

ТОЧНО РЕШАЕМАЯ МОДЕЛЬ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ОДНООСНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

А.Ю.Захаров, М.А.Захаров

EXACTLY SOLVABLE MODEL OF HYSTERESIS PHENOMENA IN UNIAXIAL FERROELECTRICS

A.Yu.Zakharov, M.A.Zakharov

Институт электронных и информационных систем НовГУ, Anatoly.Zakharov@novsu.ru

Предложено описание процессов переключения в кристаллических сегнетоэлектриках с помощью уравнений релаксационных процессов с учетом воздействия переменного внешнего электрического поля. Получены точные аналитические решения этих уравнений для произвольной зависимости времени релаксации от внешнего поля и произвольной зависимости внешнего поля от времени. Исследованы асимптотические свойства этих решений. В рамках точно решенной модели выполнен детальный анализ термодинамики одноосного сегнетоэлектрика. В частности, выведено уравнение состояния сегнетоэлектрика, получено выражение для высоты энергетического барьера процессов переключения в одноосных сегнетоэлектриках и исследована ее температурная зависимость. Показано, что наличие сингулярности свободной энергии в точках, где безразмерный параметр порядка равен +1 или -1, резко ограничивает область применимости полиномиальных приближений.

Ключевые слова: одноосный сегнетоэлектрик, переключение, энергетический барьер, гистерезисные явления

A description of the switching processes in crystalline ferroelectrics using the equations of relaxation processes taking into account the effect of a variable external electric field is proposed. Exact analytical solutions of these equations are obtained for an arbitrary dependence of the relaxation time on the external field and an arbitrary dependence of the external field on time. The asymptotic properties of these solutions are investigated. A detailed analysis of the thermodynamics of a uniaxial ferroelectric has been carried out within the framework of an exactly solved model. In particular, the equation of state of a ferroelectric was derived, an expression for the height of the energy barrier of switching processes in uniaxial ferroelectrics was obtained, and its temperature dependence was studied. It is shown that the singularity of the free energy at the points +1 or -1 for the dimensionless order parameter narrows the range of applicability of polynomial approximations.

Keywords: uniaxial ferroelectric, switching, energy barrier, hysteresis phenomena

1. Введение

Как известно, гистерезисные явления в конденсированных системах, включая сегнетоэлектрики, обусловлены существованием метастабильных состояний (см., напр., [1-4]). Связь между поляризацией сегнетоэлектрика $P(t)$ и напряженностью внешнего электрического поля $E(t)$ носит нелокальный характер и поэтому зависит не только от термодинамических условий и физических свойств материала, но и предыстории системы, включая явный вид зависимости управляющего внешнего поля от времени $E(t)$.

Связь между функцией $E(t)$ и динамикой процессов переключения в сегнетоэлектрике может быть исследована с помощью релаксационной модели, предложенной в работах [5,6]. Эта модель основана на следующих допущениях.

Во-первых, известно уравнение состояния сегнетоэлектрика, связывающее температуру и напряженность управляющего внешнего поля с параметром порядка домена как в устойчивых, так и в метастабильных состояниях.

Во-вторых, известна зависимость вероятности переключения одиночного домена из метастабильных состояний в устойчивые от напряженности управляющего поля $\alpha(E)$.

В рамках указанных модельных допущений релаксационные процессы описываются следующей системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{dN_1(t)}{dt} = \alpha(E)[- \theta(-E)N_1(t) + \theta(E)N_2(t)]; \\ N_1(t) + N_2(t) = \text{const} = N, \end{cases} \quad (1)$$

где $N_1(t)$ и $N_2(t)$ — число положительно и отрицательно ориентированных доменов соответственно, $\theta(x)$ — функция Хевисайда.

