

05

Идентификация параметров сегнетоэлектриков оптимизационным методом

© П.Ю. Гузенко, С.А. Кукушкин, А.В. Осипов,
А.Л. Фрадков, В.В. Спирин

Институт проблем машиноведения РАН, С.-Петербург
CICESE Research Center, P.O.Box 434944 San Diego, USA

Поступило в Редакцию 14 июля 2004 г.

Предлагается метод определения физических параметров сегнетоэлектрических кристаллов по эволюции тока переключения. Приводятся алгоритмы раздельной и совместной идентификации таких параметров, как межфазное поверхностное натяжение σ и кинетический коэффициент β_0 .

1. Введение. Сегнетоэлектрические кристаллы и пленки широко применяются в микроэлектронике и других областях техники [1]. Наиболее существенным свойством сегнетоэлектриков является их способность изменять направление поляризации на противоположное [1–6], в результате чего возникает ток переключения [3–7]. Явление переключения в сегнетоэлектриках в настоящее время интенсивно изучается [3–12].

Кинетическая теория переключения в сегнетоэлектриках со 180° -доменами, основанная на строгой теории фазовых переходов первого рода, была развита в цикле работ [13,14]. Исследования, проведенные в этих работах, показали, что процесс переключения доменов в электрическом поле является фазовым переходом первого рода и может быть описан системой кинетических уравнений, формально подобной системе уравнений, описывающей другие фазовые переходы первого рода. Полученные в результате решения этой системы уравнений формулы позволяют вычислить величину тока переключения в зависимости от микро- и макроскопических параметров и структуры сегнетоэлектрического кристалла. В частности, было показано [13,14], что ток переключения однозначно связан с такими параметрами, как межфазное поверхностное натяжение и кинетический коэффициент,

описывающими смещение атомов из одной подрешетки кристалла в другую. Важнейшими характеристиками переключения являются величина тока переключения и его длительность [3–7]. В зависимости от значения этих характеристик возможны те или иные применения сегнетоэлектрических материалов в технических устройствах. Обычно измеряемый экспериментально ток переключения сравнивается с различными полуэмпирическими моделями с использованием различных подгоночных параметров [6]. На основании этого делаются выводы о механизме переключения в тех или иных сегнетоэлектрических материалах. Этот подход, однако, не позволял однозначно определять характеристики сегнетоэлектрического материала, поскольку полуэмпирические модели не отражают истинной природы процесса переключения.

На сегодняшний день одним из спорных вопросов остается вопрос о величине поверхностного натяжения доменных стенок в сегнетоэлектрических кристаллах [5], которое определяет кинетику переключения. Во многих работах часто делаются некорректные выводы о невозможности использования классической теории зарождения для вычисления скорости нуклеации в сегнетоэлектриках. Подобные заключения основываются на том, что рассчитанная на основе классической теории зарождения скорость нуклеации имеет низкое по сравнению с наблюдаемыми экспериментальными данными значение. Это связано с тем, что при расчете скорости нуклеации, как правило, используют завышенное по сравнению с реальным значение поверхностного натяжения и не учитывают зарождение на дефектах кристалла. Поверхностное натяжение определяется различными методами [15], в том числе по углу смачивания жидкости на воздухе или в вакууме. Однако значение поверхностного натяжения, которое входит в выражение, описывающее скорость нуклеации зародышей [13,14], отличается от величины поверхностного натяжения, определяемого методом смачивания. Это связано с тем, что при переключении домены с противоположной ориентацией соприкасаются друг с другом и на границе между ними вектор поляризации изменяет свое значение. Таким образом, поверхностное натяжение, которое определяет процесс переключения, скорее, есть межфазная поверхностная энергия между доменами с противоположной поляризацией. Именно поэтому поверхностное межфазное натяжение можно экспериментально определить только измерив скорость зарождения доменов переполаризации.

В выражение для скорости зарождения доменов [13,14] помимо поверхностного натяжения входят и другие неоднозначно определяемые параметры, а именно кинетический коэффициент β_0 , который зависит от энергии активации смещения атомов в решетке сегнетоэлектрического кристалла.

