

PACS: 02.70.-c

INFLUENCE OF MECHANICAL MICRO-DEFECTS ON THE LOCAL POLARIZATION IN DEVICES BASED ON FERROELECTRICS

¹A.T. Bogorosh, ¹S.A. Voronov, ²V.F. Mazanko, ²I.O. Shmatko, ²O.A. Shmatko,
³A.G. Shayko-Shaikovsky

¹National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute"
e-mail: a.bogorosh@kpi.ua

²Institute of Metal Physics. G.V. Kurdyumov NASU
e-mail: igorshmatko989@gmail.com

³Chernovitsky National University
e-mail: shayko@bk.ru

Received April 23, 2016

The results of theoretical and experimental studies of the effect of the charged micro-defects on a local reversal in the polarized ferroelectric materials. Domain circuit formation given near the surface of charged defects, the surface temperature distribution of the reaction rate and concentration of solute at the surface of the ferroelectric during enteral studies. The changes of amplitude versus frequency wave oscillations and changes in the rate of reaction in the vicinity of the instability microdefect fluctuations, as well as the evolution of the self-oscillation mode, stable and unstable oscillation modes, taking into account features of the fine structure of the hysteresis loop of the local piezoelectric response due to the proximity of the defects. Experimental verification showed that the pulsed electrophysical effects on ferroelectric sample energy is consumed less, but the effect is higher.

KEYWORDS: micro defects, polarization, ferroelectric, piezoelectric, domains

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ МИКРОДЕФЕКТОВ НА ЛОКАЛЬНУЮ ПОЛЯРИЗАЦИЮ В ПРИБОРАХ НА ОСНОВЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

¹A.T. Богорош, ¹С.А. Воронов, ²В.Ф. Мазанко, ²И.О. Шматко, ²О.А. Шматко, ³А.Г. Шайко-Шайковський

¹Национальний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

³Чернівецький національний університет

Представлены результаты теоретического и экспериментального исследования влияния заряженных микродефектов на локальное реверсирование в поляризованных сегнетоэлектриках. Даны схемы образования домена возле поверхности заряженного дефекта, приповерхностного распределения температуры, скорости реакции и концентрации растворенного вещества на поверхности сегнетоэлектрика в ходе зондового исследования. Выявлены изменения зависимости амплитуды от частоты волновых колебаний и изменение скорости реакции в окрестности микродефекта от неустойчивости колебаний, а также эволюция автоколебательного режима, устойчивого и неустойчивого режимов колебаний с учетом особенности тонкой структуры петель гистерезиса локального пьезоотклика, обусловленных близостью дефектов. Экспериментальная проверка показала, что при импульсном электрофизическом воздействии на образец сегнетоэлектрика энергии потребляется меньше, но эффект оказывается выше.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: микродефекты, поляризация, сегнетоэлектрики, пьезоэффект, домены

ВПЛИВ МЕХАНИЧНИХ МІКРОДЕФЕКТІВ НА ЛОКАЛЬНУ ПОЛЯРИЗАЦІЮ В ПРИБОРАХ НА ОСНОВІ СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ

¹О.Т. Богорош, ¹С.О. Воронов, ²В.Ф. Мазанки, ²І.О. Шматко, ²О.А. Шматко,

³О.Г. Шайко-Шайковський

¹Национальний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України

³Чернівецький національний університет

Представлено результати теоретичного та експериментального дослідження впливу заряджених мікродефектів на локальне реверсування в поляризованих сегнетоелектриках. Дано схеми домену біля поверхні зарядженого дефекту, приповерхневого розподілу температури, швидкості реакції і концентрації розчиненої речовини на поверхні сегнетоелектрика в ході зондового дослідження. Виявлено зміни залежності амплітуди від частоти хвильових коливань і зміна у швидкості реакції навколо мікродефекта від нестійкості коливань, а також еволюцію автоколивального режиму, стійкого і нестійкого режимів коливань з урахуванням особливості тонкої структури петель гистерезиса локального п'єзозвідгуку, обумовлених близькістю дефектів. Експериментальною перевіркою показано, що за імпульсного електрофизичного впливу на зразок сегнетоелектрика енергії споживається менше, але ефект виявляється вищим.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: мікродефекти, поляризація, сегнетоелектрики, п'єзоефект, домени

В приборах на основе сегнетоэлектриков от действия механических и внешних физических факторов появляются микродефекты. В этой связи стоит задача предсказания и выявления микродефектов в сегнетоэлектриках с учетом локальной поляризации доменов.

Целью данной работы является прогнозирование и выявление влияния механических микродефектов на локальную поляризацию в приборах на основе сегнетоэлектрических материалов.

Результатами исследования поставленной задачи и её решение основано на изучении доменов.

Процесс образования домена под действием электрического поля, созданного внешним нано-источником и внутренними микроскопическими дефектами, рассмотрен в рамках термодинамического подхода в работе [1], где избыточная свободная энергия, возникающая при образовании домена, имеет вид:

$$\Phi(r, l, y_0, U) = \Phi_S(r, l) + \Phi_D(r, l) + \Phi_U(r, l, y_0, U) + \Phi_d(r, l, y_0),$$

$$\Phi_U(r, l, y_0, U) = -2P_S \int_V dx E_3^q(\mathbf{x}) \approx -\frac{4\pi U P_S d r^2 l / \gamma}{\left(\sqrt{r^2 + d^2 + y_0^2} + d\right) \left(\sqrt{r^2 + d^2 + y_0^2} + d + l / \gamma\right)},$$

$$\Phi_d = -2P_S \int_V dx E_3^d(\mathbf{x}) \approx -2\pi d^2 h_d P_S E_S \left(1 - \exp\left(-\frac{l}{h_d}\right)\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{r^2}{r_d^2}\right)\right) \exp\left(-\frac{(x_{01} - y_0)^2}{r_d^2}\right).$$

Φ_S – поверхностная энергия доменной стенки, пропорциональна плотности поверхностной энергии ψ_S и площади поверхности домена S ; U – электрическое напряжение, приложенное к источнику, который моделируется эффективным зарядом Q , расположенным на расстоянии d от поверхности сегнетоэлектрика; V – объем домена, r – радиус, l – длина домена, y_0 – положение оси домена относительно начала координат Q' (рис. 1а).