Для доли положительно ориентированных доменов $n_1(t) = N_1(t)/N$ эта система приводится к одному замкнутому уравнению:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} + \alpha(E)n_1(t) = \alpha(E)\theta(E), \quad (2)$$

решение которого при нулевом начальном условии $n_1(t)|_{t=0} = 0$ вполне элементарно:

$$n_1(t) = \int_0^t dt_1 \theta(E(t_1)) \alpha(E(t_1)) \exp[F(t_1) - F(t)], \quad (3)$$

где

$$F(t) = \int_0^t \alpha(E(t_1)) dt_1 — \quad (4)$$

неубывающая функция времени.

Функция $n_2(t)$ выражается через $n_1(t)$:

$$n_2(t) = 1 - n_1(t). \quad (5)$$

Формально точное решение эволюционных уравнений (1), определяемое соотношениями (3) и (5), не позволяет выполнить детальный качественный и/или количественный анализ решения для функций $\alpha(E)$ и $E(t)$ общего вида.

Целью данной работы является описание процессов переключения сегнетоэлектриков с помощью релаксационной модели [5,6] с учетом воздействия переменного внешнего электрического поля и нахождение величины энергетического барьера процессов переключения.

2. Вероятность переключения доменов

Согласно [7], точное выражение для свободной энергии одноосного сегнетоэлектрика с бесконечным радиусом взаимодействия в терминах безразмерного параметра порядка $\sigma = \langle P \rangle / P$ ($-1 < \sigma < 1$) имеет следующий вид:

$$A(\sigma, \varepsilon) = T \left\{ \frac{\tau}{2} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right) \right]^2 + \left(\frac{1}{2} - \varepsilon \right) \ln(1+\sigma) + \left(\frac{1}{2} + \varepsilon \right) \ln(1-\sigma) \right\}, \quad (6)$$

где τ , σ и ε — безразмерные температура, параметр порядка и напряженность внешнего поля соответственно (здесь T — температура системы в энергетических единицах). Из условия минимума свободной энергии найдем уравнение состояния сегнетоэлектрика

$$\sigma + 2\varepsilon - \frac{\tau}{2} \ln \left[\frac{1+\sigma}{1-\sigma} \right] = 0. \quad (7)$$

На границах метастабильных состояний выполняется условие

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial \sigma} = 0. \quad (8)$$

Отсюда найдем значения безразмерного параметра порядка $\sigma_0(t)$ и управляющего внешнего поля $\varepsilon_0(t)$ на границах метастабильности

$$\sigma_0(\tau) = \pm \sqrt{1-\tau}; \quad (9)$$

$$\varepsilon_0(\tau) = \frac{\tau}{4} \ln \left[\frac{1 \mp \sqrt{1-\tau}}{1 \pm \sqrt{1-\tau}} \right] \pm \frac{\sqrt{1-\tau}}{2}. \quad (10)$$

Таким образом, метастабильные состояния в системе существуют при условии

$$|\varepsilon| < \varepsilon_{\max}(\tau) = \frac{\tau}{4} \ln \left[\frac{1-\sqrt{1-\tau}}{1+\sqrt{1-\tau}} \right] + \frac{\sqrt{1-\tau}}{2}. \quad (11)$$

3. Энергетический барьер между равновесными и метастабильными состояниями

В отсутствие внешнего поля имеет место симметрия состояний с равновесными значениями параметра порядка, определяемыми из условия минимума свободной энергии (6) при $\varepsilon = 0$:

$$\sigma_{1,2} - \frac{\tau}{2} \ln \left[\frac{1+\sigma_{1,2}}{1-\sigma_{1,2}} \right] = 0, \quad \sigma_1 = -\sigma_2 = 0. \quad (12)$$

Высота энергетического барьера U , разделяющего состояния равновесия системы, определяется разностью свободных энергий при $\sigma = 0$ и $\sigma = \sigma_{1,2}$.

$$U = -\mathcal{A}(\tau, \sigma_{1,2}(\tau)). \quad (13)$$

Внешнее электрическое поле нарушает эту симметрию. Положения всех трех точек экстремумов свободной энергии зависят от внешнего поля. Стабильное состояние соответствует более глубокому ми-

нимуму свободной энергии, а метастабильное состояние — менее глубокому минимуму. Вершина энергии соответствует точке максимума, которую необходимо преодолеть, чтобы перейти из метастабильного состояния в стабильное. Высота энергетического барьера определяется разностью свободных энергий в неустойчивом и метастабильном состояниях.

