

КИНЕТИКА ОДНОРОДНОГО И НЕОДНОРОДНОГО УПОРЯДОЧЕНИЙ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

Э.П.Фельдман, Л.И.Стефанович

Физико-технический институт НАН Украины

340114 Донецк, Украина

Поступила в редакцию 5 мая 1996 г.

На основе модели Гинзбурга–Ландау с использованием статистического подхода исследована кинетика фазового перехода второго рода типа порядок–беспорядок в системах с двумя эквивалентными состояниями равновесия. Показано, что в зависимости от начальных условий могут реализоваться как однородное, так и неоднородное упорядочения.

PACS: 64.60.-i

1. Рассмотрим систему, которая может претерпевать фазовый переход второго рода при некоторой критической температуре T_c . Речь может идти об упорядочивающемся сплаве, о сегнетоэлектрике и т.п. Если такую систему достаточно быстро охладить от температуры, большей T_c , до температуры, меньшей T_c , то в изотермических условиях система будет эволюционировать от неупорядоченного к упорядоченному состоянию. При этом упорядоченное состояние, как правило, не может быть охарактеризовано однозначно – это может быть как однородное упорядочение, когда параметр порядка η одинаков вдоль всей системы (монокристалла или кристаллита, если речь идет о поликристаллическом образце), так и неоднородное упорядочение, когда система распадается на домены, в каждом из которых η принимает то или иное значение из совокупности эквивалентных значений. Для простоты мы будем рассматривать системы, характеризуемые одним скалярным параметром порядка с двумя эквивалентными состояниями равновесия при $T < T_c$, отличающимися знаком параметра порядка. Каноническим примером подобной системы является упорядочивающийся сплав стехиометрического состава β -латунь, кристаллизующийся в ОЦК-решетку. Эквивалентным состояниям равновесия соответствует замещение атомами меди позиций в одной или другой из двух эквивалентных подрешеток ОЦК-решетки.

Мы хотим выяснить, по какому пути будет развиваться упорядочение первоначально неупорядоченной системы. Будет ли происходить однородное упорядочение или система распадется на домены, разделенные так называемыми антифазными границами? В работе Лифшица [1] было высказано утверждение, что сначала в системе будут формироваться "переплетающиеся" области антифазных доменов, затем будет происходить увеличение размеров этих областей и, наконец, на заключительном этапе, когда размеры доменов станут порядка размеров системы, сформируется (за счет коалесценции) однодоменное состояние.

Наше предположение, подтвержденное изложенным далее расчетом, показывает, что важную роль в реализации того или иного типа эволюции параметра порядка играет начальное состояние системы. Следует также подчеркнуть, что начальное состояние по необходимости задается статистически. Дело не только (и даже не столько) в наличии тепловых флуктуаций параметра порядка,

но также и в том, что в процессе охлаждения непременно сформируются зафиксированные в пространстве случайные неоднородности параметра порядка. Разумеется, пространственный масштаб этих неоднородностей предполагается много большим параметра решетки. Эволюция этих неоднородностей, как будет показано ниже, будет идти по одному из двух основных путей в зависимости от начальных условий – либо по пути формирования однодоменного состояния, либо по пути образования доменной структуры с последующим увеличением пространственного масштаба (огрублением) этой структуры.

2. Неравновесный термодинамический потенциал запишем, как это принято, в форме функционала Гинзбурга–Ландау (с учетом вырождения по знаку параметра порядка):

$$\phi(\eta) = \int \varphi(\eta) dV = \int [\varphi_0 + \frac{1}{2}A\eta^2 + \frac{1}{4}B\eta^4 + \frac{1}{2}\delta(\nabla\eta)^2] dV. \quad (1)$$

Динамику системы будем описывать при помощи уравнения Ландау–Халатникова для несохраняющегося параметра порядка:

$$\frac{\partial\eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta\Phi\{\eta(\mathbf{r}, t)\}}{\delta\eta(\mathbf{r}, t)}, \quad (2)$$

где в правой части стоит функциональная производная по параметру порядка от функционала (1), умноженная на кинетический коэффициент γ .

