\alpha} \approx 0.1$  К, что вполне правдоподобно. В применении к нашему численному эксперименту

имеем  $\Delta T \sim 0.1$ , действительно, на рис.3 видно, что при  $T = 0.35$  рост доменных блоков еще вполне идет, тогда как при  $T = 0.2$  он практически останавливается.

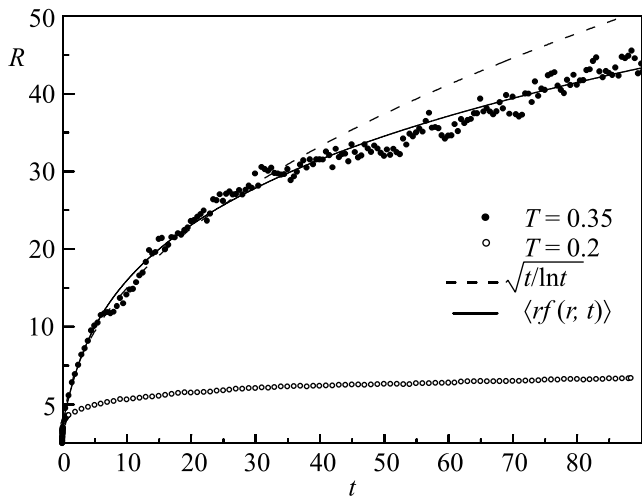


Рис.3. Зависимость среднего размера доменных блоков от времени. Точками даны результаты численного моделирования эволюции системы (1) методом Монте-Карло при двух разных температурах, штриховой линией показана асимптотическая зависимость (3), а сплошной линией – среднее значение функции распределения размеров блоков в соответствии с решением кинетического уравнения (4)

До тех пор, пока характерный размер флуктуаций больше ширины доменов, они как бы “не замечают” доменов. Это позволяет в температурном интервале роста доменных блоков усреднить систему по областям, размер которых больше ширины доменов, но меньше размеров доменных блоков. Энергия такой усредненной модели будет монотонно падать по мере роста блоков, что даст возможность использовать для нее результаты Брэя [7]. На рис.4 показано разбиение доменно-блочной структуры на квадратные области. В рамках использованного приближения можно считать, что в каждую область попадают домены только одной ориентации. Тогда доменная структура в каждой такой области задается двумя параметрами: ориентацией доменов  $s_{ij}$  (пусть, например,  $s_{ij} = 1$  соответствует вертикальной ориентации доменов, а  $s_{ij} = -1$  – горизонтальной) и “фазой”  $\varphi_{ij}$ , описывающей сдвиг доменов относительно границы области,  $\varphi_{ij} = 2\pi x/d$ . Средняя поляризация каждой области равна нулю, поэтому можно пренебречь энергией взаимодействия между всеми областями, кроме соседних. Энергия взаимодействия между соседними областями с взаимноперпендикулярной ориентацией

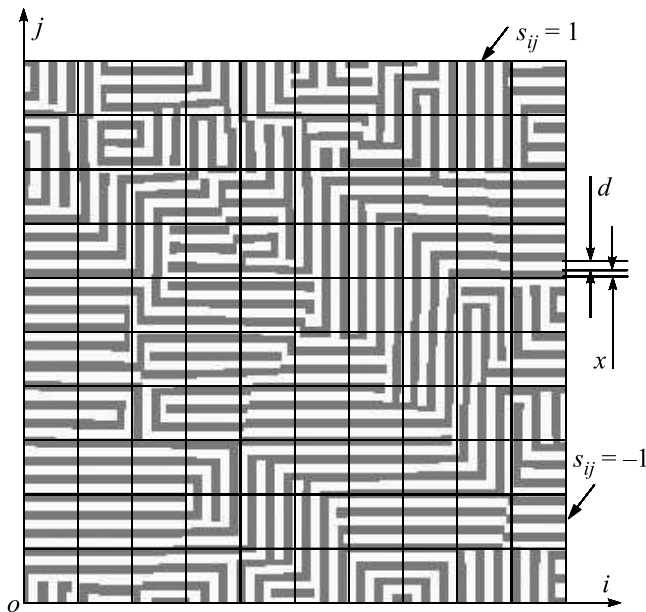


Рис.4. Иллюстрация разбиения доменно-блочной структуры на квадратные области для усреднения по ним. Для каждой области определена ориентация доменов  $s_{ij} = \pm 1$  и фазовый сдвиг  $\varphi_{ij} = 2\pi x/d$

