

## КИНЕТИКА ФОРМИРОВАНИЯ И РОСТА АНТИФАЗНЫХ ДОМЕНОВ ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ ВТОРОГО РОДА

*Л. И. Стефанович, Э. П. Фельдман*

*Донецкий физико-технический институт  
Национальной академии наук Украины  
340114, Донецк, Украина*

Поступила в редакцию 22 октября 1996 г.

В рамках модели Гинзбурга–Ландау с использованием статистического подхода теоретически исследована кинетика формирования и роста антифазных доменов при фазовых переходах второго рода. Показано, что в зависимости от начальных условий в термодинамическом равновесии могут реализоваться как однородный, так и полидоменный типы упорядочения. Обнаружено, что при малых стартовых размерах неоднородностей возможен немонотонный ход процесса упорядочения на его начальных стадиях. Установлено, что для особых начальных условий на промежуточных стадиях процесса упорядочения возникают долгоживущие упорядоченные структуры специального типа. Приведена оценка характерного времени формирования доменной структуры.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении систем, далеких от состояния термодинамического равновесия, наиболее важным является установление путей их перехода к равновесию.

В работах [1, 2] эволюция сильнонеравновесных систем рассматривается на основе анализа кинетических уравнений, выведенных из микроскопического рассмотрения. Эти уравнения используются либо для изучения концентрационного расслоения в сплавах [1], либо для исследования происходящих одновременно расслоения и упорядочения [2].

В работах [3, 4] нами был развит статистический подход к рассмотрению динамики неравновесных систем, который позволил прояснить протекание и последовательность этапов концентрационного расслоения в сплавах и стеклах. Целью данной работы является применение статистического подхода к установлению путей перехода от беспорядка к порядку в системах, испытывающих фазовый переход второго рода.

Для количественной характеристики изменения состояния тела при прохождении через точку  $T_c$  фазового перехода обычно вводят одну или несколько величин, называемых параметрами порядка. В феноменологической теории физический смысл параметра порядка не конкретизируется. Речь может идти об упорядочивающемся сплаве, о сегнетоэлектрике, об антиферромагнетике и т. п. Подобные системы, если они достаточно быстро охлаждены от температуры большей  $T_c$  до температуры меньшей  $T_c$ , в изотермических условиях будут 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  $\eta$  одинаков вдоль всей системы (монокристалла или кристаллита, если речь идет о поликристаллическом образце), так и неоднородное упорядочение, когда систе-

ма распадается на домены, в каждом из которых  $\eta$  принимает то или иное значение из совокупности эквивалентных значений.

Термодинамика упорядочения изучена достаточно детально, мы же попытаемся проследить за кинетикой перестройки первоначально неупорядоченной системы, обладающей двумя эквивалентными состояниями равновесия. Для определенности будем пользоваться терминологией, относящейся к упорядочению бинарного сплава АВ с двумя эквивалентными подрешетками, который может быть охарактеризован одним скалярным параметром дальнего порядка. Этот сплав обладает двумя состояниями равновесия, отличающимися знаком параметра порядка. Подобная модель может быть применена к описанию кинетики упорядочения наиболее простых структур, встречающихся у ряда упорядоченных сплавов, например, у сплавов типа  $\beta$ -латуни. Упорядочение атомов в подобного рода системах характеризуется тем, насколько полно узлы разного типа (образующие подрешетки) заняты атомами разных сортов.

В данной работе мы попытаемся в деталях выяснить, как будет развиваться упорядочение (при  $T < T_c$ ) первоначально неупорядоченной системы. Будет ли иметь место однородное упорядочение по всему образцу (кристаллиту), или он распадется на домены, разделенные антифазными границами? Предварительным сообщением на эту тему является работа [5].

Мы акцентируем внимание на утверждении, что важную роль в реализации того или иного типа эволюции параметра порядка играет начальное состояние неравновесной системы.

Начальное состояние системы по необходимости следует задавать статистически, поскольку, во-первых, в процессе быстрого охлаждения образца в нем непременно образуются случайно расположенные в пространстве неоднородности параметра порядка, и, во-вторых, всегда присутствуют тепловые флуктуации параметра порядка. Пространственный масштаб соответствующих неоднородностей много больше параметра решетки. Эволюция этих неоднородностей будет идти совершенно по-разному в зависимости от начального состояния неравновесной системы, а именно, либо по пути однородного упорядочения, либо по пути образования развитой полидоменной структуры с последующим увеличением размеров доменов. В определенном интервале начальных условий возможно также появление кинетически заторможенных промежуточных полидоменных структур. Будем предполагать, что, несмотря на близость температуры к критической ( $(T_c - T)/T_c \ll 1$ ), все же есть возможность выйти за пределы флуктуационной области, и, следовательно, упорядочение сплава можно описывать, оставаясь в рамках теории Ландау.

