

УДК 537.9; 537.226.4

**РЕЛАКСАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ГИСТЕРЕЗИСНЫХ ЯВЛЕНИЙ
В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ В ПЕРЕМЕННОМ ВНЕШНЕМ ПОЛЕ**

А.Ю.Захаров, М.И.Бичурин, Й.Ян*, С.Прия*

**RELAXATION MODEL OF THE HYSTERETIC PHENOMENA
IN CRYSTALLINE FERROELECTRICS IN VARIABLE EXTERNAL FIELD**

A.Yu.Zakharov, M.I.Bichurin, Y.Yan*, S.Priya*

Институт электронных и информационных систем НовГУ, anatoly.zakharov@novsu.ru

** Технический университет, Вирджиния, США*

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. На основе полученного решения выполнено численное исследование связи между частотой синусоидального внешнего поля и формой гистерезисных кривых. Результаты расчетов находятся в качественном согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: сегнетоэлектрик, поляризация, процессы переключения, гистерезис

The kinetic theory of switching processes in crystalline ferroelectric materials under the influence of alternating external electric field is formulated. The basic equations of relaxation processes from metastable states with account of external field are used. The exact analytical solutions of these equations at arbitrary time-dependent external field are obtained. Connection between the hysteresis loops shape and sinusoidal external electric field is investigated numerically. The numerical results were found to be in qualitative agreement with the experiments.

Keywords: ferroelectrics, polarization, switching processes, hysteresis curves

Введение: описание модели

Гистерезисные явления в конденсированных системах, включая сегнетоэлектрики, обусловлены существованием метастабильных состояний. Связь между поляризацией сегнетоэлектрика $P(t)$ и напряженностью внешнего электрического поля $E(t)$ носит нелокальный характер и зависит не только от термодинамических условий и физических свойств материала, но и от явного вида временной зависимости внешнего поля $E(t)$. Управление формой гистерезисных кривых сегнетоэлектрических материалов может быть осуществлено, если известна связь между функцией $E(t)$ и динамикой процессов переключения в сегнетоэлектрике.

В настоящее время существует несколько подходов к анализу процессов переключения в сегнетоэлектриках [1-8]. В частности, ранее нами было выполнено моделирование гистерезисного поведения сегнетоэлектрических керамик [8] на основе упрощенной модели, в которой пренебрежено переходами из всех метастабильных состояний, кроме граничных точек метастабильности. Результаты этого моделирования оказались в качественном согласии с экспериментальными данными [9,10]. Однако в рамках этой модели зависимость формы гистерезисных кривых от частоты управляющего поля описать невозможно.

Цель данной работы состоит в установлении связи между функциями $P(t)$ и $E(t)$ кристаллических сегнетоэлектриков для случая произвольной зависимости управляющего поля от времени t . Решение этой задачи основано на следующих допущениях относительно процессов переключения в сегнетоэлектриках:

1. Вероятность переключения одиночного домена из метастабильных состояний в устойчивые зависит от напряженности управляющего поля и описывается произвольной (однако известной) функцией $\alpha(E)$.

2. Процессы переключения доменов происходят независимо друг от друга.

3. Связь между параметром порядка одиночного домена и напряженностью внешнего электрического поля произвольна (но известна).

Рассмотрим модель одноосного кристаллического сегнетоэлектрика, в котором все N доменов имеют общее направление их осей. Каждый из доменов характеризуется собственным значением параметра порядка (локальный параметр порядка). Управляющее внешнее зависящее от времени электрическое поле $E(t)$ направлено вдоль общей оси всех доменов. Домены, для которых в текущий момент времени t поляризация $P(E(t))$ направлена вдоль внешнего поля, находятся в устойчивом термодинамическом состоянии. Домены с противоположным направлением поляризации находятся в метастабильных состояниях. Будем предполагать, что обе однозначные функции $P_{\pm}(E)$, определяющие связь между внешним электрическим полем и поляризацией домена, известны.

Зависимость вероятности переключения домена в единицу времени от внешнего поля описывается некоторой четной функцией $\alpha(E)$. Эта функция стремится к нулю при $E = 0$ и стремится к бесконечности в окрестности границ метастабильности $\pm E_0$.

Выберем одно из двух возможных направлений поляризации диполей в качестве положительно. Тогда при $-E_0 < E(t) < E_0$ часть доменов находится в метастабильных состояниях и участвует в процессах переключения.