доменов постоянна, поэтому ее можно принять равной нулю. В то же время энергия взаимодействия соседних областей с одинаковой ориентацией доменов в зависимости от величины сдвига доменных структур между ними (то есть от разности их фаз) может быть как больше, так и меньше нуля. Увеличение этого сдвига сопровождается появлением лишних торцов доменов (то есть избыточной энергии доменных стенок) либо появлением домена нестандартной ширины (т.е. ростом энергии деполаризующего поля). Можно показать, что энергию системы можно записать в следующем виде:

$$H_{\text{eff}} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \{ (1 + s_{ij}s_{i+1j}) \cos(\varphi_{ij} - \varphi_{i+1j}) + (1 + s_{ij}s_{ij+1}) \cos(\varphi_{ij} - \varphi_{ij+1}) \}. \quad (2)$$

Полученная модель представляет собой обобщенную модель Изинга – Костерлица–Таулесса: при постоянной фазе  $\varphi_{ij} = \text{const}$  система приводится к модели Изинга [13], а при постоянном значении ориентации  $s_{ij}$  – совпадает с двумерной  $xu$ -моделью, подробно рассмотренной в работах Костерлица и Таулесса [14]. В зависимости от параметров обобщенная модель Изинга – Костерлица–Таулесса может иметь один или два фазовых перехода [15]. При данных условиях она имеет один фазовый переход изинговского типа, ниже которого разбивается на блоки по

стоянной ориентации. Внутри каждого блока применимы выводы теории Костерлица–Таулесса: возникновение дальнего порядка описывается взаимодействием вихрей, то есть точек, при обходе которых по любому замкнутому контуру значение фазы изменяется на величину, кратную  $2\pi$ . Таким образом, для кинетики этой системы играет роль релаксация дефектов двух типов – границ между блоками и вихрей, соответствующих в оригинальной системе дислокациям доменной структуры (например, точкам разветвления одного домена на два).

Как известно [2, 7], рост доменов в модели Изинга происходит по закону  $R \sim \sqrt{t}$ , тогда как расстояние между вихрями в модели Костерлица–Таулесса, согласно работе Брэя [7], ведет себя как

$$R(t) \sim \sqrt{t/\ln t}. \quad (3)$$

Так как в данном случае необходима релаксация дефектов обоих типов, то скорость роста блоков будет определяться более медленным из процессов: блок, в котором есть вихри, имеет избыточную энергию, что будет замедлять его рост до тех пор, пока вихри не исчезнут. Это совпадает с результатами численного эксперимента – на рис.3 видно, что асимптотическая зависимость (3) неплохо описывает рост среднего размера блоков.

Для более детального описания процесса роста блоков в модели (2) введем функцию распределения размеров блоков  $f(r, t)$  и запишем для нее кинетическое уравнение:

$$\frac{\partial f}{\partial t} \sim \int [(r'/r)^2 W(r'/r) f(r') - W(r, r') f(r)] dr', \quad (4)$$

где  $W(r, r')$  – вероятность превращения блока размером  $r$  в блок размером  $r'$ , а квадрат отношения размеров обеспечивает выполнение условия постоянства площади системы. Естественно ожидать, что вероятность изменения размера блока зависит от соответствующего изменения энергии системы  $\Delta E = E(r') - E(r)$ . Если определяющим фактором для роста блоков считать релаксацию вихрей, то в качестве функции энергии логично взять энергию вихря в блоке размером  $r$ . С ростом блоков энергия вихрей в них логарифмически растет [14], однако общее количество блоков падает, поэтому энергия системы ведет себя как  $E(r) \sim \alpha^2 \ln r/r^2$ . По аналогии с методом Монте-Карло будем считать, что вероятность  $W(r, r')$  равна единице при уменьшении энергии системы и определяется бoльцмановской экспонентой  $\exp(-\beta \Delta E)$ , если  $\Delta E > 0$  ( $\beta \equiv 1/T$ ). Учи-

тывая монотонную зависимость энергии системы от размеров блоков, получаем:

$$W(r, r + \Delta r) = \begin{cases} 1, & \Delta r > 0 \\ \exp[-\beta\{E(r + \Delta r) - E(r)\}], & \Delta r < 0 \end{cases}. \quad (5)$$

Кроме того, разумно предположить, что размер блоков не может меняться скачком, то есть возможны только бесконечно малые изменения размеров блоков. Тогда от всего интеграла остаются только члены с  $r' = r \pm dr$ . Подставляя полученное выражение для вероятности перехода в (4) и раскладывая подынтегральное выражение до вторых степеней  $dr$ , получаем уравнение:

$$\tau \frac{\partial f}{\partial t} = f'' + \frac{4f'}{r} + \frac{2f}{r^2} + \frac{2\beta E' f}{r} + \beta(E' f)'. \quad (6)$$

Штрих обозначает производную по пространственной переменной. Подстановка  $f(r, t) = r^{-2} \exp(-\beta E) \psi(r, t)$  позволяет заметно упростить это уравнение:

$$\tau \frac{\partial \psi}{\partial t} = \psi'' + \beta E' \psi'. \quad (7)$$

Частным решением (7) является  $\psi \equiv \text{const}$ , то есть уравнение (6) имеет стационарное решение

$$f_\infty(r) = Cr^{-2} \exp(-\beta E(r)). \quad (8)$$

Отсюда следует, что положение максимума функции распределения смещается не до бесконечности, а до величины  $R_\infty \sim \alpha \sqrt{\beta \ln(\alpha \sqrt{\beta})}$ . Впрочем, с точки зрения эксперимента это не имеет значения, так как стационарный размер блоков при этом оказывается больше размеров системы  $R_\infty > \alpha$ .