Учтем следующее: во-первых, коэффициент A пропорционален $T_c - T$; во-вторых, характерный масштаб энергий в этой задаче можно считать равным T_c ; в-третьих, коэффициент δ пропорционален $T_c r_0^2$, где r_0 – радиус взаимодействия, величина порядка межатомного расстояния; в-четвертых, кинетический коэффициент γ можно представить в виде $(t_\tau T_c)^{-1}$, где t_τ можно считать временем элементарного акта перестройки системы (например, сдвига атома или обмена местами соседних атомов); в-пятых, зависимость B от T можно пренебречь и считать коэффициент B константой.

Если теперь измерять длины в единицах r_0 , а время – в единицах t_τ , то уравнение (2) запишется в следующем виде:

$$\partial\eta/\partial t = \Delta\eta + \alpha\eta - \eta^3. \quad (3)$$

Здесь Δ – оператор Лапласа, $\alpha \equiv (T_c - T)/T_c$. Заметим сразу же, что в простейшем случае, когда параметр η однороден, не зависит от времени и $\alpha > 0$, имеются два эквивалентных устойчивых решения уравнения (3):

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \eta_c = \pm\sqrt{\alpha}. \quad (4)$$

Уравнение (3) было записано, применительно к описанию кинетики процесса упорядочения сплавов, Каном и Алленом [2] (см. также [3]). Начальное условие к этому уравнению состоит в задании функции $\eta(\mathbf{r}, t)$, при $t = 0$. Поскольку эта начальная функция случайна, то и при $t \neq 0$ параметр порядка является случайной функцией координат. Поэтому речь будет идти о нахождении основных физически значимых характеристик этой функции. Таковыми являются среднее значение параметра порядка $\langle\eta(\mathbf{r}, t)\rangle = \bar{\eta}(t)$ и корреляционная функция

$$\langle[\eta(\mathbf{r}, t) - \bar{\eta}][\eta(\mathbf{r}', t) - \bar{\eta}]\rangle \equiv \langle\xi(\mathbf{r}, t)\xi(\mathbf{r}', t)\rangle \equiv K(\mathbf{s}, t), \quad (5)$$

где $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, то есть мы сделали стандартное предположение о статистической однородности поля параметра порядка.

Уравнения для $\bar{\eta}(t)$ и $K(s, t)$ выводятся из базового уравнения (3) как путем усреднения самого уравнения, так и усреднения после домножения обеих его частей на $\eta(\mathbf{r}', t)$.

Чтобы получить замкнутую, то есть не содержащую моментов более высоких порядков, систему уравнений для $\bar{\eta}(t)$ и $K(s, t)$, положим, что

$$\langle \xi^2(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle = 0 \quad (6)$$

для всех \mathbf{r} и \mathbf{r}' и что коррелятор четвертого порядка $\langle \xi^3(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle$ распадается на произведение моментов второго порядка по следующей формуле:

$$\langle \xi^3(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle = \langle \xi^2 \rangle \langle \xi(\mathbf{r})\xi(\mathbf{r}') \rangle \equiv K(0, t)K(s, t). \quad (7)$$

Как следствие уравнения (3) и предположений (6) и (7), получим:

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{1}{2}[\alpha\bar{\eta} - 3K(0, t)\bar{\eta} - \bar{\eta}^3], \quad (8)$$

$$\frac{\partial K(s, t)}{\partial t} = \Delta K(s, t) + [\alpha - K(0, t) - 3\bar{\eta}^2]K(s, t).$$

Введем фурье-трансформанту $\tilde{K}(\mathbf{q}, t)$ корреляционной функции $K(s, t)$. Это позволяет получить после простых преобразований уравнение для дисперсии $K(0, t)$ центрированного параметра порядка ξ :

$$\frac{dK(0, t)}{dt} = \left[\frac{\dot{k}(t)}{k(t)} + \alpha - K(0, t) - 3\eta^2(t) \right] K(0, t), \quad (9)$$

