

06

## Переполяризация многоосных сегнетоэлектриков в электрическом поле\*

© Б.М. Даринский<sup>1</sup>, А.П. Лазарев<sup>1</sup>, А.С. Сигов<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Московский государственный технический университет радиотехники, электроники и автоматики, Москва, Россия

E-mail: darinskii@mail.ru, lazarevap50@mail.ru

Рассматриваются механизмы переключения вектора спонтанной поляризации под действием сильных электрических полей. Показано, что переполяризация может происходить по механизму потери устойчивости с изменением длины вектора поляризации или с изменением его направления. Сформулированы условия, определяющие механизм потери устойчивости. На конкретном примере титаната бария показано, что при температуре 327 К происходит смена механизма потери устойчивости. Для получения результатов был использован топологический метод клеточных комплексов, разработанный авторами ранее.

Переполяризация сегнетоэлектриков всегда привлекала к себе внимание специалистов, так как она порождает ряд явлений, важных для практики. Отметим, что переключение сегнетоэлектрических доменов лежит в основе элементов компьютерной памяти и возникновения электронной эмиссии из сегнетоэлектрических катодов [1,2]. В подавляющем большинстве работ исследован процесс переполяризации при относительно низких электрических полях, при которых она реализуется путем зарождения и движения доменных границ и имеет большое время протекания. Для достижения малых времен переполяризации можно использовать большие электрические поля, которые синфазно переключают тот объем сегнетоэлектрического кристалла, в котором они достигаются. Целью настоящей работы явилось исследование возможных механизмов переключения поляризации в этих условиях с использованием ранее разработанных авторами топологических методов [3–8], для которых характерна наглядность моделей физических процессов и закономерностей.

Рассматривается сегнетоэлектрический кристалл кубической структуры, в котором при некоторой температуре происходит фазовый переход второго рода с возникновением спонтанной поляризации, вектор которой направлен вдоль одного из ребер куба. Неравновесный термодинамический потенциал  $F$  такого кристалла как функция компонент  $P_1$  и  $P_2$  вектора поляризации представляется в следующем виде:

$$F = \frac{a}{2} (P_1^2 + P_2^2) + \frac{b}{4} (P_1^2 + P_2^2)^2 + \frac{c}{2} P_1^2 P_2^2 - P_1 E. \quad (1)$$

Здесь коэффициенты  $a, b$  считаются положительными.  $E$  — напряженность электрического поля, направленного вдоль первой оси.

\* Доклад на XX Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XX). Красноярск, 18–22 августа 2014 г. Материалы конференции частично опубликованы в выпуске 3 за 2015 г.

Множество критических точек векторного поля, которое порождается градиентом  $\nabla F$ , находится из условия равновесия, представляемое системой нижеследующих уравнений:

$$aP_1 + b(P_1^2 + P_2^2)P_1 + cP_1P_2^2 - E = 0, \quad (2)$$

$$aP_2 + b(P_1^2 + P_2^2)P_2 + cP_2P_1^2 = 0. \quad (3)$$

Решение этой системы уравнений в отсутствие внешнего поля ( $E = 0$ ) представляется множеством из 9 критических точек, которые укладываются на клеточный комплекс, изображенный на рис. 1. Пояснение этого комплекса приводится ниже.

Точки в этом комплексе соответствуют минимумам  $F$  (1). Они имеют координаты типа  $(\sqrt{a/b}, 0)$ , глубина всех минимумов одинакова и равна  $-\frac{1}{4}a^2/b$ . Линии на рис. 1 соответствуют седловым особым точкам с координатами типа  $(\sqrt{a/(2b+c)}, \sqrt{a/(2b+c)})$ , глубина седловой позиции равна  $-a^2/2(2b+c)$ . Высота энергетического барьера, разделяющего разные минимумы, равна  $a^2c/2(2b+c)$ .