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Рассмотрим бинарный сплав типа замещения, состоящий из  $N_A$  атомов сорта А и  $N_B$  атомов сорта В, в котором кристаллическая решетка, содержащая  $N$  узлов, может быть разбита на две эквивалентные подрешетки. В этом случае относительные концентрации узлов каждого типа равны друг другу и составляют  $1/2$ . Тогда степень дальнего порядка  $\eta$  можно определить выражением

$$\eta = 2p_A^{(1)} - 1, \quad (1)$$

где  $p_A^{(1)} = N_A^{(1)}/N^{(1)}$  — вероятность замещения узлов первого типа атомами А. Введенный нами параметр (дальнего) порядка  $\eta$  пропорционален отклонению вероятности  $p_A^{(1)}$  от ее значения  $1/2$  в неупорядоченном сплаве. Поэтому в неупорядоченном сплаве  $\eta = 0$ , а в упорядоченных сплавах эта величина будет принимать тем большие значения, чем ближе состояние кристалла к «идеальному» упорядоченному состоянию. В пределе полного упорядочения параметр порядка  $\eta$ , как следует из (1), принимает значения  $\pm 1$ . Вполне очевидно, что в соответствии с симметрией исходной модели упорядочивающегося сплава имеются две эквивалентные возможности преимущественного заполнения подрешеток атомами А и В, которым при  $T = 0$  отвечают значения параметра порядка  $\pm 1$ . Однако установление равновесных значений параметра порядка во всем макроскопическом объеме кристалла (или даже отдельного кристаллита) не может произойти за микроскопические времена (порядка времени обмена местами соседними атомами). За эти времена происходит в основном релаксация ближнего порядка по всему объему кристалла. Кинетику этого этапа описать довольно трудно, и мы на ней не будем останавливаться подробно. С макроскопической же точки зрения задание начального состояния состоит в указании пространственного распределения параметра дальнего порядка, иными словами, в описании поля параметра порядка в некоторый момент времени, принимаемый за начальный. Обычно после релаксации ближнего порядка сплав состоит из переплетающихся фрагментов. Соседние фрагменты, отличающиеся знаком параметра порядка, принято называть антифазными доменами, а переходные области между доменами — соответственно антифазными границами. Заметим, кстати, что границы зерен в поликристаллах также являются антифазными доменами, поскольку соседние зерна отличаются лишь пространственной ориентацией, а энергия кристаллита вырождена (с бесконечной кратностью) по ориентационным параметрам (углам Эйлера).

Для теоретического описания последующих этапов упорядочения сплава неравновесную добавку к термодинамическому потенциалу будем представлять в форме функционала Гинзбурга–Ландау:

$$\Phi = \int \varphi dV = \int \left[ f(\eta) + \frac{1}{2} \delta (\nabla \eta)^2 \right] dV, \quad (2)$$

где  $f(\eta)$  — плотность свободной энергии в однородно упорядоченных областях твердого раствора (сплава);  $\delta (\nabla \eta)^2$  — первый не исчезающий член разложения  $f$  в ряд по градиентам параметра порядка, он описывает вклад антифазных границ в свободную энергию системы. Величина  $\delta$  здесь имеет порядок  $U\tau_0^2$ , где  $U$  — энергия смещения твердого раствора [6];  $\tau_0$  — характерный радиус взаимодействия атомов твердого раствора.

В рассматриваемых сплавах переход порядок–беспорядок является фазовым переходом второго рода [6] и вблизи температуры упорядочения  $T_c$  может быть описан в рамках следующей феноменологической модели:

$$f(\eta) = T_c \left( -\frac{\alpha}{2} \eta^2 + \frac{1}{4} \eta^4 \right), \quad (3)$$

где

$$\alpha \equiv (T_c - T)/T_c \quad (4)$$

— безразмерный параметр, характеризующий близость температуры  $T$ , до которой охлажден образец, к температуре упорядочения  $T_c$ . Модель (3) в явной форме учитывает вырождение энергии по знаку параметра порядка. Динамику подобной системы

в изотермических условиях при температуре  $T$  будем описывать, используя уравнение Ландау–Халатникова [7] для несохраняющегося параметра порядка:

$$\frac{\partial \eta(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = -\gamma \frac{\delta \Phi \{ \eta(\mathbf{r}, t) \}}{\delta \eta(\mathbf{r}, t)}, \quad (5)$$

где в правой части стоит функциональная производная по параметру порядка от функционала (2), умноженная на кинетический коэффициент  $\gamma$ , пропорциональный вероятности обмена местами двух соседних атомов сплава.