Поскольку вид функциональной зависимости тока переключения связан с зависимостью скорости нуклеации доменных стенок от поверхностного натяжения и кинетического параметра β_0 , мы предполагаем, что может быть решена обратная задача — по экспериментальной зависимости тока переключения в постоянном электрическом поле найти скорость зарождения реполяризованных доменов, что, в свою очередь, позволит определить параметры материала.

Таким образом, цель настоящей работы состоит в исследовании возможности определения таких параметров материала, как поверхностное натяжение и энергии активации атомного сдвига в кристаллических ячейках по наблюдаемому экспериментальному значению тока переключения.

2. Ток переключения в сегнетоэлектриках. Зависимость плотности тока переключения от времени в сегнетоэлектрическом конденсаторе имеет вид [3]

$$j = -2P_{z10} \frac{d(1-Z)}{dt}, \quad (1)$$

где $d(1-Z)/dt$ — скорость изменения доли объема $Q = 1 - Z$ сегнетоэлектрика, который еще не успел переключиться, P_{z10} — исходное значение спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, $Z = 1 - Q$ — степень заполнения объема сегнетоэлектрика доменами реполяризации.

В работах [13] и [14] было показано, что для нахождения Z , а соответственно и тока переключения, необходимо решить следующую систему уравнений:

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{Z'}{\xi} \right)' \right]' = \frac{2\omega}{t_0^2} I(\xi(t)), \quad (2)$$

где $I(\xi(t))$ — скорость нуклеации доменов [13], $\xi(t) = \frac{\bar{P} - P_{z10}}{P_{z10}}$ — реполяризация в момент времени t , P_{z10} — величина равновесной поляризации кристалла, t_0 — характерное время роста [13], $t_0 = \left(\frac{2\beta_0(\pi H\omega)^{1/2}\omega P_{z10}^2}{k_B T \chi \epsilon_0} \right)^{-1}$, χ — диэлектрическая восприимчивость,

ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, $\beta_0 = N_v \nu \exp(-V_0/k_B T)$, V_0 — высота энергетического барьера для поворота элементарного диполя в ячейке из состояния с одним направлением поляризации в другое в отсутствие внешнего поля, ν — частота колебаний атомов в ячейке, N_v — число элементарных ячеек в единице объема кристалла, $N_v = 1/\omega$, ω — объем на одну элементарную ячейку.

В последнем выражении штрих обозначает производную по времени:

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{j}{\xi} \right)' \right]' = - \frac{4\omega P_{z10}}{t_0^2} I(\xi). \quad (3)$$

Поскольку выражение для тока переключения имеет вид [13,14]:

$$j = - \frac{2P_{z10} \left(\frac{\xi_0}{\tau} - \frac{\xi}{\tau} - \xi' \right) (1-Z)}{\left(\frac{P_{z2}}{P_{z10}} - 1 - \xi \right)}, \quad (4)$$

где ξ_0 — начальное значение переполаризации.

Подставляя (4) в (3), получим

$$\left[\frac{1}{\xi} \left(\frac{\left(\frac{\xi_0}{\tau} - \frac{\xi}{\tau} - \xi' \right) (1-Z)}{\left(\frac{P_{z2}}{P_{z10}} - 1 - \xi \right) \xi} \right)' \right]' = \frac{2\omega}{t_0^2} I(\xi). \quad (5)$$

Начальными условиями являются условия равенства нулю тока переключения, его производных по времени и пересыщения.

Зависимость $I(\xi)$ была определена ранее для случая переключения в сегнетоэлектриках со 180°-доменами и „нормальным“ механизмом роста доменов [13,14], перепишем ее в виде

$$I(\xi) = I_0 \xi^{1/2} e^{-\frac{\alpha}{\xi}}, \quad (6)$$

где $I_0 = \frac{N_v \beta_0 \omega P_{z10} \sqrt{H}}{\sqrt{k_B T \chi \varepsilon_0}}$; $\alpha = \frac{\pi H \sigma^2 \chi \varepsilon_0}{2 k_B T P_{z10}^2}$.

Решая систему уравнений (3)–(6) с учетом полученных в работах [13–14] результатов, можно определить все основные характеристики процесса переключения.

