

О.Т. Богорощ

Національний технічний Університет України
„Київський політехнічний інститут”

А. Бубулис

Каунаський технологічний університет

В.З. Маїк

Українська академія друкарства

В. Шкилев

Кишинівський національний університет

ВЕРТИКАЛЬНИЙ П'ЄЗОВІДГУК В ОКОЛИЦІ ЦИЛІНДРИЧНОГО ДОМЕНА ТА КІНЕТИКА ЇХ УТВОРЕННЯ

У статті наведено дослідження з розробки нових методик системного аналізу та моделювання умов для виявлення заздалегідь появи локальних дефектів і нанотріщин в гетеро- та наноструктурних елементах приладів

The article contains the research of new methods development of system analysis and simulation of conditions to reveal the appearance of local defects and nano-cracks in hetero-and nano-structured device elements in advance.

Незважаючи на безліч існуючих приладів взагалі і навігаційних – зокрема, теорія, що пояснює ці явища, за допомогою якої можливо діагностувати або достроково прогнозувати вихід з ладу приладу відсутня. Тому виникає необхідність проведення фундаментальних досліджень у цьому напрямку для розробки нових методик системного аналізу та моделювання умов для виявлення заздалегідь появи локальних дефектів і нанотріщин в гетеро-та наноструктурних елементах приладів.

Під час діагностування безпосередньо сенсорів, піро- та п'єзо електричних датчиків, які звичайно використовують для діагностування дефектоутворення в макро-і мікрооб'єктах прецизійного обладнання (тензометри, радіотехнічні плати, навігаційні, поліграфічні прилади тощо) від механічних зовнішніх дій (особливо вібрації). Такі датчики виготовляють частіше з сегнетоматеріалів у вигляді гетеро структурних плівок. Звичайно іспити таких плівок проводять за допомогою скануючої зондовій мікроскопії, де виникають локальні п'єзовідгуки циліндричного домена від напруги прикладеної до голки зонда сканую чого п'єзоелектричного силового мікроскопа (СПСМ). Результати досліджень свідчать про істотний вплив розмірних та поверхневих ефектів, заряджених дефектів та неоднорідних механічних напружень на локальний п'єзоелектричний відгук на процеси реверсування поляризації сегнето-електриків. Незважаючи на велику кількість та різноманітність експериментального матеріалу, чітке розуміння фізичних механізмів формування локального п'єзоелектричного відгуку мікро- і нанодоменних структур, процесів зародження та зростання штучних доменів під дією неоднорідного електричного поля, і тим більше, кількісний системний опис цієї області явищ, відсутні.

Аналітичний вираз для вертикального п'єзовідгуку структури, що складається з двох 180° -доменів (рис. 1, а), для сегнетоелектриків із слабкою діелектричною анізотропією $\gamma \approx 1$, в роботі [1] надано у вигляді:

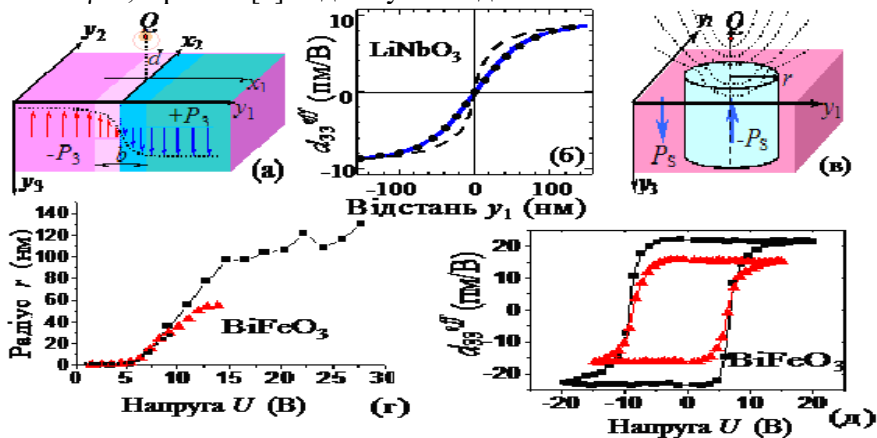


Рис. 1. (а) Геометрія розрахунку локального п'єзовідгуку 180° -доменної стінки. (б) Залежність локального п'єзовідгуку від відстані y до доменної стінки в LiNbO_3 . Точки – дані СПСМ [2]; суцільні і штриховані криві – теоретичний розрахунок для розмитої ($b = 20$ нм) і різкої ($b = 0$) доменної стінки при $d = 41$ нм. (в) Геометрія розрахунку п'єзовідгуку циліндричного домена. (г) Залежність радіусу домена від напруги, прикладеної до голки зонда ПСМ, одержана методом деконволюції петель гістерезису (д) для плівки BiFeO_3 [3].