На рис.5 показано, как функция распределения  $f(r, t)$ , полученная в результате численного решения уравнения (4), постепенно приближается к стационарному решению (8). В то же время на рис.3 можно видеть, что среднее значение размера блоков, полученное из этой функции распределения, хорошо описывает рост доменных блоков, полученный методом Монте-Карло. Особенно заметно это становится на больших временах, где кинетическое уравнение (4) дает лучшее соответствие результатам численного эксперимента, чем асимптотическая зависимость (3).

Подводя итоги, можно сделать вывод о том, что рост доменных блоков в кристаллах типа KDP происходит в узком температурном диапазоне вблизи точки фазового перехода, то есть средний размер образо-

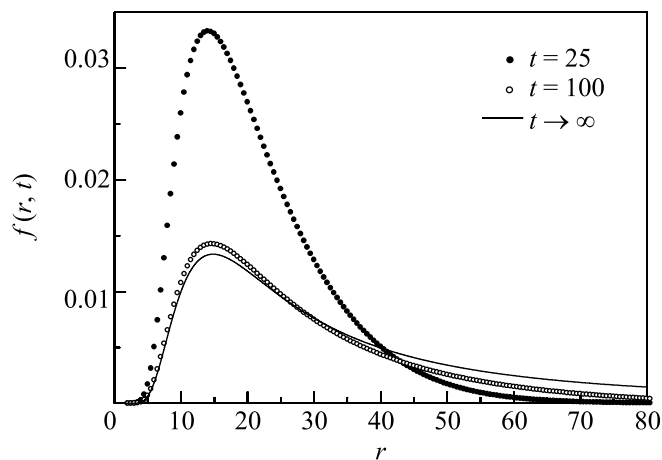


Рис.5. Функция распределения блоков по размерам. Точками показан результат численного решения уравнения (4) при разных значениях времени, а сплошной линией – стационарное решение уравнения (6)

вавшихся блоков будет зависеть от скорости охлаждения. В случае недостаточно медленного охлаждения в системе формируется структура доменных блоков, размеры которых распределены в соответствии с решением кинетического уравнения (4). Основной особенностью полученного решения является наличие медленно спадающего хвоста функции распределения, приводящего к тому, что дисперсия размеров блоков оказывается больше их среднего значения. Вдали от точки Кюри размер блоков остается практически неизменным, несущественный их рост происходит благодаря выравниванию ширин доменов в соседних блоках, возможному в широком температурном диапазоне благодаря подвижности доменных стенок [16].

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 07-02-91581 и программы поддержки научных школ НШ-4586.2006.2.

1. К. Дж. Вильсон, УФН **141**, 193 (1983).
2. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **42**, 1354 (1962).
3. J. S. Langer, M. Bar-on, and H. D. Miller, Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
4. Е. А. Бренер, С. В. Иорданский, Р. Б. Сапцов, Письма в ЖЭТФ **79**, 515 (2004).
5. W. H. Zurek, Phys. Rep. **276**, 177 (1996).
6. И. М. Лифшиц, В. В. Слезов, ЖЭТФ **35**, 479 (1958).
7. A. J. Bray, Adv. in Phys. **51**, 481 (2002).
8. T. Mitsui and J. Furuichi, Phys. Rev. **90**, 193 (1953).
9. S. P. Kulik, G. Kh. Kitaeva, and A. N. Penin, Ferroelectrics **172**, 469 (1995); G. Kh. Kitaeva, S. P. Kulik, A. N. Penin, and A. V. Belinsky, Phys. Rev. B **51**, 3362 (1995).
10. S. Carrasco, J. P. Torres, L. Torner et al., Optics Letters **29**, 2429 (2004).
11. А. А. Жуков, П. А. Прудковский, Вестник МГУ, сер. физ. **4**, 55 (2002).
12. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Phys. Zs. Sowjet. **8**, 153 (1935); С. Kittel, Phys. Rev **70**, 965 (1946).
13. Л. Д. Ландау, Е. М. Лившиц, *Статистическая физика*, ч.1, М.: Наука, 1976.
14. J. M. Kosterlitz and D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. **6**, 1181 (1973); D. J. Thouless, J. Phys. C: Solid State Phys. **7**, 1046 (1974).
15. П. А. Прудковский, Письма в ЖЭТФ **82**, 506 (2005).
16. Y. N. Huang, X. Li, Y. Ding et al., Phys. Rev. B **55**, 16159 (1997).