Сравнивая теоретические зависимости тока переключения с экспериментальными, можно определить константы I_0 , t_0 и α , входящие в выражение для потока зародышей $I(\xi)$. По этим данным можно

определить ряд констант сегнетоэлектриков (поверхностное натяжение σ , кинетические коэффициенты β_0 и др.). Более того, полученные уравнения позволяют определить поток и число доменов переключения, образующихся в процессе переполаризации. Определенное таким образом число доменов можно сравнить с числом доменов, определяемым другими методами, например при их непосредственном прямом наблюдении [3,4,8].

Таким образом, исследование тока поляризации в сегнетоэлектриках открывает уникальные возможности для исследования некоторых трудно определяемых параметров материалов.

3. Идентификация неизмеряемых параметров. Для вывода алгоритмов идентификации перепишем уравнения (3)–(6) в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений с вектором состояния $y(t) = [y_0 y_1 y_2 y_3]^T$:

$$\frac{d}{dt}y(t) = \begin{cases} \xi(0) - y_2 y_0 \frac{P-1-y_0}{1-y_1} + 10^8 y_0 \\ y_0 y_2 \\ y_0 y_3 \\ I_0 \sqrt{y_0} \exp \frac{-\alpha}{y_0} \end{cases}, \quad (7)$$

где $P = P_{z2}/P_{z10}$, $\xi(0) = \xi_0/\tau$, $y_0 = \xi$, $y_1 = Z$, $y_2 = \xi^l$.

Идентификация параметра α . Обозначим неизвестное значение параметра α через α_* , соответствующую функцию тока переключения — $j_*(t)$. Предположим, что значения всех остальных параметров (I_0 , ξ_0 и др.) известны точно. Затем составим функцию J аргумента α следующим образом:

$$J(\alpha) = \int_0^{\infty} [j(t) - j_*(t)]^2 dt, \quad (8)$$

где $j(t)$ — ток переключения, соответствующий значению α . Очевидно, если начальные условия при вычислении $j(t)$ и $j_*(t)$ совпадают, то функция $J(\alpha)$ достигает абсолютного минимума при $\alpha = \alpha_*$: $J(\alpha_*) = 0$. Сформулируем задачу идентификации как минимизационную задачу

$$\hat{\alpha} = \arg \min_{\alpha \in [\alpha^-, \alpha^+]} J(\alpha), \quad (9)$$

где начальный отрезок $[\alpha^-, \alpha^+]$ выбирается из физических соображений.

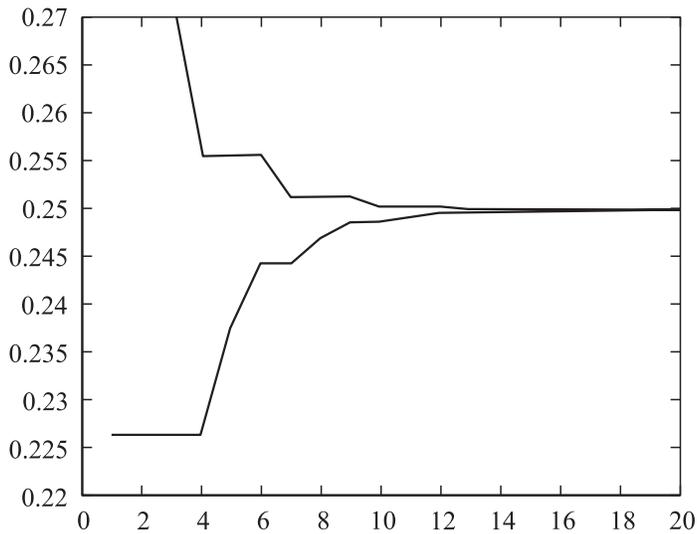


Рис. 1. Верхняя и нижняя оценки для $\alpha_* = 0.25$.

В соответствии с [13] имеем $\alpha = \frac{\pi H \sigma^2 \chi \epsilon_0}{2k_B T P_{z10}^2}$. Так, для кристаллов *TGS* в [13] было показано, что при $T = 300$ К значение α может меняться от $8 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-1}$.

Для решения задачи минимизации (9) используется метод золотого сечения [16–19], являющийся оптимальным по критерию минимизации количества вычислений минимизируемой функции.

Для моделирования использовались следующие значения параметров системы (8): $\alpha = 0.25$, $I_0 = 10^{30}$, $P = 1.2$, $\xi_0 = 1.5 \cdot 10^6$, $y(t=0) = [10^{-10} 0 0 0]^T$, интервал интегрирования от 0 до $2 \cdot 10^{-5}$, начальный отрезок $[\alpha^-, \alpha^+] = [0.15, 0.35]$.