Подстановка (2) в (5) с учетом (3) дает

$$\frac{\partial \eta}{\partial t} = \gamma T_c r_0^2 \Delta \eta + \gamma T_c \alpha \eta - \gamma T_c \eta^3, \quad (6)$$

где учтено, что за счет переопределения  $r_0$  можно заменить  $U$  на  $T_c$ . Уравнение (6) — это нелинейное уравнение диффузионного типа. Заметим, что кинетический коэффициент  $\gamma$  можно представить в виде  $(t_r T_c)^{-1}$ , где  $t_r$  — характерное время элементарного акта перестройки структуры (например, сдвига атома или обмена местами соседних атомов). Выражение для этого времени, согласно [6],

$$t_r \sim \Omega_D^{-1} \exp(w/T), \quad (7)$$

где  $\Omega_D$  — дебаевская частота (обычно  $\sim 10^{12} \text{ с}^{-1}$ );  $w$  — энергия активации,  $T$  — температура сплава.

Если выбрать в качестве характерных масштабов длины  $r_0$ , а времени  $t_r$ , то уравнение (6) можно переписать в следующем виде:

$$\partial \eta / \partial t = \Delta \eta + \alpha \eta - \eta^3. \quad (8)$$

Здесь  $\Delta$  — оператор Лапласа. Заметим, что в простейшем случае, когда параметр порядка  $\eta$  пространственно однороден и  $\alpha > 0$ , в пределе больших времен ( $t \rightarrow \infty$ ) имеются два эквивалентных устойчивых решения уравнения:

$$\eta(\mathbf{r}, t) = \eta_e = \pm \sqrt{\alpha}. \quad (9)$$

Уравнение типа (8) было получено ранее Алленом и Каном [8] (см. также [9]) и использовалось для изучения движения уединенных антифазных границ.

Начальное условие к уравнению (8) состоит в задании функции  $\eta(\mathbf{r}, t)$  при  $t = 0$ . Поскольку, как подчеркнуто ранее, эта начальная функция случайна, то и при  $t \neq 0$  параметр порядка является случайной функцией координат, т.е. уравнение (8) будет описывать пространственно-временную эволюцию случайного поля параметра порядка  $\eta(\mathbf{r}, t)$ .

### 3. ОСНОВНЫЕ РАСЧЕТНЫЕ СООТНОШЕНИЯ

Для конструктивного описания кинетики упорядочения сплавов нет необходимости знать детальное распределение параметра порядка  $\eta$  по всему макроскопическому

образцу. Поэтому речь будет идти о нахождении основных физически значимых характеристик этой функции. К таковым относятся среднее значение параметра порядка  $\langle \eta(r, t) \rangle \equiv \bar{\eta}(t)$  и корреляционная функция

$$\langle [\eta(\mathbf{r}, t) - \bar{\eta}] [\eta(\mathbf{r}', t) - \bar{\eta}] \rangle \equiv \langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle \equiv K(\mathbf{s}, t), \quad (10)$$

где  $\mathbf{s} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$ , т. е. мы использовали предположение о статистической однородности поля параметра порядка.

Уравнения для  $\eta(t)$  и  $K(\mathbf{s}, t)$  выводятся из базового уравнения (8) как путем усреднения самого уравнения (8), так и усреднением после домножения обеих его частей на  $\eta(r, t)$ .

Чтобы получить замкнутую, т. е. не содержащую моментов более высокого порядка, систему уравнений для функций  $\bar{\eta}(t)$  и  $K(\mathbf{s}, t)$ , мы полагаем, что

$$\langle \xi^2(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle = 0 \quad (11)$$

для всех  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ , а для коррелятора четвертого порядка  $\langle \xi^3(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle$  используем расщепление вида

$$\langle \xi^3(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle = \langle \xi^2(t) \rangle \langle \xi(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle \equiv K(0, t) K(\mathbf{s}, t). \quad (12)$$

Одним из оправданий этой процедуры является пространственная одномасштабность данной задачи. Поэтому естественно предположить, что функциональная зависимость коррелятора  $\langle \xi^3(\mathbf{r}, t) \xi(\mathbf{r}', t) \rangle$  от  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$  повторяет функциональную зависимость коррелятора  $\langle \xi(\mathbf{r}) \xi(\mathbf{r}') \rangle \equiv K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  от расстояния между точками  $\mathbf{r}$  и  $\mathbf{r}'$ . Можно сослаться также на предложенную в [10] модельную двухточечную функцию распределения случайного поля параметра порядка:

$$P(\xi_1(\mathbf{r}), \xi_2(\mathbf{r}')) = \rho(\xi_1)(\xi_2) \left[ 1 + \frac{K(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{\langle \xi^2 \rangle^2} \xi_1 \xi_2 \right],$$