$$d_{33}^{\text{eff}}(y) = \left(\begin{array}{l} -\left(\left(\frac{1}{4} + \nu \right) d_{31} + \frac{3}{4} d_{33} + \frac{d_{15}}{4} \right) \frac{|y+b| - |y-b|}{2b} \\ -\frac{d_{15}}{4} \frac{3d}{8b} \ln \left(\frac{4|y-b| + 3d}{4|y+b| + 3d} \right) - \\ \left(\left(\frac{1}{4} + \nu \right) d_{31} + \frac{3}{4} d_{33} \right) \frac{d}{8b} \ln \left(\frac{4|y-b| + d}{4|y+b| + d} \right) \end{array} \right) \Bigg|_{b=0} \left(\begin{array}{l} \frac{3}{4} \left(d_{33} + \left(\frac{1}{3} + \frac{4}{3} \nu \right) d_{31} \right) \frac{-y}{|y| + d/4} \\ + \frac{d_{15}}{4} \frac{-y}{|y| + 3d/4} \end{array} \right) \quad 1)$$

Тут d – відстань між ефективним точковим зарядом Q , що моделює джерело, та поверхнею сегнетоелектрика, ν – коефіцієнт Пуассона, b – власна ширина доменної стінки (див. рис. 1, а).

В той же час чисельні розрахунки показують, що вираз (1) справедливий з точністю 5–10% лише для довільного гладкого профілю поляризації 180° -доменної стінки, лінійного поблизу стінки. Це означає неможливість реєстрації локального п'єзовідгуку доменів з поперечним розміром набагато меншим за характерний розмір d .

Тому задача була у можливості відкрити експериментальним шляхом щодо виявлення нових доменів на стадії їх зародження.

Новизна у вирішенні поставленої задачі було використання метода Штурма-Ліувілля [4].

Розглянемо просторовий розподіл температури T і концентрації доменів C уздовж поверхні, що зростають зі швидкістю

$$u = D(C_1 - C_0)/x, \quad (2)$$

де C_1 , C_0 – концентрація пересиченого і насиченого доменами поверхні кристала; x – шлях дифузії; D – коефіцієнт дифузії, визначуваний по формулі Ейнштейна:

$$D = kT/\eta, \quad (3)$$

де η, k - в'язкість середовища константа швидкості реакції.

Хай середовище має температуру

$$T_0 = LC_0/pc, \quad (4)$$

(де L – тепловий ефект реакції; p, c – густина і теплоємність середовища), а грань кристала під час екзотермічної реакції зростання має більш високу температуру T_1 .

Якщо ефективна константа швидкості реакції u не залежить від температури, то зменшення концентрації можна записати у вигляді

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

де E – енергія активації; R – газова постійна; $-\sum C_i$ – сума концентрацій всіх N речовин, що беруть участь в реакції.

Проте оскільки реакція екзотермічна і теплота виділяється в процесі приєднання молекул, то температура підвищуватиметься пропорційно швидкості падіння концентрації:

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

Тому температура підвищується пропорційно кількості створених доменів

$$T = T_0 + L(C_1 - C_0)/pc, \quad (7)$$

тобто набуває вигляд кривих 1-5 на рис. 2.

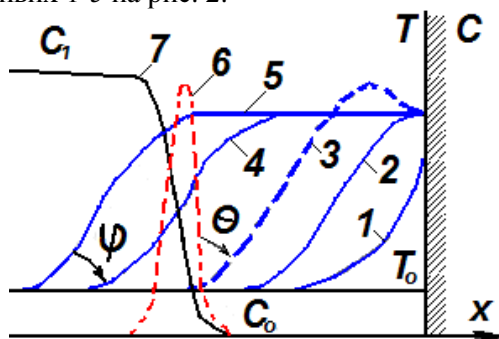


Рис. 2. Приповерховий розподіл температури (1-5), швидкості реакції (6) і концентрації (7) доменів в ході екзотермічної реакції.

При цьому величина, пропорційна швидкості реакції $|dC/dt|$ (крива 6), має різкий максимум; спочатку швидкість реакції мала, оскільки температура незначна, а в кінці реакції, за законом Фіка-Нернста, вона прагне нуля унаслідок падіння концентрації (крива 7).

Таким чином, якщо температура стінки домена T_1 рівна T_0 по рівнянню (4), то вона рівна температурі, до якої середовище нагрілося б і сама, якби в ній йшла екзотермічна реакція створення домена. Тому на початку зростання умов початку створення домену, його стінка починає нагріватися і нагріває прилеглий шар матеріалу. Зона підігріву з часом росте (криві 1 і 2). В нагрітому шарі починається реакція, при якій виділяється додаткова теплота, унаслідок чого температура може подекуди навіть перевищити адіабатичну температуру T_1 (крива 3). Цей стрибок температури (нестійкість системи) може виникнути, якщо шар речовини перед реакцією „запася” теплотою від стінки домена, що.