Положим, что изменение управляющего поля с течением времени описывается известной функцией

$$E = E(t). \quad (1)$$

Тогда процессы релаксации описываются следующими уравнениями

$$\begin{cases} \frac{dN_1(t)}{dt} = \alpha(E)[- \theta(-E)N_1(t) + \theta(E)N_2(t)]; \\ N_1(t) + N_2(t) = \text{const} = N, \end{cases} \quad (2)$$

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

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x \geq 0; \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (3)$$

Исключая в системе (2) функцию $N_2(t)$, найдем уравнение относительно доли положительно ориентированных доменов $n_1(t) = \frac{N_1(t)}{N}$:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} + \alpha(E)n_1(t) = \alpha(E)\theta(E). \quad (4)$$

Решение этого уравнения с нулевым начальным условием $n_1(t)|_{t=0} = 0$ (при достаточно больших временах t система «забывает» о своем начальном состоянии) решается элементарно

$$n_1(t) = \int_0^t dt_1 \theta(E(t_1))\alpha(E(t_1))\exp[F(t_1) - F(t)], \quad (5)$$

где

$$F(t) = \int_0^t \alpha(E(t_1))dt_1 — \quad (6)$$

неубывающая функция времени.

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

$$n_2(t) = 1 - n_1(t). \quad (7)$$

Формально точное решение эволюционных уравнений (2), определяемое соотношениями (5, 7), в общем виде не позволяет выполнить детальный качественный анализ решения. Качественное и количественное поведение решения (5) существенно зависит от явного вида функций $\alpha(E)$ и $E(t)$.

Полиномиальная вероятность переключения и гармоническое управляющее поле: численные расчеты

Один из вариантов аналитического представления функции $\alpha(E)$ заключается в следующем. Выберем функцию $\alpha(E)$ в виде суммы двух слагаемых,

первое из которых доминирует в окрестности точки $E = 0$ (это слагаемое аппроксимируется квадратичной функцией E/E_0), а второе слагаемое доминирует в окрестности точек $E_{1,2} = \pm E_0$ (это слагаемое аппроксимируется достаточно высокой степенью от E/E_0):

$$\alpha(E) = a_1 \left(\frac{E}{E_0} \right)^2 + a_2 \left(\frac{E}{E_0} \right)^{2m}, \quad (8)$$

здесь a_1 и a_2 — некоторые константы.

Таким образом, выберем функцию $\alpha(E)$ в форме (8), содержащей три параметра a_1, a_2, m . Параметр m требуется взять достаточно большим, чтобы достигать полного опустошения метастабильных состояний при достижении управляющим полем величин $\pm E_0$.

Подстановка выражения (8) в (6) для синусоидального управляющего поля

$$E(t) = A \sin(\omega t), \quad (9)$$

приводит к интегралам, которые вычисляются в элементарных функциях. Результат интегрирования содержит линейный и осциллирующий во времени члены:

$$F(n, t) = \int_0^t \sin^{2n}(\omega t) dt = \frac{(2n)!}{[2^n n!]^2} t + \frac{(-1)^n}{2^{2n} \omega} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k C_{2n}^k \frac{\sin[2(n-k)\omega t]}{n-k}, \quad (10)$$

где $C_{2n}^k = \frac{(2n)!}{k!(2n-k)!}$ — биномиальные коэффициенты.

Таким образом, функция, определенная выражением (11), имеет вид:

$$F(t) = a_1 \left(\frac{A}{E_0} \right)^2 \left[\frac{1}{2} t + \varphi_2(t) \right] + a_2 \left(\frac{A}{E_0} \right)^{2m} \left[\frac{(2m)!}{[2^m m!]^2} t + \varphi_{2m}(t) \right], \quad (11)$$

где $\varphi_{2n}(t)$ — периодические функции времени, задаваемые соотношением

$$\varphi_{2n}(t) = \frac{(-1)^n}{2^{2n} \omega} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k C_{2n}^k \frac{\sin[2(n-k)\omega t]}{n-k}. \quad (12)$$

В качестве иллюстрации представим график зависимости n_1 от произведения ft ($f = \omega/2\pi$) для частот $f = 1, 0; 4, 0; 16, 0$ при переменном внешнем поле (9). Здесь выбраны следующие значения безразмерных параметров: $\frac{A}{E_0} = 1,4$ (амплитуда внешнего поля должна превосходить границу метастабильности $A > |E_0|$), $a_1 = 5$, $a_2 = 1,5$, $m = 10$ (в идеале должно быть $m \rightarrow \infty$, в реальности достаточно условие $m \gg 1$). Результаты расчетов представлены на рис.1.