Результаты расчетов функции $A(\sigma, \varepsilon)/T$ для приведенных температур $\tau = 0,8; 0,65; 0,5$ приведены на рис.1-3 соответственно.

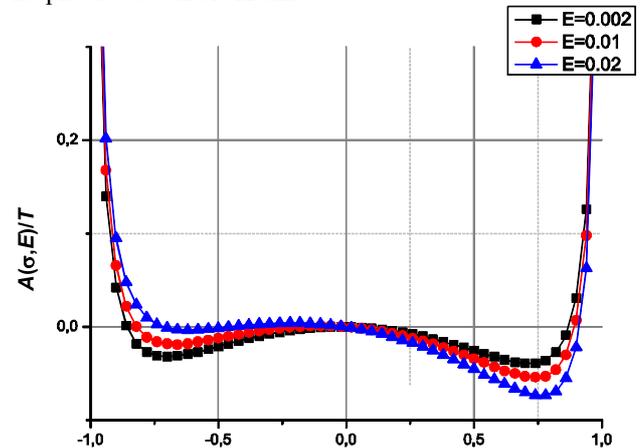


Рис.1. Зависимость функции A/T от параметра порядка σ для различных значений внешнего поля $\varepsilon(\tau)$ при $\tau = 0,8$

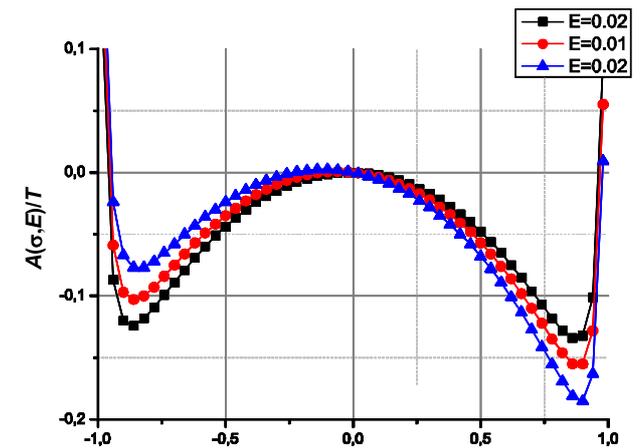


Рис.2. Зависимость функции A/T от параметра порядка σ для различных значений внешнего поля $\varepsilon(\tau)$ при $\tau = 0,65$

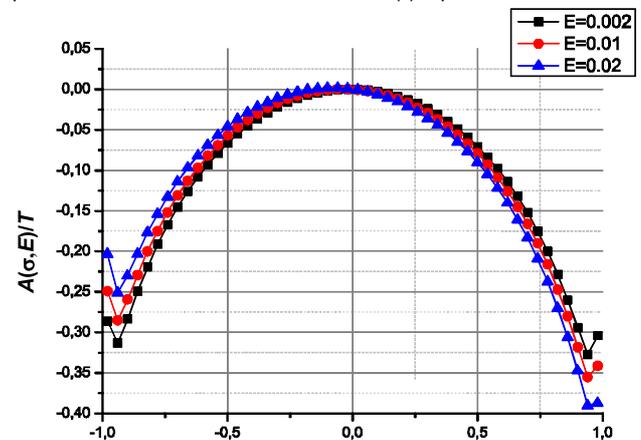


Рис.3. Зависимость функции A/T от параметра порядка σ для различных значений внешнего поля $\varepsilon(\tau)$ при $\tau = 0,5$

Рассмотрим положения множества всех точек экстремума свободной энергии на плоскости двух переменных, σ и τ которые связаны между собой уравнением состояния (7). Каждая из кривых на этой плоскости соответствует определенному значению внешнего поля ε , а множество всех точек экстремумов соответствует однопараметрическому семейству кривых (ε играет роль параметра). Некоторые из кривых этого семейства показаны на рис.4.