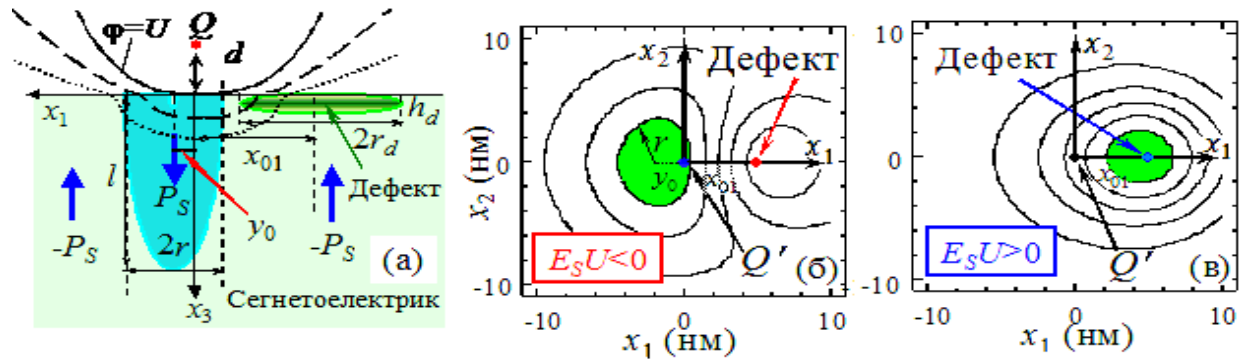


Рис. 1. Схема образования домена возле поверхности заряженного дефекта

Электрическое поле дефекта E_S , которое противодействует (б), или способствует (в) зарождению домена.

Контуры ϕ на рис.1а соответствуют изотермам T_i и концентрациям C_i в сечении, перпендикулярном к поверхности, и вдоль оси зондовой иглки контивелера. Все остальные контуры ответственны эквипотенциальным линиям. Φ_D – энергия поля деполяризации, рассчитанная при условии полного экранирования спонтанной поляризации, когда на поверхности сегнетоэлектрика присутствует экранирующий заряд или отсутствует диэлектрический слой между проводящим источником и поверхностью. Φ_U – энергия взаимодействия домена с внешним электрическим полем $E^q(\mathbf{x})$. Φ_d – энергия взаимодействия домена с электрическим полем дефектов $E^d(\mathbf{x})$. Как правило, поля поверхностных дефектов довольно локализованы [2,3], поэтому поле $E^d(\mathbf{x})$ может быть разложено по гауссовскому базису, а дальнейшее теоретическое рассмотрение сосредотачивается на влиянии поверхностного дефекта, ближайшего к источнику Q , который образует гауссово электрическое поле $E_3^d(\mathbf{x}) \cong E_S \exp\left(-\left(\frac{(x - x_{01})^2 + x_2^2}{r_d^2} - x_3 / h_d\right)\right)$ с характерной шириной распределения r_d и глубиной проникновения $h_d \ll r_d$. Максимум поля дефекта располагается в точке $\mathbf{x}_0 = \{x_{01}, 0, 0\}$ относительно проекции Q' .

Приведенная модель и рис. 1 отражают процесс зарождения домена вблизи дефекта, под действием гауссовского электрического поля. Вместе с тем на зарождение домена вблизи дефекта влияют изменения температуры и концентрации вещества вдоль поверхности, что не учитывается моделью [1]. Поэтому дополнительно рассмотрены пространственные распределения температуры T и концентрации C , изменяющихся со скоростью движения зонда электронного микроскопа u при сканировании поверхности сегнетоэлектрика.

$$u = D(C_l - C_0)/x, \tag{2}$$

где C_l , C_0 - концентрация пересыщения и насыщения среды у поверхности; x - путь диффундирования; D – коэффициент диффузии, который можно определить из уравнения Эйнштейна:

$$D = kT/\eta, \tag{3}$$

здесь η – вязкость среды, k – константа скорости реакции.

Рассмотрим пространственное распределение температуры T и концентрации C вдоль грани кристалла, мигрирующей со скоростью u

Пусть среда имеет температуру

$$T_0 = LC_0/\rho c, \tag{4}$$

где L — тепловой эффект реакции; ρ — плотность среды, c — ее теплоемкость. Греть же кристалла во время экзотермической реакции роста имеет более высокую температуру T_1 .

Если эффективная константа скорости реакции k не зависит от температуры, то понижение концентрации можно записать в виде

$$\frac{dC_0}{dt} = \frac{1}{t} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] \sum_{i=1}^N C_i, \tag{5}$$

где E — энергия активации; R — газовая постоянная; $\sum_{i=1}^N C_i$ — сумма концентраций всех N веществ, участвующих в реакции.

Однако поскольку реакция экзотермическая и теплота выделяется в процессе присоединения молекул, то температура будет повышаться пропорционально скорости падения концентрации:

$$\rho C \frac{dT}{dt} = \frac{1}{t} \exp\left[-\frac{E}{RT}\right] L \sum_{i=1}^N C_i. \tag{6}$$

Поэтому температура повышается пропорционально количеству вещества, осевшего на фронте растущей грани:

$$T = T_0 + L(C_1 - C_0)/\rho c. \tag{7}$$

Тогда приповерхностное распределение температуры приобретает вид зависимостей 1—5, представленных на рис.2.

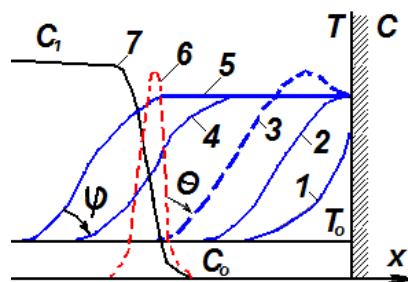


Рис. 2. Приповерхностное распределение температуры (1—5), скорости реакции (6) и концентрации растворенного вещества (7) на поверхности сегнетоэлектрика в ходе зондового исследования.

При этом величина, пропорциональная скорости реакции $|dC/dt|$ (кривая 6), имеет резкий максимум; вначале скорость реакции мала, поскольку температура незначительна, а в конце реакции, по закону Фика — Нернста, она стремится к нулю вследствие падения концентрации (кривая 7).

Таким образом, если температура поверхности T_1 равна T_0 по уравнению (3), то она равна температуре, до которой среда нагрелась бы и сама. Поэтому в начале слой поверхности начинает нагреваться и изотермически нагревает прилегающий слой. Зона подогрева со временем растет (кривые 1 и 2). В нагретом слое начинается реакция, вследствие чего температура может кое-где даже превысить адиабатическую температуру T_1 (кривая 3). Этот скачок температуры (неустойчивость системы) может возникнуть, если слой изменяется, например, аналогично турбулентному вихрю [4, 5] при физическом воздействии на среду потоком электронов).