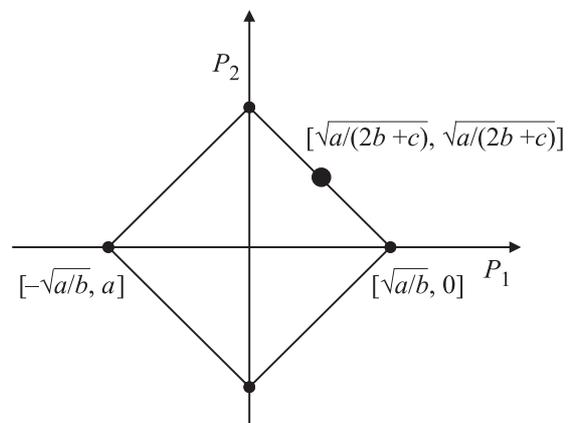


Рис. 1. Клеточный комплекс термодинамического потенциала кристалла в отсутствие внешнего поля.

Площадка комплекса соответствует максимуму  $F$ . При наложении электрического поля критические точки смещаются вправо, энергетические барьеры понижаются, минимумы в правой полуплоскости углубляются. Этот процесс можно отобразить на клеточном комплексе рис. 2. Более глубокий минимум изображен более жирной точкой. Стрелки указывают маршрут спадания минимумов, разные толщины линий соответствуют разным энергетическим барьерам. Относительно толстая линия соответствует меньшему из имеющихся барьеров.

С увеличением напряженности поля некоторые точки минимума достигают границы устойчивости и исчезают. Это происходит когда они попадают на кривую, которая определяется условием равенства нулю определителя матрицы, составленной из вторых производных — гессиана функции  $F$ :

$$H = \begin{bmatrix} -a + b(3P_1^2 + P_2^2) + cP_2^2 & 2(b + c)P_1P_2 \\ 2(b + c)P_1P_2 & -a + b(P_1^2 + 3P_2^2) + cP_1^2 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Приравняв нулю определитель  $D$  этой матрицы

$$D = 0, \quad (5)$$

получим неявное задание алгебраической кривой на плоскости  $P_1, P_2$ . Будучи полученной из симметричной матрицы второго ранга, эта кривая состоит из двух компонент, которые, вообще говоря, могут контактировать друг с другом в отдельных точках плоскости. Поскольку детерминант матрицы (4) равен произведению ее собственных значений, условием контактирования компонент будет

$$P_2 = 0, \quad -a + 3bP_1^2 = 0, \quad -a + (b + c)P_1^2 = 0; \quad (6)$$

$$P_1 = 0, \quad -a + 3bP_2^2 = 0, \quad -a + b(b + c)P_2^2 = 0. \quad (7)$$

Все шесть равенств из (6), (7) будут удовлетворяться только при случайном выполнении соотношения  $2b = c$ . Отсюда следует, что контактирование кривых может происходить на осях координат. Однако последнее условие может выполняться разве что случайно, в конкретном кристалле оно нарушено в ту или иную сторону.

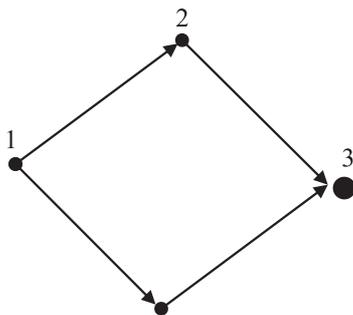


Рис. 2. Клеточный комплекс кристалла в малом внешнем поле.