Для интегрирования системы (7) использовался метод Эйлера с постоянным шагом, лучше преодолевающий особенности правых частей (7).

Типичный процесс сходимости алгоритма идентификации показан на рис. 1. Достигается точность приблизительно 10^{-5} после не более чем 35 шагов алгоритма минимизации.

Идентификация параметра I_0 . Для той же самой системы (7) обозначим неизвестное значение параметра I_0 через I_* , соответствующее значение тока переключения — $j_*(t)$, и вновь предположим, что значения всех остальных параметров (α_0 , ξ_0 и др.) известны точно. Составим функцию J аргумента I следующим образом:

$$J(I) = \int_0^{\infty} [i(t) - j_*(t)]^2 dt, \quad (10)$$

где $j(t)$ — ток переключения, соответствующий значению I , и переформулируем задачу идентификации как нахождение величины

$$\hat{I} = \arg \min_{I \in [I^-, I^+]} J(I), \quad (11)$$

где начальный отрезок $[I^-, I^+]$ выбирается исходя из физических соображений. Значения I_0 могут изменяться от $1 \cdot 10^{29}$ до $1 \cdot 10^{31}$.

Эта задача также решается методом золотого сечения. Начальный отрезок $[I^-, I^+] = [10^{29}, 10^{31}]$ при идентифицируемом значении 10^{30} . Процессы сходимости алгоритма идентификации аналогичны предыдущему случаю. Достигается точность приблизительно 10^{-4} после не более чем 40 шагов алгоритма минимизации.

Совместная идентификация параметров α и I_0 . Для той же самой системы (7) обозначим неизвестное значение параметра α через α_* , неизвестное значение параметра I_0 через I_* , соответствующее паре (α_*, I_*) значение тока переключения — $j_*(t)$. Далее предположим, что значения всех остальных параметров (ξ_0 и др.) известны точно, и составим функцию J двух аргументов α и I следующим образом:

$$J(\alpha, I) = \int_0^{\infty} [j(t) - j_*(t)]^2 dt, \quad (12)$$

где $j(t)$ — ток переключения, соответствующий паре (α, I) . Таким образом, задача идентификации сведена к следующей:

$$(\hat{\alpha}, \hat{I}) = \arg \min_{(\alpha, I) \in [\alpha^-, \alpha^+] \times [I^-, I^+]} J(\alpha, I). \quad (13)$$

Значения α и I_0 могут изменяться в указанных ранее пределах, начальная точка выбирается в указанном в [13] прямоугольнике.

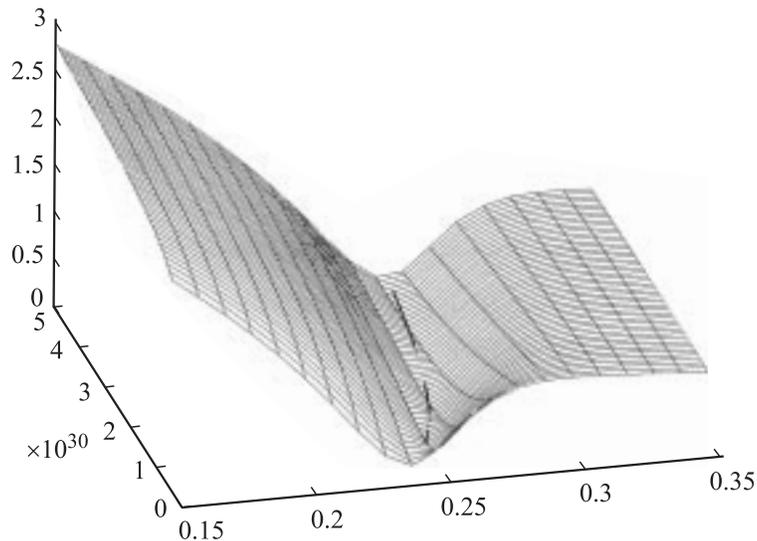


Рис. 2. График функции $J(\alpha, I)$ и процесс сходимости оценки параметров к точке минимума целевой функции для $\alpha_* = 0.25$, $I_0 = 10^{30}$.