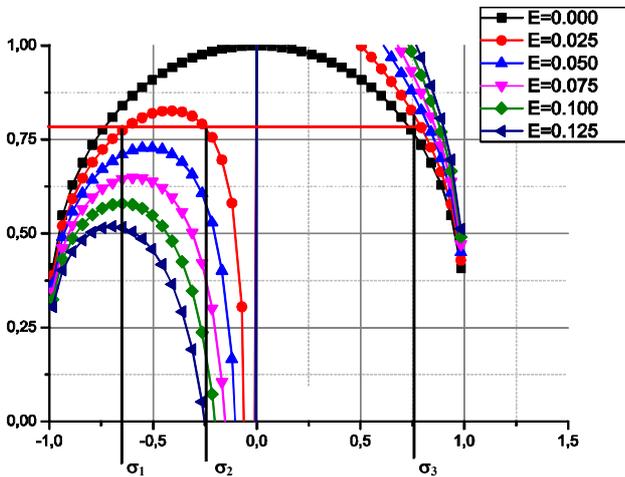


Рис.4. Зависимость положений точек экстремумов функции $A(\sigma, \varepsilon)/T$ от температуры τ и внешнего поля ε

В зависимости от значений τ и ε в системе реализуются либо одно (стабильное) состояние, либо два состояния (метастабильное и стабильное). На этом рисунке выделен случай $\tau \approx 0,76$, $\varepsilon = 0,025$: прямая $\tau = 0,76$ пересекает кривую в трех точках. Точка σ_1 соответствует метастабильному состоянию, точка σ_3 соответствует устойчивому состоянию, а точка σ_2 соответствует вершине барьера, которая должна быть преодолена в процессе переключения. Высота барьера определяется как разность между свободными энергиями системы в точках σ_2 и σ_1 .

Отметим, что точка неустойчивого равновесия (вершина барьера) достигается при значениях параметра порядка σ , близких к нулю. В этой окрестности свободная энергия системы является гладкой функцией, а поправка к свободной энергии квадратична как по внешнему полю, так и по параметру порядка. Поэтому свободная энергия системы в точке вершины барьера ничтожна. Совершенно иная ситуация имеет место для метастабильных состояний, по крайней мере, в случае, когда разница $\sigma_1 - \sigma_2$ мала. Тогда значение параметра порядка σ_1 близко к ± 1 , а в окрестностях точек ± 1 свободная энергия (6) сингулярна. В этом случае сходимость разложения свободной энергии (6) очень медленна, и необходимо использовать для свободной энергии точное разложение. Сингулярность поведения свободной энергии в окрестностях точек $\sigma = \pm 1$ становится особенно значительной при температурах $\tau < 0,7$.

Чтобы найти свободную энергию сегнетоэлектрика в метастабильном состоянии при этих темпера-

турах будем использовать выражение (6) при условии $\sigma = 1 - \delta$, $0 < \delta \ll 1$:

$$A(\sigma, \varepsilon) \approx T \left\{ \frac{\tau}{2} \left[\frac{1}{2} \ln \left(\frac{2}{\delta} \right) \right]^2 + \left(\frac{1}{2} - \varepsilon \right) \ln 2 + \left(\frac{1}{2} + \varepsilon \right) \ln \delta \right\}. \quad (14)$$

Отсюда найдем

$$\delta(\varepsilon, \tau) \approx 2 \exp \left(- \frac{4 \left(\varepsilon + \frac{1}{2} \right)}{\tau} \right). \quad (15)$$