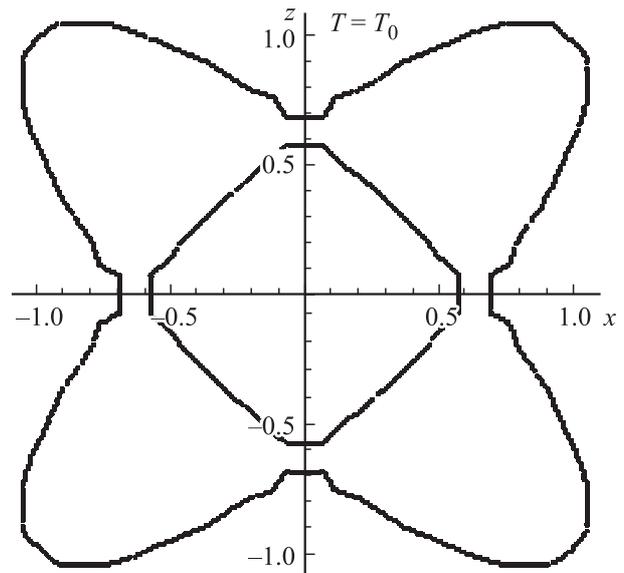


Рис. 3. Линии потери устойчивости равновесной поляризации в случае  $2b > c$ .

Поэтому в типичном случае две компоненты кривой не пересекаются. Условие  $2b = c$  разделяет кристаллы на два класса. Для случая  $2b > c$  типичная кривая представлена на рис. 3.

Кривые на рис. 3 топологически эквивалентны двум непересекающимся окружностям. Внешняя кривая на рис. 3 соответствует собственному вектору гессиана, ориентация которого близка к касательной в каждой точке кривой. В точках на координатных осях и биссектрисах между ними эти направления совпадают. Для внутренней кривой собственный вектор близок к ее нормали. Во внешних областях плоскости для каждой из кривых собственные значения гессиана положительны, поэтому отвечают устойчивым состояниям кристалла. Состояния внутри кривых неустойчивы, поэтому не реализуются. Смещение вектора поляризации из положения неустойчивого равновесия происходит вдоль линии наискорейшего спуска, т.е. вдоль направления наименьшего собственного значения гессиана. Для нахождения точек потери устойчивости и напряженностей электрического поля, при которых они достигаются решается система уравнений (2), (3), (5). Полагается  $c > 0$ . В результате получаются три решения:

$$E(1) = 2ca^{3/2}/3b\sqrt{6b + 3c}, \quad P_1(1) = \sqrt{a/3(2b + c)},$$

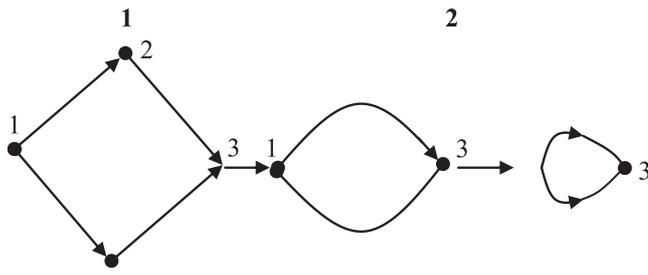
$$P_2(1) = \sqrt{a(5b + 2c)/3b(2b + c)}; \quad (8)$$

$$E(2) = ca^{3/2}/(b + c)^{3/2},$$

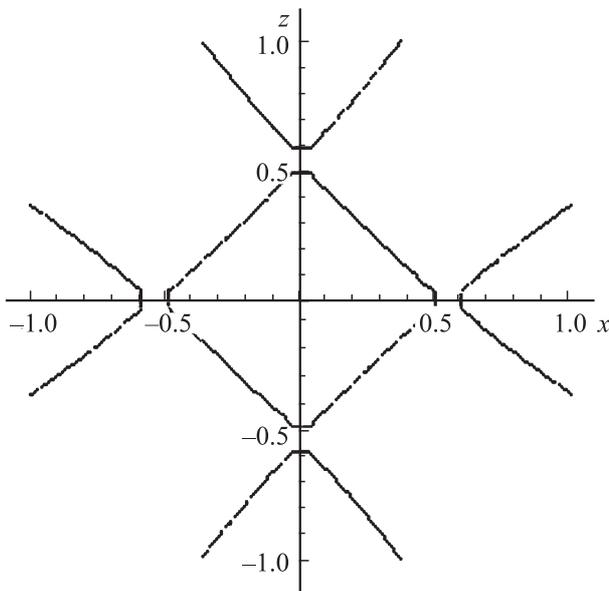
$$P_1(2) = -\sqrt{a/(b + c)}, \quad P_2(2) = 0; \quad (9)$$