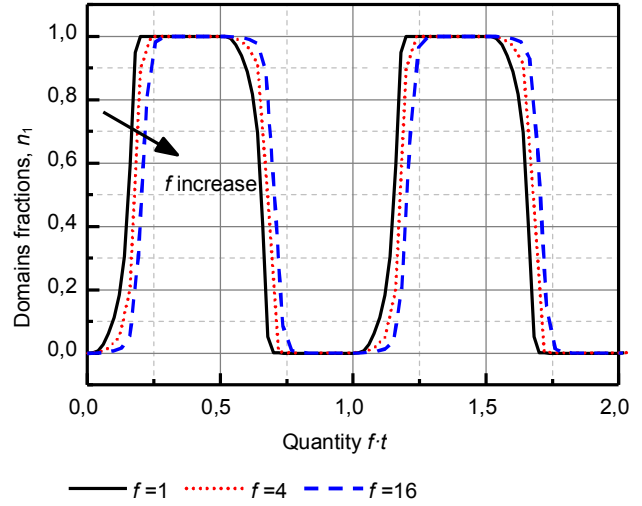


Рис.1. Зависимость доли положительно ориентированных доменов n_1 (ось ординат) от величины ft (ось абсцисс) при безразмерных частотах управляющего поля $f = 1; 4; 16$

Расчет показывает, что изменение формы кривых $n_1(t)$ обусловлено не только изменением масштаба времени: в переменных $ft - n_1$ форма кривой с ростом частоты подвергается изменению. Физический смысл этого явления состоит в следующем: при низких частотах система медленно проходит область малых значений внешнего поля и за это время даже нечастые переключения имеют достаточно времени для накопления. С возрастанием частоты большая часть переключения происходит в окрестности границ метастабильности $\pm E_0$. Эта закономерность становится особенно очевидной, если результаты вычислений представить в переменных $n_1(t) - E(t)$.

Эволюция формы гистерезисных кривых в переменных «доля положительно ориентированных доменов» — «напряженность внешнего поля» с изменением частоты показана на рис.2. Заметим, что с увеличением частоты управляющего поля происходит приближение гистерезисных кривых $n_1 - E$ к прямоугольной форме.

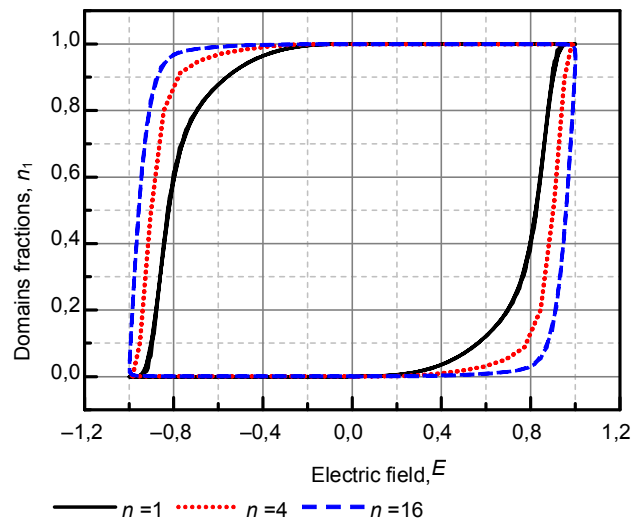


Рис.2. Гистерезисные кривые для доли положительно ориентированных доменов n_1 в зависимости от напряженности электрического поля E при безразмерных частотах управляющего поля $f = 1; 4; 16$

Однако наибольший интерес представляют гистерезисные кривые для поляризации. Связь между функциями $n_1(t)$ и $E(t)$ имеет следующий вид

$$P(t) = n_1(t)P_+(E(t)) + [1 - n_1(t)]P_-(E(t)), \quad (13)$$

где $P_{\pm}(E)$ — однозначные функции, определяющие зависимость параметра порядка одиночного домена от управляющего поля с учетом метастабильных состояний.

В общем случае функции $P_{\pm}(E)$ неизвестны и зависят от выбора модели сегнетоэлектрика. В случае модели с дальнедействующим междипольным потенциалом взаимосвязь между внешним полем и параметром порядка домена устанавливается соотношением [11]:

$$E = \frac{\tau}{2} \ln \left[\frac{1+P}{1-P} \right] - P, \quad (14)$$

где τ, P, E — безразмерные температура, параметр порядка и напряженность внешнего поля соответственно:

$$\tau = \frac{T}{T_c}, \quad P = \frac{\langle p \rangle}{p_0}, \quad E = \frac{Ep_0}{T_c}, \quad (15)$$

T — температура образца, T_c — температура Кюри, $\langle p \rangle$ — среднее значение величины дипольного момента ячейки.