В дальнейшем с течением времени будут нагреваться слои поверхности, находящиеся на достаточном расстоянии от кончика кантивелера. Распределение температуры вглубь в дальнейшем может соответствовать изотермам кривых 4 и 5, т. е. наблюдаются волновые процессы. Волна возникает у кончика зонда и движется в слой поверхности от фронта изотермы, при этом концентрация теплового потока от домена (кривая 7) и скорость отражения от дефекта (штриховая кривая 6) резко падают непосредственно у фронта двух изотерм. Теплота прореагировавших слоев проникает в холодные области, постепенно затухая. При этом каждый макро объём слоя вначале поглощает энергию от соседних, прореагировавших микро слоёв, а затем отдает такое же количество теплоты более холодному микро слою. Таким образом, волна кристаллизации, зародившись у острия зонда, перемещается самостоятельно в объём сегнетоэлектрика, выделяя $LC_0/\rho c$ энергии при температуре в волне T_1 .

Если выбрать систему координат, связанную с фронтом такой волны, то, с одной стороны, во фронт будет поступать холодный микро слой со скоростью u , с другой стороны — выходить, плотности их принять равными,

то фронт волны будет двигаться также со скоростью u и разность концентраций C в двух соседних сечениях $x + dx$ и x можно описать кинетическим уравнением

$$u[C(x+dx) - C(x)] = -kC. \quad (8)$$

Левая часть уравнения (8) выражает объем сегнетоэлектрика, прореагировавшего в рассматриваемом слое за единицу времени. Предполагая C функцией периода 2π по Θ запишем ее значение в виде

$$C = \sum_{m=-1}^1 \exp[im\theta] f_m(x, \varphi, u, \frac{\partial u}{\partial t}, \frac{\partial u}{\partial x}, \dots), \quad (9)$$

что соответствует описанию концентрации по сечению струи в турбулентном вихре [6]. Здесь $(-I)$ — потеря тепла (охлаждение, вторичная эмиссия электронов), $(+I)$ — подогрев слоя поверхности, f_m — целые рациональные функции своих аргументов, достаточно гладкие, т.е. непрерывно дифференцируемые по x в интервале $(0, L)$.

В математической постановке задачи отыскание неизвестной функции u (что соответствует $\frac{dC}{dt}$) состоит в решении квазилинейной краевой задачи по уравнению для резонансного случая, имеющего вид

$$\frac{\partial^3 u}{\partial t^3} + a \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} - b^2 \frac{\partial^3 u}{\partial x^2 \partial t} - ab^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \in C(\varphi, \Theta, x, x, u, \frac{\partial u}{\partial t}, \frac{\partial u}{\partial x}, \dots) \quad (10)$$

при $\Theta \neq 0$ с линейными однородными краевыми условиями

$$L(u, \frac{\partial u}{\partial x}, \dots)|_{x=C} = 0, C \in (0, L). \quad (11)$$

Допустим, что резонансное соотношение имеет место с учетом атомной шероховатости в виде

$$\Omega_n \equiv b \lambda_n = \rho q^{-1} \gamma + e \sigma, \quad (12)$$

где b, p, λ_n — коэффициенты квантово-механической делокализации точечных дефектов поверхности квантового кристалла, пропорциональности и теплопроводности среды; γ, e, σ — коэффициент кинематической вязкости, параметры амплитуды волны и расстройки частоты [6] в неравновесной системе, т.е.

$$n_j \Omega_j + n_k \Omega_k \neq 0, j \neq k. \quad (13)$$

При $e=0$ краевая задача (10, 11) имеет двухпараметрическое семейство кривых (решений):

$$u_{on}(x, t) = a_n x_n(x) \cos(\Omega_n t + \psi_n), n = 1, 2, \dots, \quad (14)$$

где $\Omega_n = b \lambda_n$; $x_n(x)$ — собственные функции краевой задачи Штурма-Лиувилля,

$$X''(x) + \lambda^2 X(x) = 0, L(X, \frac{dx(x)}{dx}, \dots)|_{x=C} = 0, C \in (0, L) \quad (15)$$

соответствующих собственному значению λ_n , причем функции $x_n(x)$ попарно ортогональны на интервале $(0, L)$; a_n, ψ_n — постоянные.

Применяя асимптотический метод малого параметра, решение квазилинейной краевой задачи (10)-(11) будем искать в виде разложения

$$u(x, t) = a X_n(x) \cos \varphi + e u_1(x, a, \varphi, \Theta) + e^2 u_2(x, a, \varphi, \Theta) + \dots, \quad (16)$$

где $\varphi = \rho q^{-1} \Theta + \psi$; n — номер кривой на рис. 2; $u_j - 2\pi$ — периодические функции скорости по φ и Θ .

Величины a, ψ определяются из системы уравнений

$$\begin{aligned} da/dt &= e A_1(a, \psi) + e^2 A_2(a, \psi) + \dots, \\ d\psi/dt &= e B_1(a, \psi) + e^2 B_2(a, \psi) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

С учетом (11) и (17) подставим (16) в (10) и приравняем коэффициенты при одинаковых степенях e . При этом получим краевую задачу для неизвестной функции u , пригодной для описания атомной шероховатости поверхности сегнетоэлектрика с учетом волновых процессов и резонансных всплесков $|dC/dt|$ (неустойчивости системы), в виде

$$\begin{aligned} [\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)]^3 u_1 + a [\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)]^2 u_1 - b^2(\partial/\partial x) [\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)] u_1 - \\ - ab^2(\partial^2 u_1/\partial x^2) = C_o(x, a, \varphi, \Theta) + 2(\Omega_n A_1 + ab B_1) \Omega_n X_n(x) \cos \varphi + 2(a A_1 - \Omega_n a B_1) \Omega_n X_n \sin \varphi \end{aligned} \quad (18)$$

с краевыми условиями

$$L_c(u_1, (\partial u_1/\partial x), \dots)|_{x=c}=0; \quad C \in (0, L), \tag{19}$$

где $C_o(x, a, \varphi, \Theta) = C(\Theta, x, a, X_n \cos \varphi_1 - \Omega_n a X_n \sin \varphi_1 \dots)$.