$$E(3) = 2\sqrt{3}a^{3/2}/9\sqrt{b},$$

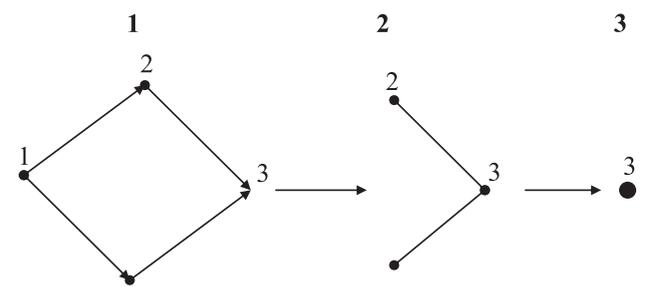
$$P_1(3) = -\sqrt{a/3b}, \quad P_2(3) = 0. \quad (10)$$



**Рис. 4.** Последовательность изменений клеточного комплекса при увеличении напряженности электрического поля для случая  $2b > c$ .



**Рис. 5.** Линии потери устойчивости вектора поляризации в случае  $2b < c$ .



**Рис. 6.** Последовательность изменений клеточного комплекса при увеличении напряженности электрического поля для случая  $c > 2b$ .

При выполнении условия  $2b > c$  выполняются неравенства  $E(1) < E(2) < E(3)$ . Это означает, что при возрастании напряженности электрического поля от нулевого значения сначала происходит потеря устойчивости вектора 2, который изображается точкой 2 на рис. 2. Процесс исчезновения вектора 2 изображен на рис. 4.

Если в начальный момент вектор поляризации находился в точке 2, то при достижении напряженности  $E(1)$  он опрокинется в основное состояние 3. На рис. 4 изображена перестройка клеточного комплекса, соответствующая этому процессу, в виде перехода от левого клеточного комплекса к центральному.

В промежутке полей  $(E(1), E(2))$  кристалл имеет одну метастабильную фазу 1 и стабильную фазу 3, которые разделены двумя (в трехмерном пространстве — четырьмя) седловыми состояниями, что изображено центральным клеточным комплексом на рис. 4. Далее, при достижении поля  $E(2)$ , теряется устойчивость второго решения, вектор поляризации перебрасывается в основное состояние, что изображено на рис. 4 переходом из центрального комплекса в правый комплекс. Точка 1 на этом рисунке из локального минимума превращается в седловую. Направление меняющего знак собственного вектора вертикально, поэтому при потере устойчивости он переходит в положение минимума 3, совершая поворот. Таким образом, переполяризация кристаллов такого типа происходит путем потери устойчивости по отношению к вращению вектора поляризации и происходит с поворотом этого вектора.

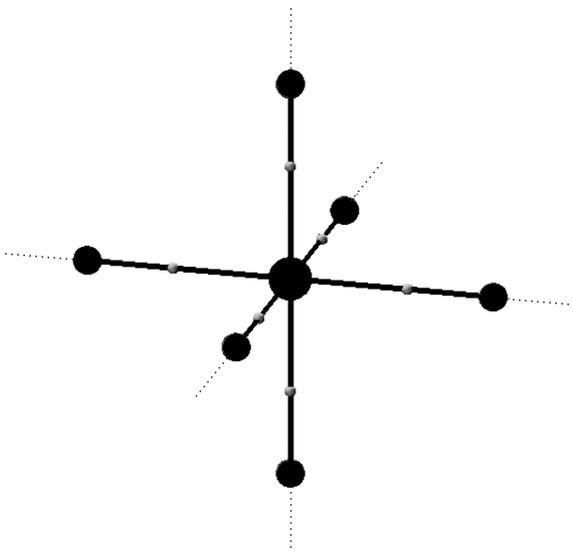
В случае сильно анизотропных сегнетоэлектриков, для которых  $2b > c$ , типичная кривая, которая является решением уравнения (5) представлена на рис. 5. Внутренняя замкнутая кривая имеет собственный вектор поляризации, близкий по направлению к касательной. Собственные векторы для внешних кривых близки к нормальям в каждой точке этих кривых. Для таких сегнетоэлектриков  $E(2) > E(3)$ , поэтому потеря устойчивости метастабильного состояния происходит в направлении уменьшения  $P_1$ .