где функция $k(t)$ определяется фурье-трансформантой известной корреляционной функции:

$$k(t) = \int \tilde{K}(\mathbf{q}, 0) \exp(-q^2 t) d\mathbf{q}. \quad (10)$$

Если воспользоваться естественным определением корреляционного радиуса, то можно получить соотношение

$$\frac{1}{r_k^2(t)} \equiv \frac{\int q^2 \tilde{K}(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}}{\int \tilde{K}(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}} = -\frac{\dot{k}(t)}{k(t)}. \quad (11)$$

Асимптотический анализ (10) для "разумных" функций $\tilde{K}(\mathbf{q}, 0)$ позволяет получить хорошо работающую интерполяционную формулу:

$$\frac{\dot{k}(t)}{k(t)} \approx - \left(\frac{2}{3}t + r_k^2(0) \right)^{-1}, \quad (12)$$

так что

$$r_k(t) = \sqrt{r_k^2(0) + \frac{2}{3}t}. \quad (13)$$

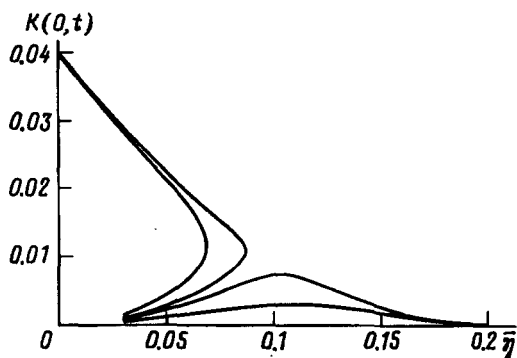
Последняя формула подтверждает известный вывод [1] о том, что размеры доменов растут по диффузионному закону пропорционально \sqrt{t} (если, конечно, $t \gg r_k^2(0)$).

Теперь мы подошли к рассмотрению системы уравнений для $\bar{\eta}$ и $K(0, t)$, которая состоит из уравнения системы (8) и уравнения (9) (учтем также (12)):

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{1}{2}\bar{\eta}[\alpha - 3K(0, t) - \bar{\eta}^2], \quad (14)$$

$$\frac{dK(0, t)}{dt} = K(0, t) \left[\left(\frac{2}{3}t + r_k^2(0) \right)^{-1} + \alpha - K(0, t) - 3\bar{\eta}^2 \right].$$

3. Основной интерес представляет исследование системы (14) вблизи критической точки, когда $\alpha = (T_c - T)/T_c \ll 1$ и начальный корреляционный радиус не слишком велик, так что $r_k^2(0) \ll (1/\alpha) \ll d^2$, где d – размер кристаллита (напомним, что мы измеряем время в единицах t_r , а расстояния – в единицах r_0 – радиуса межатомного взаимодействия). Тогда, асимптотически, на временах $t > 1/\alpha$ можно считать (14) системой уравнений с постоянными коэффициентами. Такие системы качественно анализируются в [4] методом построения фазового портрета (в данном случае, в переменных $\bar{\eta}$, $K(0, t)$) (см. рисунок). При $\alpha < 0$, то есть при температуре выше критической, имеется лишь одна особая точка с координатами $\bar{\eta} = 0$, $K(0, t) = 0$, являющаяся устойчивым узлом. Это означает, как и должно быть, что независимо от начальных условий система переходит к неупорядоченному однородному состоянию. При $\alpha > 0$, то есть ниже критической точки в первом квадранте диаграммы (второй достраивается по симметрии) имеются четыре особые точки системы (14).



Первая из них ($\bar{\eta} = 0$, $K(0, t) = 0$), соответствующая однородному неупорядоченному состоянию, является неустойчивым узлом.

Вторая ($\bar{\eta} = \eta_e = \sqrt{\alpha}$, $K(0, t) = 0$) соответствует однородному упорядоченному состоянию и является устойчивым узлом.

Третья точка ($\bar{\eta} = 0$, $K(0, t) = \alpha$) соответствует неоднородному упорядоченному состоянию и также является устойчивым узлом. Эта точка соответствует возможности реализации устойчивой доменной структуры. Тот факт, что в этом состоянии $\bar{\eta} = 0$, означает равновероятность существования доменов разных знаков. Поскольку дисперсия параметра порядка равна $\alpha = \eta_e^2$, то объем переходных областей (антифазных границ) пренебрежимо мал в сравнении с суммарным объемом доменов, внутри каждого из которых параметр порядка равен $+\eta_e$ или $-\eta_e$.