Приближенные решения задачи (18) – (19) находим в виде

$$\begin{aligned} u(x, t) &= aX_n(x) \cos \varphi + eu_1(x, a, \varphi, \Theta), \\ u(x, t) &= aX_n(x) \cos \varphi + eu_1(x, a, \varphi, \Theta) + e^2 u_2(x, a, \varphi, \Theta), \\ u(x, t) &= aX_n(x) \cos \varphi + eu_1(x, a, \varphi, \Theta) + e^2 u_2(x, a, \varphi, \Theta) + e^3 u_3(x, a, \varphi, \Theta), \end{aligned} \tag{20}$$

где $\varphi = pq^{-1} \Theta + \psi$;

$$u_{j=0,025} = \frac{\sum_{j=1}^N \sum_{m,s=-1}^I \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_o X_j(x) \exp[-i(m\varphi + s\theta)] dx d\varphi d\theta \exp[i(m\varphi + s\theta)] X_j(x)}{D_j \{i(m\Omega_n + s\gamma)\} \int_0^L X_j^2(x) dx}; \tag{21}$$

$i=1,2,3, \dots; j=1,2,3, \dots$

Величины a и ψ определяются по системе уравнений

$$\begin{aligned} da/dt &= eA_1(a, \psi), \\ d\psi/dt &= e\sigma + eB_1(a, \psi), \end{aligned} \tag{22}$$

где $A_1(a, \psi) = K \sum_r \exp(irq\psi) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_o X_n(x) (\Omega_n \cos \varphi + a \sin \varphi) [-irq\psi] d\varphi d\theta dx;$

$$B_1(a, \psi) = K \sum_r \exp(irq\psi) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_o X_n(x) (a \cos \varphi - \Omega_n \sin \varphi) \exp[-irq\psi] d\varphi d\theta dx;$$

здесь $K = - [0,025 a \Omega_n (a^2 + \Omega_n^2) \int_0^L X_n^2 dx]^{-1}.$

Если продольное колебание локальной субмикрповерхности сегнетоэлектрика с учетом физико-химических свойств среды представить в виде соотношения (20) и допустить, что имеет место соотношение (12), то асимптотическое решение можно получить в виде

$$u(x, t) = a \sin \lambda_1 x \cos(\Theta + \varphi). \tag{23}$$

Здесь a и ψ определяются из системы уравнений

$$\begin{aligned} da/dt_1 &= -\beta^* ab - E^* \cos \psi; \\ d\psi/dt &= 1 - \eta^* + \Omega_1 \beta^* - b^* a^2 + (E^*/a) \sin \psi; \end{aligned} \tag{24}$$

где $t_1 = \Omega_1 t$; $\beta^* = e\beta \lambda_1^2 / 2 \Omega_1 (a^2 + \Omega_1^2)$; $E^* = eEc^* h_1 / 2 \Omega_1^2$; $\eta^* = \gamma \Omega_1$; $h_1 = h\Phi$;

$b^* = 3e(1+Q) b_1^2 \lambda_1^4 / 32 \Omega_1^2$; $Q = -4 \lambda_1^2 h_1 / \{(h_1^2 + \lambda_1^2)[(h_1^2 + \lambda_1^2)L] + h_1\}$;

$c^* = 2(1 - \cos \lambda_1 L) (h_1^2 + \lambda_1^2) / \lambda_1 [L(h_1^2 + \lambda_1^2) + h_1]$,

h – постоянная Планка; h_1 – расстояние между «нулевыми» поверхностными дефектами на поверхности квантового кристалла, зависящее от фактора неустойчивости Φ [7]. При этом частота волновых колебаний η связана с амплитудой a зависимостью

$$\eta = 1 + \Omega_1 \beta^* - b^* a^2 \pm E^* [a^2 - (\beta^* a E^{-1})^2]^{1/2}. \tag{25}$$

Зависимость (25) указывает на изменения скорости реакции $u | dC/dt |$ с учетом кристаллизационных волн на квантово-шероховатых поверхностях, вызванных Φ , соизмеримым со значением потока энергии с единицей измерения $Dж c$ в противоположность безразмерной величине Φ .

Численное решение (25) с учетом параметров, приведенных в (9) – (24), в том числе: f_m – объемной плотности энергии физического воздействия в среде, равной разности между объемными плотностями энергии среды в возмущенном и невозмущенном состояниях, описываемой целыми рациональными функциями своих аргументов, достаточно гладких в интервале $(0, L)$; b - коэффициента пропорциональности кинетической и потенциальной энергии деформируемой среды от Φ и i - коэффициента конверсии, равного отношению вероятностей действия Φ при испускании и поглощении кванта энергии новой волной за промежуток времени τ ; l – длины фронта волны; $p = l/N_A$; где N_A - число Авогадро; q - величины тангенциального смещения гребня

волны от оси резонансной кривой, характерной для вещества с валентностью m ; r – массового количества дефектов при критической концентрации доменов S и различных числах Шервуда Sh ; a - коэффициента квантово-механической делокализации точечных дефектов; e — параметров амплитуды; Θ - угла рассогласования скорости реакции и падения концентрации; Ω — перестройки параметра атомной шероховатости квантового кристалла; σ — параметра расстройки частоты от Φ ; $\bar{\varphi}$ и φ — мгновенного и устойчивого значений углов атаки фронта тепловой волны, а также угла наклона турбулентного вихря к продольной оси волны ψ .

Так, при $E^* = 0,1$; $b^*_1 = 0,5$; $a = \Omega = 1$ и механическом перемещении зонда, вибрации (пульсациях) и др., $\beta^* = 0,15$ резонансная кривая имеет явно выраженный максимум, отклоненный в сторону C_1 (рис. 3, кривая 2).

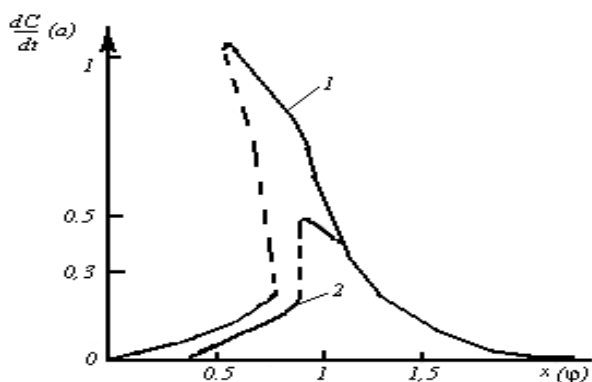


Рис. 3. Зависимость амплитуды a от частоты волновых колебаний η или изменение скорости реакции $|dC/dt|$ в окрестности x от неустойчивости колебаний с амплитудой 1,1 (1) и 0,4 (2).

Экспериментальная проверка показала, что при импульсном электрофизическом воздействии на образец сегнетоэлектрика энергии потребляется меньше, но эффект оказывается выше. Например, при импульсном воздействии ультразвуком частотой 22,4 кГц и интенсивностью на магнитоэлектрике 1,86 Вт/см² через 0,01с и 0,05 - 1с аperiodически $\beta^* = 0,1$, что соответствует кривой 1 на рис.3 (сплошные участки кривых соответствуют устойчивым, а штриховые — неустойчивым квазистационарным колебаниям), что подробно рассмотрено в работах [6, 10].

Приведенные результаты свидетельствуют о возможности управлять процессом образования доменов в сегнетоэлектриках внешними физическими воздействиями. Решение задачи свидетельствует также о связи распределения концентраций и температуры в прилежащем изотермическом микрообъеме и перемещения фронта волны T или C с волновыми колебаниями частотой η и амплитудой a . Эти колебания можно инициировать различными физическими воздействиями, а следовательно, управлять (интенсифицировать или подавлять) процессами образования дефектов, что и подтверждено многочисленными экспериментами [6,7].