Изменение клеточного комплекса с ростом электрического поля для такого кристалла изображен на рис. 6.

Отметим, что если в процессе переполяризации вектор поляризации попадет в область, ограниченную внутренней замкнутой кривой, то малые отклонения этого вектора от горизонтали вследствие флуктуации в процессе переключения будут нарастать. Поэтому некоторое вращение вектора поляризации при переключении является общей чертой явления переполяризации всех многоосных сегнетоэлектриков.

В качестве конкретного примера сформулированных представлено переполяризации рассмотрим кристалл титаната бария. Термодинамический потенциал этого сегнетоэлектрика, представляемый полиномом шестой степени компонент  $P_i$  вектора поляризации, записывается в следующем виде [9]:

$$\begin{aligned}
 F = & \frac{\alpha_1}{2}(P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{\alpha_{11}}{4}(P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) \\
 & + \frac{\alpha_{12}}{2}(P_1^2 P_2^2 + P_3^2 P_2^2 + P_1^2 P_3^2) + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) \\
 & + \alpha_{112}(P_1^4(P_2^2 + P_3^2) + P_2^4(P_1^2 + P_3^2) + P_3^4(P_1^2 + P_2^2)) \\
 & + \alpha_{123}P_1^2 P_2^2 P_3^2 - P_1 E.
 \end{aligned}
 \tag{11}$$



**Рис. 7.** Клеточный комплекс парафазы титаната бария, содержащий метастабильные фазы.  $T = 395\text{--}392.3\text{ К}$ .

Коэффициенты полинома (11) были взяты из статьи [9]

$$a_1 = 3.34 \cdot 10^5(T - 381); \quad a_{11} = 4.69 \cdot 10^6(T - 436.1);$$

$$a_{12} = 3.23 \cdot 10^8; \quad a_{111} = -5.52 \cdot 10^7(T - 443);$$

$$a_{112} = 4.47 \cdot 10^9; \quad a_{123} = 4.91 \cdot 10^9.$$

Численные значения этих коэффициентов записаны в системе СИ, температура  $T$  измеряется в Кельвинах.

Рассмотрим изменение клеточного комплекса при изменении температуры кристалла. При высоких температурах  $F$  имеет только один минимум, поэтому его клеточный комплекс состоит из одной точки. С уменьшением температуры сначала появляются метастабильные фазы. Условия их появления записываются в следующем виде:

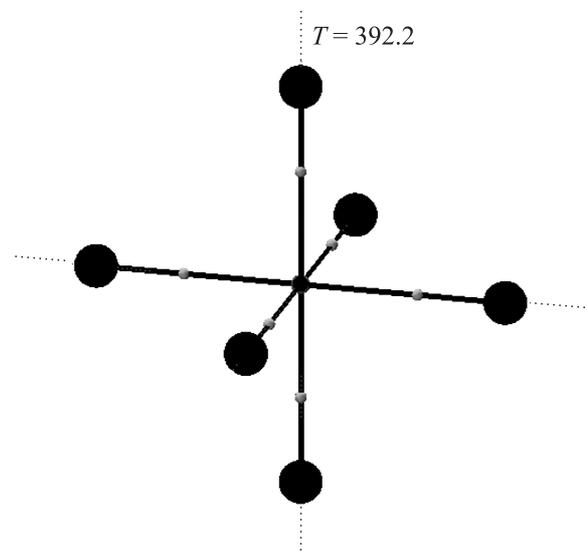
$$\partial F / \partial P_1 = 0, \quad \partial^2 F / \partial P_1^2 = 0. \quad (12)$$

Это изображается возникновением из центральной точки клеточного комплекса, показанного на рис. 7.