З часом нагріватимуться шари речовини, що знаходяться на достатній відстані від стінки домену, що росте. Проте підвищення їх температури пов'язано не з потоком теплоти від реакції, що відбувається на поверхні, а з теплою, що поступає з сусідніх шарів, де реакція приєднання молекул вже відбулася. Розподіл температури в просторі в подальші моменти часу можна зобразити кривими 4 і 5.

Форми кривих 1–5 співпадають, тобто спостерігаються хвильові процеси. Хвиля виникає у стінки домена, що росте, і рухається в шар речовини від фронту фазового переходу, при цьому концентрація речовини в хвилі (крива 7) і швидкість хімічної реакції (штрихова крива 6') різко падають безпосередньо у стінки. Теплота шарів, що прореагували, проникає в холодні області і приводить до виникнення власне хімічної реакції. При цьому кожний мікро- і нанооб'єм шару спочатку забирає енергію від сусідніх, мікро- і наношарів, а потім віддає таку ж кількість теплоти більш холодному мікро- та наношару. Таким чином, хвиля створення доменів, зародившись у стінки, що межує з дефектами, рухається самостійно в об'єм речовини, виділяючи $LC_0/\rho c$ енергії. Отже температура в хвилі рівна T_1 .

Виберемо систему координат, пов'язану з фронтом такої хвилі. Тоді з одного боку у фронт поступатиме холодний мікро шар з швидкістю u , з другого боку – виходити нагрітий продукт реакції. Якщо густину їх прийняти рівними, то фронт хвилі рухатиметься також з швидкістю u і різниця потоків речовини в двох сусідніх перетинах $x + dx$ і x можна описати кінетичним рівнянням

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

Ліва частина рівняння (8) виражає кількість речовини, що прореагувала в одиницю часу в даному шарі. Припускаючи C функцією періоду 2π по θ запишемо її значення у вигляді

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

що відповідає опису концентрації по перетину струменя в турбулентному вихорі. Тут (-1) – втрата тепла (охолодження), $(+1)$ – зростання, f_m – цілі раціональні функції своїх аргументів, достатньо гладкі, тобто безперервно диференційовані по x на інтервалі $(0, L)$.

В математичній постановці задачі відшукування невідомої функції u (що відповідає $\frac{dC}{dt}$) полягає в рішенні квазілінійної краєвої задачі для рівняння

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

типу резонансного випадку при $\Theta \neq 0$ з лінійними однорідними краєвими умовами

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

Припустимо, що має місце резонансне співвідношення з урахуванням атомної шорсткості у вигляді

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

де b, p, λ_n – коефіцієнти квантово-механічної делокалізації крапкових дефектів поверхні квантової речовини, пропорційності і теплопровідності середовища; γ, e, σ – коефіцієнт кінематичної в'язкості, параметри амплітуди хвилі і розладу частоти) і що немає рівноваги в системі, тобто

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

При $e=0$ краєва задача (10) – (11) має двопараметричне сімейство кривих (рішень):

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

де $\Omega_n = b\lambda_n$; $x_n(x)$ – власні функції краєвої задачі Штурма-Ліувілля

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

відповідних власному значенню λ_n причому функції $x_n(x)$ попарно ортогональні на інтервалі $(0, L)$; a_n, ψ_n – постійні.

Застосовуючи асимптотичний метод малого параметра, рішення квазілінійної краєвої задачі (10)-(11) шукатимемо у вигляді розкладання

$$u(x,t) = aX_n(x) \cos \varphi + eu_1(x, a, \varphi, \Theta) + e^2 u_2(x, a, \varphi, \Theta) + \dots, \quad (16)$$

де $\varphi = \rho q^{-1} \Theta + \psi$; n – номер кривої на рис. 2; $u_j - 2\pi$ – періодичні функції швидкості по φ і Θ .

Величини a, ψ визначаються з системи рівнянь

$$\begin{aligned} da/dt &= eA_1(a, \psi) + e^2 A_2(a, \psi) + \dots, \\ d\psi/dt &= eB_1(a, \psi) + e^2 B_2(a, \psi) + \dots \end{aligned} \quad (17)$$

Враховуючи (11) і (17) підставимо (16) в (10) і прирівняємо коефіцієнти при однакових ступенях e . При цьому отримаємо крайову задачу для невідомої функції i , придатної для опису атомної шорсткості грані, що росте, з урахуванням хвильових процесів і резонансних сплесків $|dC/dt|$ (нестійкості системи), у вигляді

$$\begin{aligned} &[\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)]^3 u_1 + a[\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)]^2 u_1 - b^2(\partial/\partial x)[\Omega_n(\partial/\partial\varphi) + \gamma(\partial/\partial\Theta)] u_1 - \\ &\quad \gamma(\partial/\partial\Theta) u_1 - \\ &- ab^2(\partial^2 u_1/\partial x^2) = C_0(x, a, \varphi, \Theta) + 2(\Omega_n A_1 + ab B_1) \Omega_n X_n(x) \cos \varphi + 2(a A_1 - \Omega_n a B_1) \Omega_n X_n \sin \varphi \end{aligned} \quad (18)$$

з краєвими умовами

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

де $C_0(x, a, \varphi, \Theta) = C(\Theta, x, a, X_n \cos \varphi_1 - \Omega_n a X_n \sin \varphi_1 \dots)$.