где  $\rho(\xi)$  — одноточечная функция распределения. Непосредственным интегрированием проверяется, что для этой модели коррелятор  $\langle \xi_1^3 \xi_2 \rangle$  пропорционален  $\langle \xi_1 \xi_2 \rangle$ . Известно, что для гауссова случайного поля  $\xi$  расщепление (12) является точным. Однако коэффициент пропорциональности между  $\langle \xi^4 \rangle$  и  $\langle \xi^2 \rangle^2$  равен не 1, как в (12), а 3. Наш выбор коэффициента определяется тем, что в рассматриваемой задаче, в особенности на больших временах, одноточечная функция распределения весьма далека от гауссовой. Из физических соображений, базирующихся на эквивалентности состояний с одинаковыми по модулю, но разными по знаку параметрами порядка, следует, что одноточечная функция распределения на достаточно больших временах ( $t \gg \alpha^{-1}$ ) очень близка к кривой с двумя резкими максимумами при  $\xi = \pm \xi_e$ . Для таких функций распределения непосредственный расчет показывает, что упомянутый коэффициент близок к единице.

Как следствие уравнения (8) и предположений (11), (12) получим в итоге систему уравнений

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{1}{2} [\alpha \bar{\eta} - 3K(0, t) \bar{\eta} - \bar{\eta}^3], \quad (13)$$

$$\frac{\partial K(\mathbf{s}, t)}{\partial t} = \Delta K(\mathbf{s}, t) + [\alpha - K(0, t) - 3\bar{\eta}^2] K(\mathbf{s}, t). \quad (14)$$

Данная система является системой нелинейных дифференциальных уравнений (одно из которых в частных производных) и не может быть решена аналитически. Но в силу своей вырожденности она путем фурье-преобразования уравнения (14) по переменной  $s$  может быть сведена к системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{1}{2} [\alpha\bar{\eta} - 3K(0, t)\bar{\eta} - \bar{\eta}^3], \quad (15)$$

$$\frac{d\tilde{K}(\mathbf{q}, t)}{dt} = [-q^2 + \alpha - K(0, t) - 3\bar{\eta}^2] \tilde{K}(\mathbf{q}, t), \quad (16)$$

где  $\tilde{K}(\mathbf{q}, t)$  — фурье-трансформанта корреляционной функции  $K(s, t)$ .

Систему уравнений (15), (16) для функций  $\bar{\eta} = \bar{\eta}(t)$  и  $\tilde{K} = \tilde{K}(\mathbf{q}, t)$ , в свою очередь, можно путем несложных преобразований привести к системе нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений для среднего значения параметра порядка  $\bar{\eta} = \bar{\eta}(t)$  и его дисперсии  $D = D(t)$ :

$$\frac{d\bar{\eta}}{dt} = \frac{1}{2} (\alpha - 3D - \bar{\eta}^2) \bar{\eta}, \quad (17)$$

$$\frac{dD}{dt} = [\alpha_{eff}(t) - D - 3\bar{\eta}^2] D, \quad (18)$$

где введены обозначения  $D = D(t) \equiv K(0, t)$ ,

$$\alpha_{eff}(t) \equiv \alpha - 1/r_c^2(t). \quad (19)$$

Здесь мы воспользовались естественным определением корреляционного радиуса

$$\frac{1}{r_c^2(t)} \equiv \frac{\int q^2 \tilde{K}(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}}{\int \tilde{K}(\mathbf{q}, t) d\mathbf{q}}. \quad (20)$$

Уравнение (16) устроено так, что корреляционный радиус в произвольный момент времени определяется фурье-трансформантой корреляционной функции в начальный момент времени:

$$\frac{1}{r_c^2(t)} \equiv \frac{\int q^2 \tilde{K}(\mathbf{q}, 0) \exp(-q^2 t) d\mathbf{q}}{\int \tilde{K}(\mathbf{q}, 0) \exp(-q^2 t) d\mathbf{q}}. \quad (21)$$

Функция  $\tilde{K}(\mathbf{q}, 0)$ , равно как и  $K(s, 0)$ , должна быть, безусловно, задана. Зависимость  $\alpha_{eff}(t)$ , согласно (19), полностью определяется характером эволюции корреляционного радиуса упорядочивающейся системы  $r_c(t)$  (в нашем случае он ассоциируется с характерным пространственным масштабом упорядоченных областей).