Подставим выражение (15) в (14) и найдем значение свободной энергии в метастабильном состоянии сегнетоэлектрика

$$A(\sigma, \varepsilon)_{\sigma=\sigma_1} \approx T \left\{ \ln 2 - \left(1 - \frac{\tau}{2} \right) (2\varepsilon + 1)^2 \right\}, \quad |\varepsilon| < \varepsilon_{\max}(\tau). \quad (16)$$

Таким образом, при $\tau < 0,7$ высота энергетического барьера U для процессов переключения сегнетоэлектрика в этой модели выражается простой формулой

$$U = -T \left\{ \ln 2 - \left(1 - \frac{\tau}{2} \right) (2\varepsilon + 1)^2 \right\}. \quad (17)$$

Зависимость вероятности переключения α от температуры τ во внешнем поле ε имеет следующий вид

$$\alpha(\tau, \varepsilon) \alpha \exp \left(- \frac{U}{T} \right) = a \tau^\gamma \exp \left[- \left(1 - \frac{\tau}{2} \right) (2\varepsilon + 1)^2 \right], \quad (18)$$

где a и γ — феноменологические параметры. Это выражение может быть использовано для расчета и моделирования гистерезисных кривых сегнетоэлектриков в рамках релаксационной модели [5,7] термически активированных процессов переключения.

Основные результаты данной работы состоят в следующем:

1. Для описания процессов переключения в одноосных кристаллических сегнетоэлектриках с учетом переменного внешнего поля использованы уравнения релаксации из метастабильных состояний в равновесные термодинамические состояния.

2. Получено выражение для зависимости вероятности переключения одноосного сегнетоэлектрика от внешнего электрического поля.

Работа выполнена в рамках проектной части Госзадания Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № 3.3572.2017).

1. Лайнс М., Гласс А. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. М.: Мир, 1981. 736 с.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 304 с.
3. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Thermodynamics and kinetics of switching effects in ferroelectrics // Phys. Rev. B. 2002. V.65. P.174101-1-174101-14.
4. Scott J.F. Switching of ferroelectrics without domains // Adv. Mater. 2010. V.22. P.5315-5317.
5. Захаров А.Ю., Бичурин М.И., Yan Y., Priya S. Гистерезисные кривые кристаллических сегнетоэлектриков в переменном внешнем поле. Релаксационная модель // ЖТФ. 2014. Т.84. Вып.8. С.54-58.
6. Захаров А.Ю., Бичурин М.И. Моделирование гистерезисных кривых кристаллических сегнетоэлектриков с помощью параметров управляющего электрического поля // ЖТФ. 2015. Т.85. Вып.12. С.69-73.

7. Zakharov A.Yu., Bichurin M.I. Statistical thermodynamics of uniaxial ferroelectric: Exactly solved model // *Ferroelectrics*. 2019. DOI: 10.1080/00150193.2019.1592448.

References

1. Lines M., Glass A. Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford, Clarendon Press, 1979.
2. Strukov B.A., Levanyuk A.P. Ferroelectric Phenomena in Crystals. Berlin, Springer-Verlag, 1998. 308 p.
3. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Thermodynamics and kinetics of switching effects in ferroelectrics. *Phys. Rev. B*, 2002, vol.65, pp.174101-1-174101-14.

4. Scott J.F. Switching of ferroelectrics without domains. *Adv. Mater*, 2010, vol. 22, pp. 5315-5317.
5. Zakharov A.Iu., Bichurin M.I., Yan Y., Priya S. Hysteresis curves for ferroelectric crystals in a varying external field. Relaxation model. *Tech. Phys*, 2014, vol. 59, no. 8, pp.1158–1162.
6. Zakharov A.Iu., Bichurin M.I. Simulation of hysteresis curves of crystalline ferroelectrics using the controlling electric field parameters. *Tech. Phys.*, 2014, vol. 60, no. 12, pp.1803–1808.
7. Zakharov A.Iu., Bichurin M.I.. Statistical thermodynamics of uniaxial ferroelectric: Exactly solved model. *Ferroelectrics*, 2019. doi: 10.1080/00150193.2019.1592448.