Наближені рішення задачі (18) – (19) знаходимо у вигляді

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

де $\varphi = \rho q^{-1} \Theta + \psi$;

$u_1 = 0,025$

$$\sum_{j=1}^N \sum_{m,s=-1}^I \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_0 X_j(x) \exp[-i(m\varphi + s\theta)] dx d\varphi d\theta \exp[i(m\varphi + s\theta)] X_j(x)}{D_j \{i(m\Omega_n + s\gamma)\} \int_0^L X_j^2(x) dx}; \quad (21)$$

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

Величини a і ψ визначаються за системою рівнянь

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

де $A_1(a, \psi) = K \sum_r \exp(irq\psi) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_0 X_n(x) (\Omega_n \cos \varphi + a \sin \varphi) [-irq\psi] d\varphi d\theta dx$;

$$B_l(a, \psi) = K \sum_r \exp(irq\psi) \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} \int_0^L C_0 X_n(x) (a \cos\varphi - \Omega_n \sin\varphi) \exp[-irq\psi] d\varphi d\Theta dx;$$

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

Якщо подовжнє коливання грані кристала з урахуванням фізико-хімічних властивостей середовища представити у вигляді співвідношення (20) і допустити, що має місце співвідношення (12), то асимптотичне рішення можна отримати у вигляді

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

Тут a і ψ визначаються з системи рівнянь

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

де $t_1 = \Omega_1 t$; $\beta^* = e\beta \lambda_1^2 / 2 \Omega_1 (a^2 + \Omega_1^2)$; $E^* = eEc^* h_1 / 2\Omega_1^2$; $\eta^* = \gamma\Omega_1$; $h_1 = h\Phi$;
 $b^* = 3e(1+Q) b_1^2 \lambda_1^4 / 32 \Omega_1^2$; $Q = -4 \lambda_1^2 h_1 / \{ (h_1^2 + \lambda_1^2) [(h_1^2 + \lambda_1^2)L + h_1] \}$;
 $c^* = 2(1 - \cos \lambda_1 L) (h_1^2 + \lambda_1^2) / \lambda_1 [L(h_1^2 + \lambda_1^2) + h_1]$,

h – постійна Планка (квант дії), рівна $6,625 \cdot 10^{-34}$ Дж.с; h_1 – відстань між «нульовими поверхневими дефектами» на поверхні квантового кристала, залежне від чинника нестійкості Φ :

$$\Phi = 1 + \eta \sum_{j=1}^z \frac{u(y, \tau)}{u(x, y)} - u(y) + C(y). \quad (25)$$

При цьому частота хвильових коливань η пов'язана з амплітудою a залежністю

$$\eta = 1 + \Omega_1 \beta^* - b^* a^2 \pm E^* [a^2 - (\beta^* a E^*)^2]^{1/2}. \quad (26)$$

Залежність (26) указує на зміни швидкості реакції $|dC/dt|$ з урахуванням хвиль кристалізацій на квантово-шорстких поверхнях, викликаних Φ , сумірним із значенням потоку енергії з одиницею вимірювання *Джоуль · секунда* в протилежність безрозмірній величині Φ .

Чисельне рішення (26) з урахуванням параметрів, приведених в (9) – (25), у тому числі: f_m – об'ємної густини енергії фізичної дії в середовищі, рівної різниці між об'ємною густиною енергії середовища в збуреному і необуреному стані, описуваної цілими раціональними функціями своїх аргументів, достатньо гладких на інтервалі $(0, L)$; b – коефіцієнта пропорційності кінетичної і потенційної енергії середовища, що деформується, від Φ ; i – коефіцієнта конверсії, рівного відношенню вірогідності дії Φ при випуску і поглинанні кванта енергії новою хвилею за проміжок часу τ ; l – довжини фронту хвилі реакції; $p = l/N_A$; де N_A – число Авогадро; q – величини тангенціального зсуву гребеня хвилі від осі резонансної кривої, характерної для речовини з валентністю m ; r – масової кількості домішкових кластерів при пересыщенні S і різних числах Шервуда Sh ; a – коефіцієнта квантово-механічної делокалізації точкових дефектів; e – параметров амплітуди; Θ – кута розузгодження швидкості реакції і падіння концентрації; Ω – перебудови параметра атомної шорсткості квантової речовини (кристала); σ – параметра розладу частоти від Φ ; $\bar{\varphi}$ і φ – миттєвого і стійкого значень кутів атаки фронту теплової хвилі, а також кута нахилу турбулентного вихору до подовжньої осі хвилі ψ .