Асимптотический анализ (21) для «непатологических» начальных корреляционных функций дает надежную интерполяционную формулу:

$$r_c(t) = \sqrt{r_c^2(0) + 2t/3}, \quad (22)$$

где  $r_c(0)$  — корреляционный радиус системы в начальный момент времени ( $t = 0$ ). Последняя формула подтверждает известный [11] вывод о том, что размеры доменов

растут по диффузионному закону пропорционально  $\sqrt{t}$  (если, конечно,  $t \gg r_c^2(0)$ ). Таким образом, с учетом (19), (22) система уравнений (17), (18) для  $\bar{\eta}(t)$  и  $D(t)$  принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\eta}}{dt} &= \frac{1}{2} \bar{\eta} [\alpha - 3D(t) - \bar{\eta}^2], \\ \frac{dD(t)}{dt} &= \left[ - \left( \frac{2}{3}t + r_c^2(0) \right)^{-1} + \alpha - D(t) - 3\bar{\eta}^2 \right] D(t). \end{aligned} \quad (23)$$

#### 4. АСИМПТОТИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМЫ НА БОЛЬШИХ ВРЕМЕНАХ

Основной интерес представляет исследование системы уравнений (23) вблизи температуры упорядочения  $T_c$ , когда  $\alpha \ll 1$  и начальный корреляционный радиус не слишком велик, так что  $r_c^2(0) \ll (1/\alpha) \ll d^2$ , где  $d$  — характерный размер кристаллита (напомним, что мы измеряем время в единицах  $t_r$ , а расстояния — в единицах  $r_0$  — радиуса межатомного взаимодействия). Тогда асимптотически на временах  $t \gg 1/\alpha$  система уравнений (23) преобразуется в систему уравнений с постоянными коэффициентами:

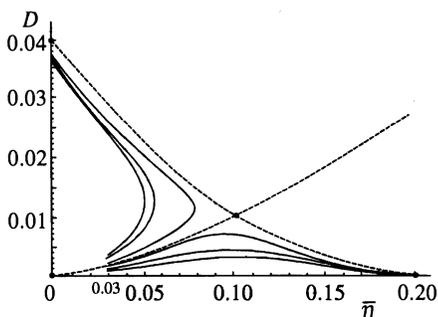
$$\begin{aligned} \frac{d\bar{\eta}}{dt} &= \frac{1}{2} \bar{\eta} [\alpha - 3D(t) - \bar{\eta}^2], \\ \frac{dD(t)}{dt} &= [\alpha - D(t) - 3\bar{\eta}^2] D(t) \end{aligned} \quad (24)$$

с начальными условиями

$$\bar{\eta}(0) = \eta_0, \quad D(0) = D_0. \quad (25)$$

Решение системы уравнений (24) с начальными условиями (25) позволяет получить информацию о завершающей стадии процесса упорядочения. Но даже эта упрощенная система не может быть решена аналитически. Однако удастся провести ее качественный анализ, основываясь на понятии фазового портрета системы [12] (в данном случае, в переменных  $\bar{\eta}, D$ ; см. рис. 1).

При  $\alpha < 0$ , т.е. при температуре выше критической, имеется лишь одна особая точка с координатами  $\bar{\eta} = 0, D = 0$ , являющаяся устойчивым узлом. Это означает, как



**Рис. 1.** Фазовый портрет упорядочивающегося сплава: штриховые линии — сепаратрисы; черные точки — особые точки асимптотической системы уравнений (24). Здесь же приведены результаты численного интегрирования полной системы уравнений (23) для  $\alpha = 0.04$ ;  $r_c(0) = 10$  при следующих начальных условиях:  $\eta_0 = 0.03$ ;  $D_0 = 0.0007, 0.001, 0.0015, 0.002, 0.003, 0.0035$

и должно быть, что независимо от начальных условий система переходит в неупорядоченное состояние.

При  $\alpha > 0$ , т.е. при  $T < T_c$ , имеется целая система особых точек. Физический смысл имеют, однако, только точки, расположенные в верхней полуплоскости фазового портрета  $(\bar{\eta}, D)$ . Более того, мы проанализируем только четыре особые точки системы (24), которые находятся в первом квадранте (поскольку второй квадрант достраивается по симметрии).

Первая из них  $(\bar{\eta} = 0, D = 0)$ , соответствующая однородному неупорядоченному состоянию, является неустойчивым узлом (рис. 1).

Вторая  $(\bar{\eta} = \eta_e = \sqrt{\alpha}, D = 0)$  соответствует однородному упорядоченному состоянию и является устойчивым узлом (рис. 1).