Границы метастабильности находятся в точках $M_1^{(0)}(p_1^{(0)}, E_1^{(0)})$ и $M_2^{(0)}(p_2^{(0)}, E_2^{(0)})$ на плоскости переменных (P, E) . Эти точки находятся из условия обращения в нуль производной правой части уравнения (14) по P :

$$\begin{cases} p_{1,2}^{(0)} = \pm \sqrt{1 - \tau}; \\ E_{1,2}^{(0)} = \frac{\tau}{2} \ln \left[\frac{1 + p_{1,2}^{(0)}}{1 - p_{1,2}^{(0)}} \right] - p_{1,2}^{(0)}. \end{cases} \quad (16)$$

Таким образом, в данной модели безразмерные значения внешнего поля и параметра порядка на границах метастабильности определяются однозначно по безразмерной температуре образца.

Функции $P_{\pm}(E)$ — две ветви решения уравнения (14) относительно P с «привязкой» к точкам $M_{1,2}^{(0)}$ соответственно. Поскольку точное аналитическое решение этого уравнения вряд ли возможно, рассмотрим следующий метод приближенного решения.

Вначале приведём уравнение (14) к эквивалентной форме и используем «привязку» к точке $M_1^{(0)}$. В итоге получим систему уравнений:

$$\begin{cases} P_+(E) = \tanh \left(\frac{E + P_+(E)}{\tau} \right); \\ p_1^{(0)}(E_1^{(0)}) = \tanh \left(\frac{E_1^{(0)} + p_1^{(0)}(E_1^{(0)})}{\tau} \right). \end{cases} \quad (17)$$

Введем обозначение

$$\delta(E) = P_+(E) - p_1^{(0)}(E_1^{(0)}) \quad (18)$$

и получим уравнение относительно $\delta(E)$:

$$\delta(E) = \frac{\tau \tanh \left(\frac{E - E_1^{(0)} + \delta(E)}{\tau} \right)}{1 + p_1^{(0)} \tanh \left(\frac{E - E_1^{(0)} + \delta(E)}{\tau} \right)}. \quad (19)$$

Поскольку абсолютное значение производной правой части этого уравнения по $\delta(E)$ менее единицы при всех значениях входящих переменных и параметров, то уравнение (19) может быть решено методом простых итераций с любой желаемой точностью:

$$\delta_{n+1}(E) = \frac{\tau \tanh \left(\frac{E - E_1^{(0)} + \delta_n(E)}{\tau} \right)}{1 + p_1^{(0)} \tanh \left(\frac{E - E_1^{(0)} + \delta_n(E)}{\tau} \right)}. \quad (20)$$

Зададим начальное значение $\delta_0(E) = 0$. После M итераций получим

$$P_+(E) \approx p_1^{(0)} + \delta_M(E). \quad (21)$$

Функция $P_-(E)$ может быть найдена с помощью $P_+(E)$:

$$P_-(E) = -P_+(-E). \quad (22)$$

Таким образом, у нас имеется всё необходимое для вычисления гистерезисных кривых сегнетоэлектрика.

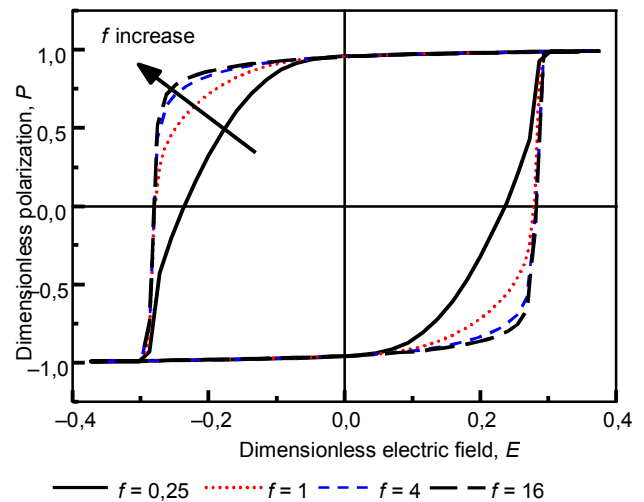


Рис.3. Гистерезисные кривые для безразмерной поляризации P как функции от безразмерной напряженности электрического поля E при частотах управляющего поля $f = 0,25; 1; 4; 16$

Использование выражения (21) и (22) для $P_{\pm}(E(f, t))$, а также (5) для $n_1(t)$ в соотношении (13) позволяет выполнить численные расчёты поляризации. Численные расчеты выполнены для следующих значений параметров $\tau = 0,5$, $A_1 = 1,4$, $a_1 = 5,0$, $a_2 = 1,5$ при частотах внешнего поля $f = 0,25; 1,0; 4,0; 16,0$. Результаты представлены на рис.3.