Так, при $E^* = 0,1$; $b^* \sim I = 0,5$; $a = \Omega = 1$ і квантомеханічному перемішуванні (дія пульсації, підвищення швидкості зростання температури, вібрація, удар, кавітація тощо), $\beta^* = 0,15$ резонансна крива має явно виражений максимум, що відхилює у бік C_1 (рис. 3, крива 2).

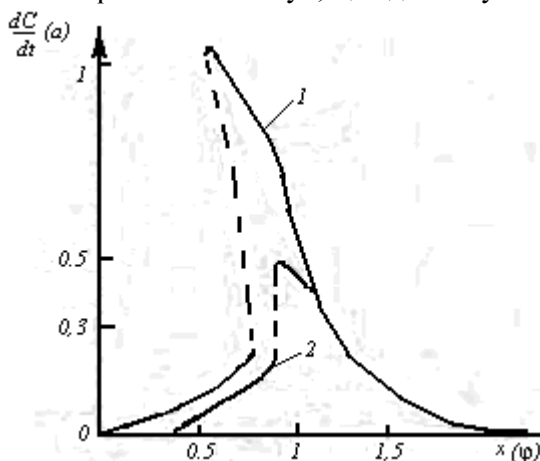


Рис.3. Залежність амплітуди a від частоти хвильових коливань з або зміна швидкості реакції $|dC/dt|$ в околиці x від нестійкості коливань з амплітудою 1,1 (1) і 0,4 (2).

При імпульсній електрофізичній дії (ультразвук, електричний імпульс) речовина споживає менше енергії, але ефект виходить вище. Наприклад, при імпульсній дії ультразвуком частотою 22,4 кГц і інтенсивністю на магнітострикторі $1,86 \text{ Вт/см}^2$ через 0,01с і 0,05 - 1с аперіодична $\beta^* = 0,1$, що відповідає кривій 1 на рис. 3 (суцільні ділянки кривих відповідають стійким, а штрихові – нестійким квазістаціонарним коливанням).

Приведені результати свідчать про можливість управляти процесом утворення доменів зовнішніми фізичними діями з переміщенням фронту хвилі T або C з коливаннями частотою η і амплітудою a . Ці коливання можна викликати різними фізичними діями, а отже, управляти (інтенсифікувати або пригнічувати) процеси утворення доменів, що підтверджене численними експериментами [5-7].

Пропонована теорія приповерхового хвильового розподілу T і C підтверджує залежність швидкості реакції в сегнетоелектричних матеріалах та гетерогенних системах від нестійкості при утворенні доменів, що раніше не враховувалося при вивченні кінетики цього процесу. Саме цим можна пояснити, чому на кривій швидкості реакції існує гострий пік, співпадаючий з піком тепловиділення (штрихова лінія b на рис. 2), що відхиляється у бік максимальної концентрації (рис. 3) і збільшуючи конвективний і дифузійний приток речовини до граней кристала.

В хімічній фізиці, розглядаючи кінетику, до великої кількісної точності звичайно не прагнуть через складність елементарних атомно-молекулярних процесів, що викликають реакцію, і кінетичні константи звичайно відомі з меншою точністю, ніж отримані рішенням рівнянь (5) - (10). Ця обставина дозволить надалі вирішити задачі стійкості і автоколивань в гетерогенних системах під час зародкоутворення і зростання доменів, а також задачу переміщення фронту фазового переходу із захопленням кластерів домішків на рівні квантового аналога класичного атомно-шорсткого стану

Аналіз математичної моделі повністю підтверджує ці міркування. Як і для випадку звичайних механічних коливань, криві мають резонансний характер (див. рис. 2, крива b) з максимумом при частоті, близькій до частоти власних коливань

системи. Ширина резонансної кривої і величина максимуму пов'язана з наявністю загасання вільних коливань системи: чим більше загасання, тим слабше виражений резонанс і тим ширше резонансна крива.

Загасання коливань якої-небудь системи звичайно характеризується декрементом загасання, який, як і власна частота, є внутрішньою характеристикою енергії системи. Наприклад, з її дисипацією унаслідок тертя. Звичайно декремент визначається похідними швидкості процесу і температури зони реакції по початковій температурі [8].

Облік нестійкості системи приводить до появи цікавих фізичних явищ, порушуваних і згасаючих від зовнішніх фізичних дій, наприклад, турбулентних вихорів, передбачених в роботах [6, 7].

При цьому від амплітуди коливань концентрації або температури починає залежати не тільки власна частота системи, що добре відомо з теорії нелінійних коливань механічних систем із зосередженими параметрами, але і декремент загасання самої системи. Все це приводить до своєрідних вимушених коливань швидкості росту доменів (зростання і розрушення) і, зокрема, до можливості появи автоколивального режиму.

Залежно від природи речовин, декремент загасання може або зростати із збільшенням, амплітуди коливанні, або зменшуватися.