Третья точка  $(\bar{\eta} = 0, D = \alpha)$  соответствует неоднородному упорядочению и также является устойчивым узлом (рис. 1). Эта точка соответствует возможности реализации многодоменной структуры. Тот факт, что в этом состоянии  $\bar{\eta} = 0$ , означает равновероятность существования доменов разных знаков. Поскольку дисперсия параметра порядка равна  $\alpha = \eta_e^2$ , объем переходных областей (антифазных границ) оказывается пренебрежимо малым по сравнению с суммарным объемом доменов, внутри каждого из которых параметр порядка равен  $+\eta_e$  или  $-\eta_e$ .

И, наконец, имеется четвертая, седловая точка, с координатами  $\bar{\eta} = \sqrt{\alpha}/2; D = \alpha/4$  (рис. 1). Через седловую точку проходит пара сепаратрис с тангенсами углов наклона (вблизи особой точки)  $\sqrt{\alpha}$  и  $-\sqrt{\alpha}$  соответственно (рис. 1). Сепаратриса, выходящая из начала координат и проходящая через эту седловую точку, разделяет фазовый портрет на две части. Левая верхняя часть является «областью притяжения» неоднородного (полидоменного) состояния, нижняя правая часть — однородного однодоменного состояния. В зависимости от начальных условий  $(\eta_0, D_0)$  фазовые траектории системы будут располагаться в одном из вышеуказанных секторов. Это проиллюстрировано на фазовом портрете (рис. 1), где помимо найденных аналитически особых точек и сепаратрис асимптотической системы уравнений (24) приведен (в виде фазовых траекторий) ряд результатов численного интегрирования полной системы уравнений (23).

Если в начальном состоянии среднее значение параметра порядка  $\eta_0 \neq 0$  и превышает среднюю величину неоднородностей  $\sqrt{D_0}$ , то система в результате эволюции перейдет непосредственно в однодоменное состояние. Знак параметра порядка в состоянии термодинамического 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, вообще говоря, различными причинами как случайного, так и детерминированного характера. В частности, 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 ( $\sqrt{D_0} > \eta_0$ ), то в системе за время  $t \sim \alpha^{-1}$  сформируется развитая полидоменная структура. Характерный размер доменов, так же как и характерная толщина переходного слоя (антифазной доменной границы) между ними, станет к этому моменту времени  $\sim \alpha^{-1/2}$ , причем домены разных знаков будут иметь равновеликие объемные доли в целом по образцу. В дальнейшем, согласно (22), размеры доменов будут расти по диффузионному закону  $\propto \sqrt{t}$ , в то время как толщины антифазных границ остаются неизменными на уровне  $\alpha^{-1/2}$ . При отсутствии дальнего действия многодоменное состояние не является термодинамически устой-

чивым. Это состояние можно считать долгоживущим, и характерное время его жизни  $\alpha^{-1} \ll t \ll d^2$ . В рассматриваемой ситуации система переходит в термодинамически устойчивое однодоменное состояние не непосредственно, а через стадию формирования и роста доменов. Этот рост происходит до тех пор, пока размеры доменов не станут порядка размеров кристаллита, когда в силу граничных условий система отдаст предпочтение домену какого-либо определенного знака. Заметим, что процесс формирования доменной структуры заканчивается ко времени  $t \sim d^2$ .

## 5. АНАЛИЗ ПОЛНЫХ ЭВОЛЮЦИОННЫХ УРАВНЕНИЙ

Исследование асимптотической системы (24) вместо системы уравнений (23) привело к тому, что вне рамок нашего рассмотрения оказались начальные и промежуточные этапы упорядочения. Для того чтобы исследовать весь процесс эволюции упорядочивающейся системы, необходимо решить полную систему уравнений (23), где имеется явная зависимость от времени одного из коэффициентов. Учет этого обстоятельства не меняет результаты качественного анализа асимптотического поведения системы, меняются лишь количественные оценки времени релаксации и характерных пространственных масштабов. При малых и промежуточных временах аналитическое исследование системы (23) становится проблематичным.

Для того чтобы проследить все этапы эволюции упорядочивающейся системы, нами было проведено численное решение полной системы уравнений (23). Численный анализ проводился для различных температур  $T$  и для различных начальных размеров упорядоченных областей (т. е. варьировались параметры  $\alpha$  и  $r_c(0)$ ). Кроме того, менялись начальные условия задачи ( $\eta_0$  и  $D_0$ ). Оказалось, что при достаточно малых  $\alpha$  и близких к единице значениях  $r_c(0)$  возможен немонотонный ход процесса упорядочения, когда дисперсия параметра порядка  $D(t)$  вначале убывает, т. е. идет разупорядочение, и лишь затем происходит нормальное формирование и рост доменов (рис. 2).