Наконец, имеется четвертая, седловая точка с координатами $\bar{\eta} = \sqrt{\alpha}/2$; $K(0, t) = \alpha/4$. Сепаратриса, выходящая из начала координат и проходящая через эту седловую точку, разделяет фазовую диаграмму на две части. Левая верхняя часть является "областью притяжения" полидоменного состояния, нижняя правая – однородного однодоменного состояния.

Если в начальном состоянии среднее значение параметра порядка было отлично от нуля и превышало среднюю величину неоднородностей, то система перейдет в однодоменное состояние. Знак параметра порядка в состоянии равновесия будет совпадать со знаком $\bar{\eta}$ в начальном состоянии. Отклонение

системы в ту или иную сторону по знаку параметра порядка в начальном состоянии может быть вызвано разнообразными причинами как случайного, так и регулярного характера. Так, это может быть воздействие поля, сопряженного параметру порядка, наличие определенных температурных градиентов, влияние границ зерен, дефектов упаковки и т.п.

Если же в начальном состоянии неоднородности достаточно развиты, а среднее значение параметра порядка равно нулю или мало, то в системе за время $t \sim \alpha^{-1}$ сформируется доменная структура. Характерный размер доменов, так же как и характерный размер переходного слоя между ними, станет к этому времени $\sim \alpha^{-1/2}$, причем домены разных знаков будут занимать равновеликие объемы. Затем размеры доменов начинают расти по диффузионному закону $\sim \sqrt{t}$, в то время как толщины антифазных границ остаются неизменными на уровне $\alpha^{-1/2}$. Ко времени $t \sim d^2$ процесс формирования доменной структуры заканчивается.

Тот факт, что в действительности в системе (14) имеется явная зависимость от времени одного из коэффициентов, не меняет результатов качественного анализа асимптотического поведения этой системы. Меняются лишь количественные оценки времени релаксации и характерных пространственных масштабов. В частности, при достаточно малом α и близком к единице $r_k(0)$ возможен немонотонный ход процесса упорядочения, когда вначале $K(0, t)$ убывает, то есть идет разупорядочение, и лишь затем идет нормальное формирование и рост доменов.

На рисунке приведены результаты численного интегрирования системы (14) для $\alpha = 0.04$, $r_k(0) = 100$ при различных начальных условиях $\bar{\eta} = 0.03$; $K(0, 0) = \{0.0004; 0.0008; 0.001; 0.0014\}$. Ясно видно, что имеется две группы фазовых траекторий, соответствующих однородному и неоднородному упорядочениям. Если считать, что время элементарного акта перестройки $t_r = t_0 \exp(U/T)$, то характерное время формирования доменной структуры

$$t = t_r \alpha^{-1} = t_0 [T_c / (T_c - T)] \exp(U/T) \quad (15)$$

является немонотонной функцией температуры (этот факт обсуждается, например, в [5]). Если к тому же считать, что температура много меньше высоты потенциального барьера U , то по положению T_m температурного минимума времени релаксации можно оценить U из формулы

$$U \approx \frac{T_c^2}{T_c - T_m}. \quad (16)$$

Величина T_m была определена экспериментально для ряда сплавов (см., например, [6]).

-
1. И.М.Лифшиц, ЖЭТФ **42**, 1354 (1962).
 2. S.M.Allen and J.W.Cahn, *Acta Metall.* **27**, 1085 (1979).
 3. Б.Ф.Струков, А.П.Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, М.: Наука, 1995.
 4. А.А.Андронов, Е.А.Леонтович, И.И.Гордон и др., *Качественная теория динамических систем второго порядка*, М.: Физматгиз, 1966.
 5. N.W.Lord, *Journ. Chem. Phys.* **21**, 692 (1953).
 6. М.А.Кривоглаз, А.А.Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, М.: Физматгиз, 1958.