Хай сила зовнішньої фізичної дії має частоту, близьку до власної частоти коливань системи, тобто здійснюється резонансний режим. При достатньо великій величині амплітуди зовнішньої фізичної дії резонансна крива зігнеться, наприклад, вліво (рис. 3), ніж і відрізняться від звичайного лінійного резонансу. Характерною межею цієї кривої є неоднозначність залежності амплітуди швидкості процесу від частоти: при деяких частотах маємо тільки один режим, при інших - дещо. Наприклад, чисельне рішення задачі показує, що, якщо плавно зменшувати амплітуду зовнішніх коливань, резонансна крива 1 (рис. 4, а) стискається нерівномірно.

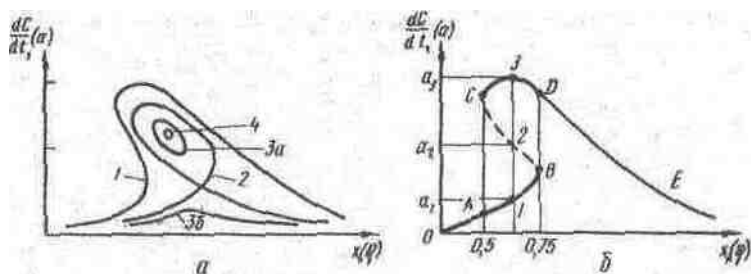


Рис. 4. Еволюція кривої автоколивального режиму (а), стійкого і нестійкого режимів коливань (б)

Середня її частина зменшується так, що резонансна крива само перетинається (крива 2), утворюючи петлю у вигляді турбулентного вихору. Подібність таких вихорів, відповідних підвищенню концентрації розчиненої речовини в його центрі, описана в роботах [6-9].

При зменшенні амплітуди зовнішньої фізичної дії крива відгуку швидкості процесу на коливання нестійкості розділяється на дві гілки (криві 3а і 3б). Одна з них (3а) має вид замкнутого неправильного круга, відірваного від кривої 3б звичайного лінійного резонансу, що витягується і наближається до вісі η або x . При подальшому зменшенні амплітуди зовнішніх дій і зведенні їх до нуля крива 3б зливається з абсцисною, а круг стискається в крапку 4. Це і є режим автоколивань для конкретної речовини, певну амплітуду (ордината виявленої крапки 4) і частоту (абсциса крапки 4).

Можливість коливань з кінцевою амплітудою за відсутності зовнішніх фізичних дій пояснюється тим, що декремент загасань падає із зростанням амплітуди. Так, у виявленій крапці 4 амплітуда коливань швидкості процесу така, що декремент загасання рівний нулю, а коливання з нульовим декрементом не повинні згаснути. Отже, у виявленій крапці 4 утворюється додатковий термодинамічно стійкий зародок домену. Для збудження такого автоколивального режиму достатньо накласти на систему обурення у вигляді зовнішньої фізичної дії (чинника нестійкості Φ).

Розгинаючи прямими, паралельними осі ординат, криву 1 по абсцисі від 0,5 до 0,75 (рис. 4, б), можна знайти три різні амплітуди вимушених коливань. Згідно теорії нелінійних коливань, з трьох можливих режимів (a_1 , a_2 і a_3) стійкі ті, у яких амплітуда коливань найбільша або якнайменша. Це відповідає крапкам 1 і 3. Отже, ділянка кривий BC відповідає нестійким режимам, викликану дією чинника нестійкості в локальній області. Таким чином, в деякій локальній області частот повинні бути коливання з різними амплітудами (ділянки BC і CD). Обидва ці режиму повинні мати місце при утворенні доменів, викликаючи локальний приток або відтік речовини до стінок домену, що супроводиться локальним його зростанням або розрушенням.

Так, наприклад, при збільшенні частоти зовнішньої фізичної дії від 0 до A і далі можна отримати гілку резонансної кривої OAB . Потім в крапці B амплітуда коливань стрибкоподібно збільшується до значення в крапці D . Ділянка резонансної кривої CD може бути отриманий при плавному збільшенні або зменшенні частоти чинника нестійкості, тобто при русі від крапки C відбувається зрив амплітуди коливань до значення, відповідного крапці A .

Ми розглядаємо одновимірний випадок, коли всі обурення залежать від однієї координати x . Відповідно цьому, поверхня домена або зона хімічної реакції залишаються плоскою. Нестійкість пошарової ізотермічної кристалізації, що приводить до автоколивального режиму, настає при залежності швидкості реакції від первинної емісії електронів і температури. Кількісно це виражається в критичному значенні константи реакції. Виникнення автоколивань – свого роду захисна реакція процесу утворення доменів. Якщо неможливий стаціонарний режим, то домени утворюються поштовхами по ієрархічному механізму, приєднуючи більш дрібні наночастинки і утворюючи без формові скаленоедри. Таке явище назвемо депресією. Період депресії – це накопичення енергії перед вирішальним захопленням близько розташованих нано-або субмікрочисталів, кластерів і термодинамічно стійких центрів, що знов формуються, у декілька етапів. Ці етапи експериментально знайдені при швидкісній кінозйомці під мікроскопом по методу, описаному в роботі [10].