Предлагаемая теория приповерхностного волнового распределения T и C подтверждает зависимость скорости реакции в гетерогенных системах от неустойчивости кристаллизации, что ранее не учитывалось при изучении кинетики роста дефектов в сегнетоэлектриках. Именно этим можно объяснить, почему на кривой скорости реакции (рис. 3) существует острый пик, совпадающий с пиком тепловыделения (штриховая линия б на рис. 2), отклоняющийся в сторону максимальной концентрации дефектов.

В химической кинетике обычно не стремятся к высокой количественной точности в силу сложности элементарных атомно-молекулярных процессов, вызывающих реакцию, и кинетические константы обычно известны с меньшей точностью, чем полученные решением уравнений (5 - 10). Это обстоятельство позволит в дальнейшем решить задачи устойчивости и автоколебаний в гетерогенных системах при зародышеобразовании и росте дефекта или домена у поверхности сегнетоэлектрика, а также задачу перемещения теплового изотермического фронта с захватом дефектов и примесных кластеров на уровне квантового аналога классического атомно-шероховатого состояния.

Анализ математической модели полностью подтверждает эти соображения. Как и для случая обычных механических колебаний, кривые имеют резонансный характер (рис. 2, кривая б) с максимумом при частоте, близкой к частоте собственных колебаний системы. Ширина резонансной кривой и величина максимума связаны с наличием затухания свободных колебаний системы: чем больше затухание, тем слабее выражен резонанс и тем шире резонансная кривая.

Затухание колебаний какой-либо системы обычно характеризуется величиной, называемой декрементом затухания, который, как и собственная частота, является внутренней характеристикой энергии системы, например, с ее диссипацией вследствие трения. Обычно декремент затухания определяется производными скорости процесса и температуры зоны реакции по начальной температуре.

Учет неустойчивости системы приводит к появлению интересных физических явлений, возбуждаемых и гасимых внешними физическими воздействиями, например, турбулентных вихрей, предсказанных в работах [6,7].

При этом от амплитуды колебаний концентрации или температуры выявляется зависимость не только собственной частоты системы, что хорошо известно из теории нелинейных колебаний квантовомеханических систем с сосредоточенными параметрами, но и декремента затухания самой системы. Все это приводит к вынужденным колебаниям скорости, в частности, к возможности появления автоколебательного режима.

В зависимости от природы сегнетоэлектрика декремент затухания может либо возрастать с увеличением, амплитуды колебаний, либо уменьшаться, что ближе к нашему случаю и требует более подробного рассмотрения.

Пусть сила внешнего физического воздействия имеет частоту, близкую к собственной частоте колебаний системы, т. е. осуществляется резонансный режим. При достаточно большой величине амплитуды внешнего физического воздействия резонансная кривая изогнется, например, влево (рис.3), чем и будет отличаться от обычного линейного резонанса. Характерной чертой этой кривой является неоднозначность зависимости амплитуды скорости процесса от частоты: при некоторых частотах имеем только один режим, при других - несколько. Так, численное решение задачи показывает, что, если плавно уменьшать амплитуду внешних колебаний, резонансная кривая *l* (рис. 4 *a*) сжимается неравномерно.

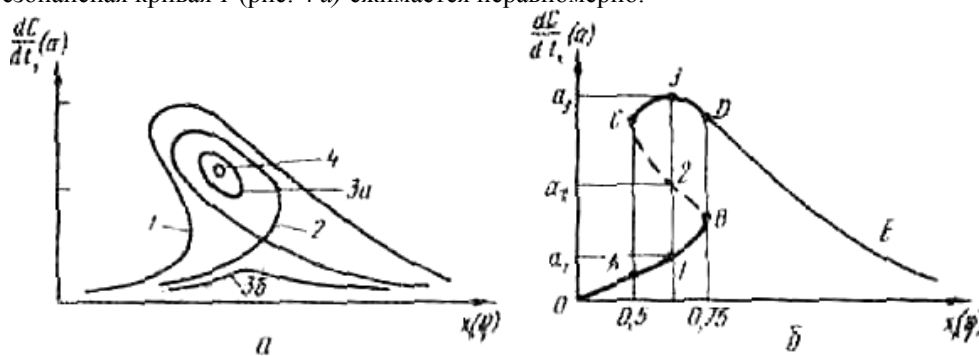


Рис. 4. Эволюция кривой автоколебательного режима (*a*), устойчивого и неустойчивого режимов колебаний (*б*).

Средняя ее часть становится настолько тонкой, что резонансная кривая само пересекается (кривая 2), образуя петлю в виде турбулентного вихря. Подобие таких вихрей, соответствующих повышению концентрации потока электронов в момент зарождения домена или дефекта, подобно кинетике, описанной в [6-9].

При уменьшении амплитуды внешнего физического воздействия кривая отклика скорости процесса на колебания неустойчивости разделяется на две ветви (кривые 3а и 3б). Эти изотермы здесь опущены в условиях турбулентных пульсаций под воздействием ультразвука [6, 10]. Одна из них (3а) имеет вид замкнутого неправильного круга, оторванного от кривой 3б обычного линейного резонанса, вытягивающейся и приближающейся к оси η или x . При дальнейшем уменьшении амплитуды внешних воздействий и сведении их к нулю кривая 3б сливается с абсциссой, а круг сжимается в точку 4. Это и есть режим автоколебаний, обладающий для конкретного сегнетоэлектрика определенной амплитудой (ордината выявленной точки 4) и частотой (абсцисса точки 4).

Возможность колебаний с конечной амплитудой при отсутствии внешних физических воздействий объясняется тем, что декремент затуханий падает с ростом амплитуды. Так, в выявленной точке 4 амплитуда колебаний скорости процесса такова, что декремент затухания равен нулю, а колебания с нулевым декрементом не должны затухать. Следовательно, в выявленной точке 4 образуется дополнительный термодинамически устойчивый домен. Для возбуждения такого автоколебательного режима достаточно наложить на систему возмущение в виде внешнего физического воздействия в виде фактора неустойчивости Φ [6]:

$$\Phi = 1 + \eta \sum_{j=1}^{\infty} \frac{u(y, \tau)}{u(x, y)} - u(y) + C(y), \tag{26}$$

Рассекая прямыми, параллельными оси ординат, кривую *l* по абсциссе от 0,5 до 0,75 (рис. 3 *б*), можно обнаружить три различные амплитуды вынужденных колебаний. Согласно теории нелинейных колебаний, из трех возможных режимов (a_1 , a_2 и a_3) устойчивы те, у которых амплитуда колебаний наибольшая или наименьшая. Это отвечает точкам 1 и 3. Следовательно, участок кривой *BC* соответствует неустойчивым режимам, вызванным действием фактора неустойчивости в локальной области. Таким образом, в некоторой локальной области частот должны быть колебания с различными амплитудами (участки *AB* и *CD*). Оба эти режима должны иметь место при зондовом исследовании локальной точки сегнетоэлектрика, вызывая локальный приток или отток электронов.