Заключение

Основные результаты данной работы состоят в следующем:

1. Для описания процессов переключения в одноосных кристаллических сегнетоэлектриках с учё-

том переменного внешнего поля использованы уравнения релаксации из метастабильных состояний в равновесные термодинамические состояния.

2. Найдены точные аналитические решения уравнений при произвольной зависимости вероятностей распада метастабильных состояний от внешнего поля $\alpha(E)$ и при произвольной зависимости внешнего поля от времени $E(t)$.

3. Выполнены численные расчеты гистерезисных кривых в безразмерных переменных для модельных выражений функции $\alpha(E)$ и синусоидального внешнего поля. Показано, что форма гистерезисных кривых существенно зависит от частоты управляющего поля.

Особо следует отметить, что форма гистерезисных кривых сегнетоэлектрических материалов предопределяется двумя функциями:

1) зависимостью вероятности распадов метастабильных состояний от внешнего электрического поля $\alpha(E)$;

2) зависимостью управляющего внешнего поля от времени $E(t)$.

Таким образом, имеется два типа проблем, связанных с моделированием гистерезисных явлений в сегнетоэлектрических материалах.

1. Прямые задачи: управление формой гистерезисных кривых посредством внешнего электрического поля $E(t)$, которое в случае синусоидального поля содержит два управляющих параметра — амплитуду и частоту. В общем случае, конечно, количество управляющих параметров внешнего поля может быть значительно увеличено, если не ограничиваться синусоидальной формой функции $E(t)$. Решение прямых проблем возможно, если функция $\alpha(E)$ известна.

2. Обратные задачи: нахождение явного вида функции $\alpha(E)$ по форме гистерезисных кривых при

различных функциональных зависимостях управляющего поля от времени $E(t)$. Эти проблемы могут способствовать выяснению микроскопических механизмов процессов переключения в сегнетоэлектрических материалах.

1. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Thermodynamics and kinetics of switching effects in ferroelectrics // *Phys. Rev.B.* 2002. V.65. P.174101.
2. Kaupužs J., Rimshans J., Smyth N.F. Polarization kinetics in ferroelectrics with regard to fluctuations // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2008. V.16. P.065004-1.
3. Dong W.D., Pisani D.M., Lynch C.S. A finite element based phase field model for ferroelectric domain evolution // *Smart Mater. Struct.* 2012. V.21. P.094014.
4. Tagantsev A.K., Stolichnov I., Setter N. et al. Non-Kolmogorov-Avrami switching kinetics in ferroelectric thin films // *Phys. Rev B.* 2002. V.66. P.214109.
5. Genenko Yu.A., Zhukov S., Yampolskii S.V. et al. Universal polarization switching behavior of disordered ferroelectrics // *Adv. Funct. Mater.* 2012. V.22. P.2058-2066.
6. Schütrumpf J., Zhukov S., Genenko Y.A., von Seggern H. Polarization switching dynamics by inhomogeneous field mechanism in ferroelectric polymers // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. V.45. P.165301.
7. Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q., Rodriguez B.J.. Local polarization dynamics in ferroelectric materials // *Rep. Prog. Phys.* 2010. V.73. P.056502.
8. Zakharov A.Yu., Bichurin M.I., Yan Yongke, Priya S. Modeling the Hysteretic Behavior of Textured and Random Ferroelectric Ceramics // *Solid State Phenomena.* 2013. V.202. P.127.
9. Yan Y., Cho K.-H., Priya S. Templated Grain Growth of <001>-Textured 0.675Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-0.325PbTiO₃ Piezoelectric Ceramics for Magnetic Field Sensors // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V.94. P.1784.
10. Yan Y., Wang Yu.U., Priya S. Electromechanical Behavior of [001]-textured Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ ceramics // *Appl. Phys. Lett.* 2012. V.100. P.192905.
11. Zakharov A.Yu., Bichurin M.I., Evstigneeva N.V. Exactly solvable model of uni-axial ferroelectrics // *arXiv:1105.0930v1 [cond-mat.mtrl-sci]* 4 May 2011, 5 p.