Второй интересной особенностью, которая явно обнаруживается при численном интегрировании полной системы уравнений (23), является возможность формирования в процессе упорядочения квазистационарных промежуточных структур специального вида с неравными объемными долями соответствующих упорядоченных фаз. Аналогичное явление описано в работе [13], где в процессе численного анализа двумерных моделей отмечалось появление виртуальной фазы на промежуточных стадиях выделения интерметаллидов.

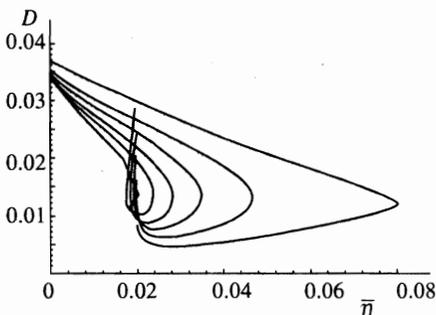


Рис. 2. Фазовый портрет упорядочивающегося сплава для  $\alpha = 0.04$ ,  $r_c(0) = 10$  при  $\eta_0 = 0.02$ ;  $D_0 = 0.008, 0.012, 0.016, 0.02, 0.024, 0.028$

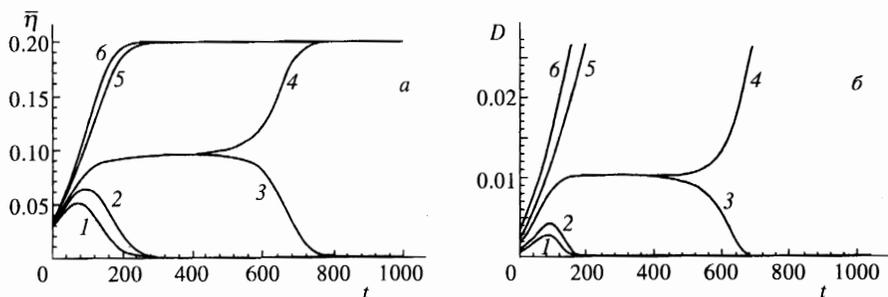


Рис. 3. Результаты численного интегрирования системы (23) для  $\alpha = 0.04$ ,  $r_c(0) = 10$  и следующих начальных условий:  $\eta_0 = 0.03$ ;  $D_0 = 0.0007$  (1), 0.001 (2), 0.0018234 (3), 0.0018235 (4), 0.0025 (5), 0.0035 (6); а — эволюция среднего значения параметра порядка  $\bar{\eta}(t)$ ; б — эволюция дисперсии  $D(t)$

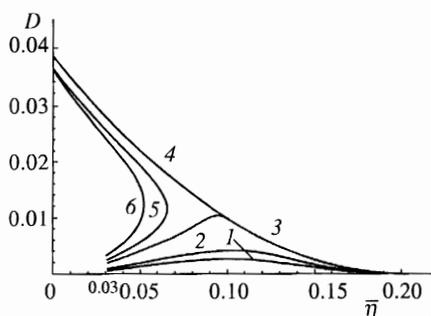


Рис. 4. Фазовый портрет системы (23) для тех же значений параметров и начальных условий, что и на рис. 3

В нашем случае квазистационарные состояния, отвечающие промежуточным полидоменным структурам с неравновеликими объемами упорядоченных фаз, реализуются в очень узком диапазоне начальных условий и проявляют себя в виде горизонтальных участков (типа «плато» или «ступеньки») на эволюционных кривых для среднего значения параметра порядка  $\bar{\eta}(t)$  (рис. 3а) и дисперсии  $D(t)$  (рис. 3б).

Как свидетельствуют результаты численного анализа, метастабильные промежуточные структуры (при надлежащих начальных условиях  $(\eta_0, D_0)$ ) являются достаточно устойчивыми образованиями. Упорядочивающаяся система, прежде чем перейти в термодинамически равновесное однородное состояние или весьма долгоживущее полидоменное состояние, заметное время пребывает в таком кинетически заторможенном состоянии.

Особенно наглядно процесс упорядочения отображается на параметрических графиках. На рис. 4 мы приводим фазовый портрет системы (23) для тех же значений параметров и начальных условий, что и на рис. 3. Ясно видно, что имеются две группы фазовых траекторий, соответствующих однородному и неоднородному упорядочению. Две из этих траекторий, которые отвечают  $D_0 = 0.0018234$  и  $0.0018235$  оказываются весьма близкими к асимптотическим сепаратрисам и проходят в окрестности седловой особой точки. На отрезке от начальных значений  $(\eta_0, D_0)$  и до седловой точки они практически сливаются друг с другом (из-за плохого разрешения на численном графике, рис. 4), а после особой точки они расходятся к особым точкам, отвечающим

однородному и неоднородному упорядочениям. В действительности эти фазовые траектории лежат по разные стороны от сепаратрисы, исходящей из начала координат  $(0, 0)$  и входящей в седловую точку. Процесс прохождения фазовых траекторий вблизи седла занимает довольно длительный промежуток времени, что интерпретируется нами как кинетическое торможение процесса упорядочения.