Так, например, при повышении частоты внешнего физического воздействия от 0 до A и далее можно получить ветвь резонансной кривой OAB . Затем в точке B амплитуда колебаний скачкообразно возрастает до значения в точке D . Участок резонансной кривой CD может быть получен при плавном повышении или понижении частоты фактора неустойчивости, т. е. при движении от точки C происходит срыв амплитуды колебаний к значению, соответствующему точке A .

При рассмотрении одномерного случая все возмущения зависят от одной координаты x . Соответственно этому, поверхность кристалла или зона химической реакции остаются плоскими. Неустойчивость послыонного перемещения изотермического фронта, приводящая к автоколебательному режиму, наступает при зависимости скорости реакции от температуры. Количественно это выражается в критическом значении константы реакции. Возникновение автоколебаний – своего рода защитная реакция процесса затухания. Если невозможен стационарный режим, то наступает депрессия, когда имеет место период накопления энергии (нагревание или охлаждение значительного микрообъема вокруг растущего домена перед решающим захватом близко расположенных кластеров и термодинамически устойчивых вновь сформировавшихся центров образования доменов). Эти этапы экспериментально обнаружены при скоростной киносъемке под микроскопом по методу, описанному в работе [10].

Иногда предел устойчивости процесса возникает одновременно с искажением формы фронта изотермы. При этом точное решение задачи приводит к простому критерию фактора устойчивости в виде

$$\Phi \equiv [(T_1 - T_0)/u(T_0)] du/dT_1 = (T_1 - T_0)E/2RT_1^2, \quad (27)$$

где T_0 , T_1 — начальная и текущая температура; u - скорость реакции; E - энергия активации роста дефекта (в пределах $E \approx (5,9 \dots 48,2) \cdot 10^3$ Дж/моль при $D_0 \approx 80 - 100\%$ и $30-80$ °C по данным Ван-Гоука, М.С. Жигалова и И.С. Гулого), или неустойчивости, физический смысл которого рассмотрен в [6].

Если $\Phi_0 > \Phi$, то режим устойчив, а при $\Phi_0 < \Phi$ реакция носит автоколебательный характер. При небольшом превышении критической величины $\Phi_0 \approx 4,37$ скорость процесса имеет слабые и почти синусоидальные колебания. Увеличение Φ ведет к росту амплитуды колебаний и деформации формы кривой. При этом переход через предельное значение Φ_1 , которое значительно отличается от Φ_0 , соответствующего потере устойчивости плоского фронта, сопровождается превращением плоского фронта в двух- или трехмерную структуру, т. е. охватывает весь домен.

При решении этой задачи численным методом оказывается, что наиболее простая форма такой структуры – гофрированная поверхность, когда некоторые участки фронта фазового перехода обгоняют соседние с периодически расположенными в пространстве участками. Следовательно, при потере устойчивости наиболее неустойчивой формой является гармоника с определенной длиной волны (рассматривается неустойчивость плоского фронта, соответствующего длине волны $\lambda \leq \infty$).

При потере устойчивости и переходе Φ в Φ фронт кристаллизации приобретает форму гармоники с длиной полу волны, равной отрезку $\lambda/2$ (кривая BC на рис. 4 б).

Исследования показали, что картина фронта химической реакции изменяется во времени. Фронт представляет собой ячеистую структуру, в которой периодически расположены квантовые возвышения и впадины, причем последние могут перемещаться по поверхности фронта. На возвышениях наблюдаются более высокие значения температуры и концентрации для веществ прямой растворимости (и наоборот, для веществ обратной растворимости), а следовательно, и большая скорость реакции. Однако эти возвышения не обгоняют впадины (квантовые ямы в гетеро структурах), поскольку между всеми элементами фронта при неплоском его структуре существует тепло- и массообмен, который и обуславливает движение фронта как целого вдоль своей оси. Если реакция во впадинах затухает, фронт изотермы может распасться на ряд не связанных между собой ячеек, имеющих определенные размеры и довольно сложную слоисто-вихревую или скаленоэдрическую структуру. Микрофотографии таких поверхностей приведены, например, в работах [6-9]. Кроме того, в этих впадинах происходит скопление и захват примесных кластеров, которые меняют свойства веществ.

Численные расчеты, проведенные для типовых параметров дефекта $r_d \sim (5-50)$ нм, $h_d \sim (1-2)$ нм и $E_S = (10^8-10^9)$ В/м, показали, что склонность к сдвигу домена как целого на расстояние y_0 под действием электрического поля к дефекту оправдано.

В частности, на рис. 1 б-в показано, что зарождение домена вблизи заряженного дефекта создает гауссовской электрическое поле $E^d(\mathbf{x})$ и происходит внутри затемненной области, где суммарное электрическое поле аксиально-симметричного источника Q и дефекта максимальное. Поскольку форма эквипотенциальных линий на поверхности образца в этой области близка к аксиально-симметричной, то и форма зародыша домена близка к аксиально-симметричной, но его центр будет сдвинут на расстояние y_0 по проекции Q' .

Для расчетов энергии домена справедливые приближенные равенства в выражении (1), которые позволяют проводить аналитические расчеты размеров полу-эллипсоидного домена с размерами r , l и его положения y_0 из минимума свободной энергии (1). Рельеф свободной энергии домена, образуется вблизи поверхностного дефекта гауссовского типа и существенно зависит от расстояния x_{01} между проекцией эффективного заряда Q' и дефектом.