Іноді межа стійкості процесу утворення доменів виникає одночасно із спотворенням форми фронту фазового переходу. При цьому точне рішення задачі приводить до простого критерію чинника стійкості у вигляді

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

де T_0 , T_1 – початкова і поточна температура; i - швидкість реакції; E - енергія активації зростання кристалів (для сахарози $E \approx (5,9 \dots 48,2) \cdot 10^3$ Дж/моль при Дб ≈ 80 -100% і 30-80 °С за даними Ван-Гука, М. С. Жигалова та І. С. Гулого, фізичне значення якого має вигляд: якщо $\Phi_0 > \Phi$, то режим стійкий, а при $\Phi_0 < \Phi$ реакція

носить автоколивальний характер. При невеликому перевищенні критичної величини $\Phi_0 \approx 4,37$ швидкість процесу має слабкі і майже синусоїдальні коливання. Збільшення Φ веде до зростання амплітуди коливань і деформації форми кривій. При цьому перехід через граничне значення Φ_1 , яке значно відрізняється від Φ_0 , відповідного втраті стійкості плоского фронту, супроводиться перетворенням плоского фронту в двух- або тривимірну структуру, тобто охоплює весь домен.

При рішенні цієї задачі чисельним методом можна знайти наступне. Найпростіша форма такої структури - гофрована поверхня, коли деякі ділянки фронту фазового переходу обгоняють сусідні. В просторі ці ділянки розташовані періодично. Отже, при втраті стійкості самою нестійкою формою є гармоніка з певною довжиною хвилі (нестійкість плоского фронту, яку ми розглядаємо, відповідає довжині хвилі $\lambda \leq \infty$).

При втраті стійкості і переході Φ у Φ фронт утворення доменів набуває форму гармоніки з довжиною напівхвилі, рівної відрізу $\lambda/2$ (крива *bc* на рис. 4, б).

Дослідження В.В. Кафарова, Д.А. Франк-Каменецького, Б.В. Новожілова, Я.Б. Зельдовіча і ін. [8, 11, 12] показали, що картина фронту фізико-хімічної реакції змінюється в часі.

Природно, що окрім руху фронту утворення доменів, ніщо не може перешкодити сформуватися аналогічній структурі і уздовж осі *z*. Тоді фронт є комірчастою структурою, в якій періодично розташовані квантові піднесення і западини, причому останні можуть переміщатися по поверхні фронту. На піднесеннях спостерігаються більш високі значення температури і концентрації для речовин прямої розчинності (і навпаки, для речовин зворотної розчинності), а отже, і велика швидкість реакції. Проте ці піднесення не обгоняють западини (квантові ями в гетероструктурах), оскільки між всіма елементами фронту при неплоскій його структурі існує тепло- і масообмін, який і обумовлює рух фронту як цілого уздовж своєї осі.

Коли реакція в западинах затухає, фронт кристалізації може розпастися на ряд не зв'язаних між собою осередків, що мають певні розміри і досить складну шарувато-вихрову або скаленоедричну (в домені, що сформувався) структуру. Мікрофотографії таких меж і граней доменів приведені в роботах [6-9 і др.]. Крім того, в цих западинах відбувається скупчення і захоплення домішкових кластерів, які міняють властивості речовин і утворюють дефекти.

Якщо відомі п'єзоелектричні коефіцієнти сегнетоелектрика d_{ij} , вираз (1) дозволяє визначити b та d з профілю п'єзовідгуку доменної стінки з експериментальних даних. Спочатку визначається ефективна відстань d із швидкості насичення п'єзовідгуку, оскільки $d_{33}^{eff}(y) = d_{\infty}^{eff} - C_1 d/y$ при $|y| \gg b+d$. Потім визначається коефіцієнт нахилу α розподілу п'єзовідгуку поблизу стінки, оскільки $d_{33}^{eff} = \alpha y$ при $|y| \ll b$. Ширина b визначається з нахилу α . Запропонована процедура є простим методом калібрування зонда. Якщо при обробці експериментальних даних найкраща підгонка відповідає випадку $b \sim d$, вплив власного профілю доменної стінки на її п'єзовідгук істотний (див. рис. 1, б). В більшості випадків $b \ll d$, і всі результати, одержані для випадку $b = 0$, справедливі з точністю у кілька відсотків.

Розподіл вертикального п'єзовідгуку в околиці циліндричного домена для випадку $b \ll d$ дорівнює:

$$d_{33}^{eff}(y) \approx -\frac{3}{4} \left(d_{33} + \left(\frac{1}{3} + \frac{4}{3} \nu \right) d_{31} \right) \frac{\pi d - 8\sqrt{r^2 - y^2}}{\pi d + 8\sqrt{r^2 - y^2}} - \frac{d_{15}}{4} \frac{3\pi d - 8\sqrt{r^2 - y^2}}{3\pi d + 8\sqrt{r^2 - y^2}}. \quad (28)$$

Тут r – радіус домена, y – відстань до центра домена (див. рис. 1, в), причому вираз (28) справедливий за умов $2|y| < r$ та $\gamma \approx 1$. Отже, для невеликих y радіус домена визначається за допомогою (28) з експериментальних даних. Типовий приклад приведено на рис. 1, з-д.