Анализ системы уравнений (23) позволяет оценить характерное время формирования доменной структуры  $\tau$ . Если считать, что время элементарного акта перестройки системы  $t_r$  определяется выражением (7), то для вышеуказанного времени имеем

$$\tau = \frac{t_r}{\alpha} = \frac{1}{\Omega_D} \frac{T_c}{T_c - T} \exp\left(\frac{w}{T}\right), \quad (26)$$

т. е.  $\tau$  является немонотонной функцией температуры. Эта немонотонность наблюдалась, в частности, в экспериментальных исследованиях температурной зависимости времени релаксации на начальной стадии упорядочения сплава  $\text{AuCu}_3$  [14].

Переход сплава в упорядоченное состояние связан с процессами перераспределения атомов на узлах кристаллической решетки (экспоненциальный фактор в (26)). Эти процессы характеризуются определенными энергиями активации  $w$  и при низких температурах являются чрезвычайно медленными. При повышении температуры изотермической выдержки время упорядочения вначале быстро убывает. При приближении этой температуры к температуре упорядочения  $T_c$  становится существенным другой фактор, обусловленный термодинамическими причинами и связанный с тем, что процесс упорядочения замедляется при уменьшении разности свободных энергий упорядоченной и неупорядоченной фаз, соответствующих данной температуре. При температурах близких к температуре упорядочения в формуле (26) становится существенным предэкспоненциальный множитель, и поэтому упорядочение происходит медленно, т. е. время упорядочения вновь достигает больших значений. Если считать, что температура много меньше высоты потенциального барьера ( $T \ll w$ ), то по положению температурного минимума  $T_m$  времени упорядочения можно оценить величину  $w$  из формулы

$$w = T_c^2 / (T_c - T). \quad (27)$$

Следует отметить, что величина  $T_m$ , была определена экспериментально для ряда сплавов (см., например, [6]).

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованные в статье вопросы относятся к кинетике фазовых превращений в упорядочивающихся системах, где имеет место фазовый переход второго рода. При этом мы не интересовались установлением ближнего порядка, рассматривая упорядочивающиеся системы на мезоскопических и макроскопических временах и считая, что все локальные процессы перестройки уже произошли. Последующая релаксация системы связана уже с возникновением дальнего порядка, когда подавляюще вероятным становится появление сверхструктур. При этом мы попытались учесть пространственную неоднородность системы, всегда появляющуюся еще на стадии возникновения ближнего порядка, а также ее случайный характер.

С этой целью для теоретического описания установления дальнего порядка был использован разработанный нами ранее [3, 4] статистический подход. Это позволило в

рамках континуального приближения качественно исследовать все стадии релаксации дальнего порядка упорядочивающегося сплава.

## Литература

1. V. G. Vaks, S. V. Beiden, and V. Yu. Dobretsov, Письма в ЖЭТФ **61**, 65 (1995).
2. J. W. Cahn, A. Novick-Cohen, J. Stat. Phys. **76**, 877 (1994).
3. Э. П. Фельдман, Л. И. Стефанович, ЖЭТФ **96**, 1513 (1989).
4. Э. П. Фельдман, Л. И. Стефанович, ЖЭТФ **98**, 1695 (1990).
5. Э. П. Фельдман, Л. И. Стефанович, Письма в ЖЭТФ **63**, 933 (1996).
6. М. А. Кривоглаз, А. А. Смирнов, *Теория упорядочивающихся сплавов*, Физматгиз, Москва (1958).
7. Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, ДАН СССР **96**, 469 (1954).
8. S. M. Allen and J. W. Cahn, Acta Metall. **27**, 1085 (1979).
9. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1995).
10. J. S. Langer, M. Baron, and H. D. Miller, Phys. Rev. A **11**, 1417 (1975).
11. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ **42**, 1354 (1962).
12. А. А. Андронов, Е. А. Леонтович, И. И. Гордон и др., *Качественная теория динамических систем второго порядка*, Наука, Москва (1966).
13. Long-Quing Chen and A. G. Khachaturyan, Phys. Rev. B **46**, 5899 (1992).
14. N. W. Lord, J. Chem. Phys. **21**, 692 (1953).