Подтверждены эффекты отталкивания и притяжения зародыша домена дефектами с различными направлениями электрического поля. Так, поверхностные дефекты, локализованные на расстояниях $|x_0| \leq r_d$ от проекции источника Q'' , электрическое поле которых антиколлинеарно поляризации домена и достаточно высоко по абсолютной величине, затрудняют зарождения домена, так что критический зародыш отталкивается от дефекта. «Позитивный» дефект, электрическое поле которого коллинеарно поляризации домена, действует как центр зародышеобразования сам по себе: если величина поля дефекта превышает критическое значение $E_S^{cr} \sim \left((\psi_S/h_d P_S) + (P_S/\varepsilon_0 \varepsilon_{11}) \right)$, тогда возникает поверхностный домен с длиной $l \cong h_d$, радиусом $r \leq r_d$ и центром в точке x_0 . Позитивный дефект, локализованный на расстоянии $|x_0| \leq r_d$, играет роль катализатора зародышеобразования дефекта. Если электрическое поле дефекта достаточно большое ($E_S > E_S^{cr}$), зародыш критического размера будет находиться вблизи дефекта $y_0 \approx x_{01}$. При повышении напряжения (не только электромагнитного или механического) размеры зародыша дефекта уменьшаются и его положение смещается в сторону источника внешнего физического (электромагнитного и механического) поля. В результате равновесное положение стабильного домена (образования дефекта) приближается к $y_0 = 0$. Без учета пиннинга кристаллической решетки, домен возникает вблизи ближайшего «позитивного» дефекта, который быстро увеличивается в размерах с ростом U , и движется как целое по направлению к источнику. Если доменная стенка пиннингуются решеткой, то домен как целое не движется, а увеличивается с ростом электрического напряжения и может приобрести асимметричную форму.

Результаты исследования влияния параметров дефекта при критическом напряжении (размеров домена и высоты активационного барьера E_a) разделяют состояние сегнетоэлектрика с однородной поляризацией и состояние, активизирующее дефектообразование при повышении температуры T и концентрации среды k_B , где установлены приборы на основе сегнетоэлектрических материалов. Выведены приближенные аналитические зависимости высоты активационного барьера E_a , положение y_0 и размеров зародыша l_S и r_S от электрического напряжения и характеристик дефекта:

$$E_a(U) \approx \frac{2\pi\psi_S^3}{3} \left(\frac{3P_S d \cdot U}{\gamma(\sqrt{d^2 + y_0^2} + d)^2} - \frac{P_S^2}{3\varepsilon_0 \varepsilon_{11}} + \frac{3}{2} P_S E_S^* \exp\left(-\frac{(x_{01} - y_0)^2}{r_d^2}\right) \right)^{-2}, \quad (28)$$

$$y_0(U) \approx \frac{x_{01} E_S \exp(-x_{01}^2/r_d^2)}{E_S \exp(-x_{01}^2/r_d^2) + U r_d^2 (d + h_d) / 2d^3 h_d}, \quad l_S(U) \sim r_S(U) \cong \sqrt{\frac{3E_a(U)}{2\pi\psi_S}}.$$

Амплитуда $E_S^*(h_d) = E_S \exp(-9\varepsilon_0 \psi_S / 8h_d P_S^2)$. Активационные напряжения определяются из равенства высоты барьера (28) определенному уровню, например, $E_a = 2-20 k_B T$. Типичные зависимости высоты активационного барьера от электрического напряжения U , активационной напряженности U_a от расстояния x_{01} к дефекту приведены на рис. 5а-б. Активационное напряжение, соответствующее зарождению домена при отсутствии дефекта или вблизи дефекта при разных направлениях спонтанной поляризации $\pm P_S$, обозначены U_a^0 и U_a^\pm соответственно. Реверсирования поляризации поверхностного домена происходит скачком при напряжении $U_S^+ \sim \gamma d E_S^{cr}$.

Особенности тонкой структуры петель гистерезиса локального пьезоотклика, обусловленные близостью дефектов, рассмотрены в работе [11]. Влияние дефектов обуславливает не монотонность в виде прыжков, максимумов, минимумов пьезооткликов и горизонтальную асимметрию петель гистерезиса по напряжению U , как показано на рис. 5в,д.

В результате рассмотренных исследований поставленной задачи выявлена необходимость учитывать неустойчивость системы, которая приводит к появлению физических свойств, возбуждаемых и гасимых внешними физическими воздействиями, включая турбулентные вихри тепловых и концентрационных пульсаций сред, рассмотренных в работах [6,7]. Вследствие изменений амплитуды колебаний концентрации или температуры рабочей среды прибора на основе сегнетоэлектрика возникают вынужденные колебания в системе и, в результате устанавливается автоколебательный режим. В зависимости же от природы сегнетоэлектрика декремент затухания может либо возрастать с увеличением, амплитуды колебаний, либо уменьшаться, что ближе к рассмотренному нами случаю.

С учетом колебаний температуры и концентрации решена задача предсказания и выявления механических микродефектов в приборах на основе сегнетоэлектрических материалов с локальной поляризацией доменов в связи с чем можно отметить аналогию с выводами, приведенными в работе [1].

Установлено, что комплексное рассмотрение термодинамической теории образования нано и микро доменов в сегнетоэлектрических материалах и аналитической теории их локального пьезоэлектрического отклика на возбуждение внешним электрическим полем открывает возможности самосогласованного количественного анализа экспериментальных данных.

Таким образом, развита термодинамическая теория локального реверсирования поляризации в сегнетоэлектриках вблизи заряженных дефектов. Установлено, что поверхностные дефекты имеют формы

петель локального пьезоэлектрического гистерезиса, как прыжки пьезоотклика и асимметрия коэрцитивных напряжений. Полученные аналитические зависимости энергии активации образования зародыша, его размеров и радиуса устойчивого домена от конфигурации электрических и тепловых полей внутренних дефектов и внешнего нано размерного источника позволяют определить размеры нано доменов, образующихся вблизи дефектов путем деконволюции экспериментальных петель гистерезиса локального пьезоэлектрического отклика.

Разработано использование связанных уравнений для аналитического описания реверсирования поляризации в пространственно неоднородных сегнетоэлектриках-полупроводниках с заряженными дефектами или неизоэлектронными примесями.