Исследование поверхности графика функции $J(\alpha, I)$ обнаруживает ее невыпуклый и овражный характер (рис. 2). Поэтому для минимизации был разработан численный координатно-овражный метод на основе метода покоординатного спуска и овражного метода Гельфанда–Цейтлина [17]. В предложенном методе производится чередование шагов покоординатного спуска с так называемыми овражными шагами, выполняемыми в направлении между двумя последовательными точками — результатами спуска в сторону точки с меньшим значением целевой функции. Величина овражного шага h подбиралась по результатам численных экспериментов. Наилучшие результаты были получены при $h = -0.4 \cdot 10^{-30}$, при начальном значении $I_0 = 5 \cdot 10^{-30}$.

Типичная траектория поиска показана на рис. 2. Установлено, что после примерно 25 шагов по дну оврага достигается погрешность идентификации, не превышающая 10^{-5} по параметру α и 10^{-3} по параметру I_0 .

Теперь, зная оценки точных значений α и I_0 , в соответствии с формулами (6) можно найти поверхностную межфазную энергию σ , кинетический коэффициент β_0 и соответствующую высоту энергетического барьера V_0 .

В заключение отметим, что подобным образом могут быть определены эти параметры не только для сегнетоэлектриков со 180° -доменами сегнетоэлектриков, но и для многоосных сегнетоэлектриков [1,2].

Данная работа была частично поддержана РФФИ (гранты 02–01–00765, 03–01–00574, 03–03–32503), Федеральной целевой программой „Интеграция“ (проект В0026), программой фундаментальных исследований президиума РАН № 19 „Управление механическими системами“ (проект 1.4), Мексиканским проектом „CONACYT“ (project 32208) и Фондом содействия отечественной науке.

Список литературы

- [1] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 304 с.
- [2] Иона Ф., Широне Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 543 с.
- [3] Cudney R.S., Fousek J., Zdonic M., Gunter P., Garret M., Rytz D. // Phys. Rev. Letters. 1994. V. 72. N 24. P. 3883–3886.
- [4] Shur V.Ya., Rumyantsev E.L., Makarov S.D. // J. of Applied Physics. 1998. V. 84. N 1. P. 445–451.
- [5] Tagantsev A.K., Stolichnov I., Colla E.L., Setter N. // Journal of Applied Physics. 2001. V. 90. N 3. P. 1387–1402.
- [6] Шур В.Я., Николаева У.В., Шишкин Е.И., Кожевников В.Л., Черных А.П. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 11. С. 2055.
- [7] Dontzova L.I., Tikhomirova N.A., Shuvalov L.A. // Ferroelectrics. 1989. V. 97. P. 87.
- [8] Ishibashi Y., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1971. V. 31. N 2. P. 506–510.
- [9] Duiker H.M., Beale P.D., Scott J.F., Paz de Araujo C.A., Melnick B.M., Cuchiard J.D., MacMillan L.D. // J. Appl. Phys. 1990. V. 68. P. 5783.
- [10] Bratkovsky A.M., A.P. Levanyuk A.P. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 84. N 14. P. 3177–3180.
- [11] Molotskii M., Kris R., Rosenmann G. // J. Appl. Phys. 2000. V. 88. N 9. P. 5318–5327.
- [12] Bratkovsky A.M., Levanyuk A.P. // Phys. Rev. Lett. 2000. V. 85. N 21. P. 4614–4617.

- [13] *Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 1. С. 80; В. 1. С. 88; В. 2. С. 312.
- [14] *Kukushkin S.A., Osipov A.V.* // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. N 17. P. 410.
- [15] *Русанов А.И., Прохоров В.А.* Межфазная тензометрия. СПб: Химия, 1994. 398 с.
- [16] *Поляк Б.Т.* Введение в оптимизацию. М., 1983.
- [17] *Карманов Б.Г.* Математическое программирование. М., 1975.
- [18] *Kukushkin S.A., Osipov A.V., Guzenko P.Yu., Spirin V.V.* // Proc. Int. Conf. „Physics and Control“ (SPb., 2003). 2003. V. 3. P. 937–941.
- [19] *Захаров М.А., Кукушкин С.А., Осипов А.В.* // ФТТ. 2004. Т. 46 В. 7. С. 1238.