Мінімальний розмір r_{min} між доменами, п'єзовідгук яких може бути розділений, оцінений як зворотна напівширина $\tilde{W}_{333}(q)$, тобто $r_{min} \cong \gamma d (1 + 2\gamma) / 2(1 + \gamma)^2$. Гранична густина запису інформації, яку можна розпізнати за допомогою ПСМ, визначена як характерний розмір структури r_{IL} , для якого величина п'єзоелектричного силового відгуку дорівнює рівню шуму.

В багатьох випадках r_{IL} значно менше за r_{min} . Фактично це означає можливість реєстрації локального п'єзовідгуку доменів з поперечним розміром набагато меншим за характерний розмір d . Це відкриває експериментальні можливості виявлення нових доменів на стадії їх зародження.

Висновки

Аналізуючи та узагальнюючи наукові результати, отримані в роботі, відзначимо як найбільш важливі наступні:

- Поєднання термодинамічної теорії утворення нанодоменів в сегнето-і п'єзоелектричних матеріалах з аналітичною теорією їх локального виявлення утворення нанодоменних структур відкриває можливості управління цим процесом.

- Встановлено, що поверхневі дефекти мають форми петель локального п'єзоелектричного гістерезису, як стрибки п'єзовідгуку та асиметрія коерцитивних напруг.

- Одержані аналітичні залежності енергії активації зародка, його розмірів і радіусу стійкого домена від конфігурації електричних та теплових полів внутрішніх дефектів і зовнішнього нанорозмірного джерела дозволяють визначити розміри нанодоменів, що утворюються поблизу дефектів.

- Результати чисельного моделювання та аналітичні вирази для залежності розмірів доменів від зовнішнього електричного поля та параметрів сегнетоелектричного матеріалу добре узгоджуються як з експериментальними залежностями для тонких плівок і монокристалів типових сегнетоелектриків, так і з чисельними результатами, одержаними незалежно методом моделювання фазових полів інших авторів, що забезпечує достовірність одержаних результатів.

- Одержані результати відкривають можливості моделювання петель сегнетоелектричного гістерезису в полярно-активних кристалічних матеріалах, що має практичне значення для мініатюризації приладів наноелектроніки.

1. *Effect of the Intrinsic Width on the Piezoelectric Force Microscopy of a Single Ferroelectric Domain Wall* / A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, G.S. Svechnikov, V. Gopalan, S.V. Kalinin // *J. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 103, № 12. - P.124110-1-8.

2. *Nanoscale polarization profile across a 180° ferroelectric domain wall extracted by quantitative piezoelectric force microscopy* / L. Tian, Aravind Vasudevarao, A.N. Morozovska, E.A. Eliseev, S.V. Kalinin, V. Gopalan, // *J. Appl. Phys.* - 2008. - Vol. 104, № 7. - P. 1-11.

3. *Intrinsic single-domain switching in ferroelectric materials on a nearly ideal surface* / S.V. Kalinin, B.J. Rodriguez, S. Jesse, Y.H. Chu, T. Zhao, R. Ramesh, S. Choudhury, L.-Q. Chen, E.A.

Eliseev, A.N. Morozovska // Proceedings of National Academy of Science of USA. - 2007. - Vol. 104, № 51. - P. 20204-20209.

4. Богорош А.Т. *Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирования.* // -К., Вища школа, 1987.- 247 с.

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. Богорош А.Т. *Формирование приповерхностного слоя растущего монокристалла при ионной имплантации примесей.* // ДНАНУ, 1999, №2, с.80-91.

7. Богорош А.Т. *Кристаллизационные волны при зарождении и росте монокристаллов* // *Доповіді НАНУ, 1999, №12, С.82-90.*

8. Новожиллов Б.В. *Волновые процессы в химической физике.* – М.: Знание, 1986. – 32 с.

9. *Управляемый синтез игольчатых кристаллов / Богорош А.Т., Белов Н.В., Федоткин И.М., Гулый И.С., Сандомирский П.А., Симонов М.А.* // *ДАН СССР, 1976, 224, №3. - С. 928-931.*

10. Богорош О.Т. *Фізико-хімічна інформатика: народження нового наукового напрямку* // *Вісник НАН України, 1999, №10. С.15-19.*

11. Кафаров В.В. *Основы массопередачи.* - М.: Высшая школа, 1979, - 180 с.

12. Франк-Каменецкий Д.А. *Диффузия и теплопередача в химической кинетике.* - М.: Наука, 1967.- 148 с.