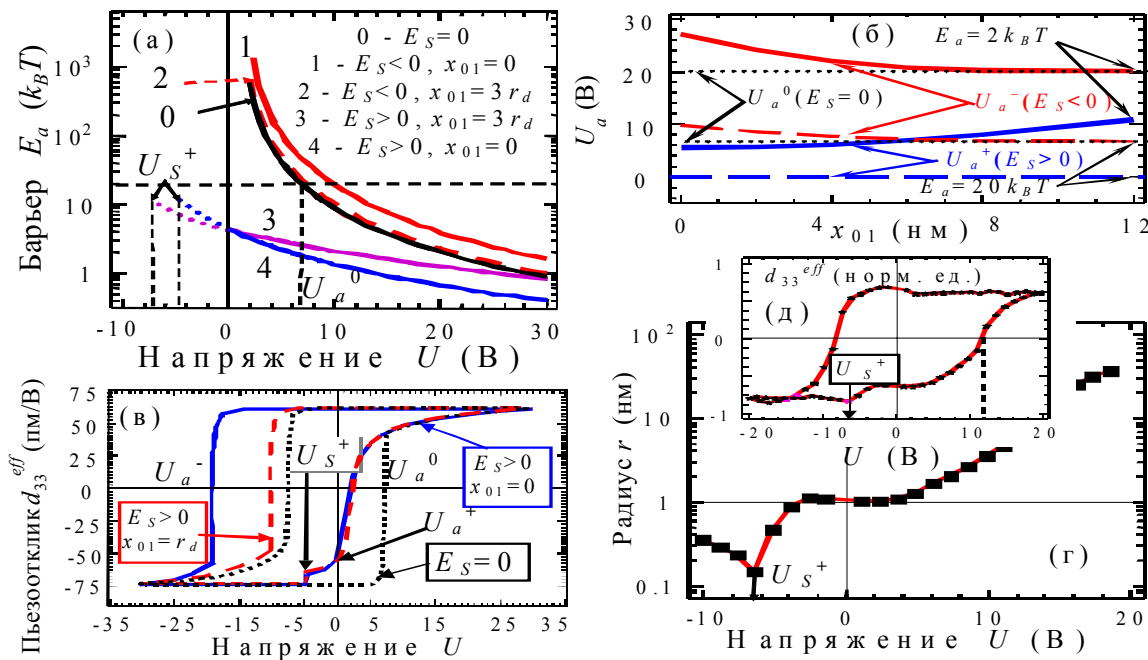


Рис. 5. Особенности тонкой структуры петель гистерезиса локального пьезоотклика, обусловленные близостью дефектов, изменения температуры и концентрации среды в местах расположения приборов на основе сегнетоэлектрических материалов

- (а) – зависимость активационного барьера (в единицах $k_B T$) от приложенного напряжения U для различных значений расстояния x_{01} в дефекте создается гауссовское электрическое поле с радиусом $r_d = 4$ нм, глубиной проникновения $h_d = 0.8$ нм и амплитудой E_S в сегнетоэлектриках PZT-6В, (кривая 0), -10^9 В / м (кривые 1, 2), $+10^9$ В / м (кривые 3, 4).
- (б) – зависимость активационной напряжения U_a от x_{01} для $E_a = 2 k_B T$ и $20 k_B T$.
- (в) – петли гистерезиса пьезоотклика домена, рассчитанные по (5) и (15) с учетом пиннинга. Пунктирная ($E_S = 0$), штрихованных ($x_{01} = r_d, E_S \neq 0$) и сплошная ($x_{01} = 0, E_S \neq 0$); кривые рассчитаны для $E_a = 20 k_B T$.
- (г) – зависимость радиуса домена от напряжения, полученная методом деконволюции по (5) из петли гистерезиса ПСМ отклика;
- (д) – для пленки BiFeO_3 толщиной 200 нм [1].

Показано, что сочетание термодинамической теории образования нанодоменов – предвестников дефектов в сегнетоэлектрических материалах и аналитической теории их локального пьезоэлектрического отклика на возбуждение внешним электрическим полем открывает возможности прогнозируемого самосогласованного количественного анализа экспериментальных данных.

Результаты численного моделирования и аналитические выражения для зависимости пьезоотклика и размеров доменов от внешнего электрического поля и параметров сегнетоэлектрического материала хорошо согласуются как с экспериментальными зависимостями для тонких пленок и монокристаллов типичных сегнетоэлектриков, так и с многочисленными результатами, полученными независимо методом моделирования фазовых полей другими авторами, обеспечивает достоверность полученных результатов.

Полученные результаты открывают возможности моделирования петель гистерезиса локального пьезоэлектрического отклика и самосогласованного количественного анализа экспериментальных данных пьезоэлектрической силовой микроскопии, петель сегнетоэлектрического, диэлектрического и пьезоэлектрического гистерезиса в полярно-активных кристаллических и керамических материалах, что имеет практическое значение для миниатюризации приборов нанoeлектроники на основе сегнетоэлектрических материалов.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. Morozovska A.N., Svechnikov S.V., Eliseev E.A., Rodriguez B.J., Jesse S., Kalinin S.V. Local Polarization Switching in the Presence of Surface Charged Defects: Microscopic Mechanisms and Piezoresponse Force Spectroscopy Observations // *Phys. Rev. B.* – 2008. – Vol. 78. – No. 5. – P.054101-1-17.
2. Kalinin S.V., Jesse S., Rodriguez B.J., Chu Y.H., Ramesh R., Eliseev E.A., Morozovska A.N. Probing the role of single defects on thermodynamics of electric-field induced phase transitions // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – No. 15. – P.155703-1-4.
3. Jesse S., Rodriguez B.J., Choudhury S., Baddorf A.P., Vrejoiu I., Hesse D., Alexe M., Eliseev E.A., Morozovska A.N., Zhang J., Chen L.-Q., Kalinin S.V. Direct Imaging of the Spatial and Energy Distribution of Nucleation Centers in Ferroelectric Materials // *Nature Materials.* – 2008. – Vol. 7. – No. 3. – P. 209-215.
4. Bogorosh A.T., Belov N.V., Fedotkin I.M., Gulyj I.S., Sandomirskij P.A., Simonov M.A. Upravljaemyj sintez igol'chatyh kristallov // *DAN SSSR.* – 1976. – T.224. – No. 3. – S. 928-931.
5. Bogorosh A.T. The Effect of Elastik Vibrations on Monodispersity and Kinetics Crystallization // *The Allerton Press Ins.: J.Program*, 1983, 150, Ins., 150; Fifth Avenue, N.Y., 10011, P.49-52.
6. Bogorosh A.T. Vozmozhnosti upravlenija svojstvami kristallicheskih otlozhenij i ih prognozirovanie. - K.: Vishha shkola, 1987. - 247s.
7. Bogorosh A.T. Formirovanie pripoverhnostnogo sloja rastushhego monokristalla pri ionnoj implantacii primesej // *DNANU.* – 1999. – No.2. – C.80-91.
8. Bogorosh A.T. Kristallizacionnye volny pri zarozhdenii i roste monokristallov // *Dopovidi NANU.* – 1999. – No.12. – S.82-90.
9. Bogorosh O.T. Fyzyko-himichna informatyka: narodzhennja novogo naukovogo naprjamu // *Visnyk NAN Ukrainy.* – 1999. – No.10. – S.15-19.
10. Bogorosh A.T. Vlijanie uprugih kolebanij na monodispersnost' i kinetiku kristallizacii $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CaCO_3$ -A, $CaCO_3$ -K // *UHZh.* – 1981. – T.47. – No.4. – S.384-388.
11. Bogorosh A., Voronov S., Višniakov N., Novickij J. Diagnostics of mechanical defects in navigation electronic devices // *Materials science.* – 2006. – Vol.12. – No.4. – P.30-39.