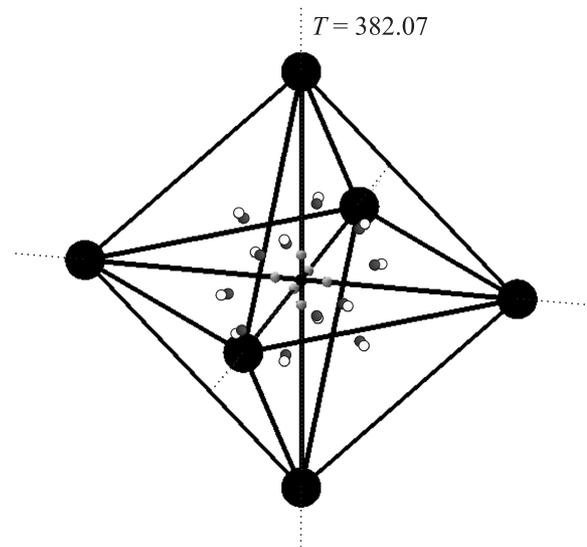
Клеточный комплекс, изображенный на рис. 7 состоит из девяти клеток. Центральная точка соответствует парафазе, стабильной в рассмотренном интервале температур. Периферийные точки соответствуют метастабильным фазам, линии определяют седловые особые точки первого рода. Через эти седловые позиции соединяются различные минимумы термодинамического потенциала. При температуре  $392.2\text{ К}$  минимумы термодинамических потенциалов становятся одинаковыми, поэтому происходит фазовый переход из кубической фазы в тетрагональную. Клеточный комплекс имеет такое же строение, но жирная точка перемещается из начала координат на периферию. Этот клеточный комплекс изображен на рис. 8, он занимает температурную область шириной примерно  $10\text{ К}$ .

При температуре  $382.1\text{ К}$  происходит зарождение 24 новых особых точек. Возникший комплекс представлен на рис. 9. Двенадцать из 24 точек являются седловыми точками первого рода. Им соответствуют на рис. 9 ребра октаэдра. Другие двенадцать точек являются седловыми второго рода, и на рис. 9 им соответствуют плоскости, проходящие через координатные оси и ребра октаэдра. Получившийся клеточный комплекс содержит точки, линии и ограниченные участки плоскостей. Этот клеточный комплекс существует в узком интервале температур, шириной около одного Кельвина.

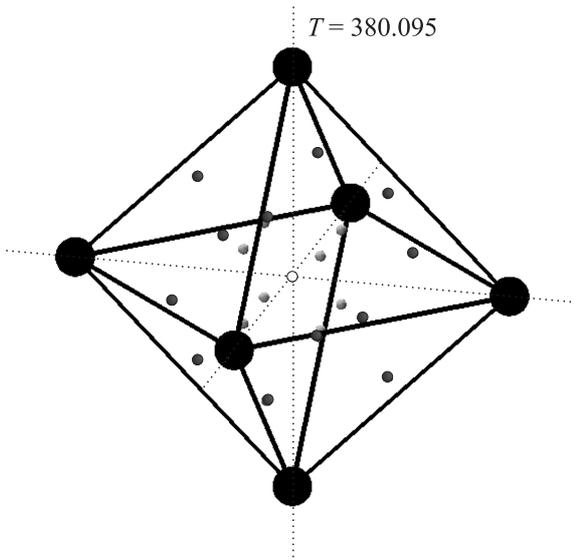
При температуре  $380.1\text{ К}$  (рис. 10) происходит исчезновение минимума термодинамического потенциала в начале координат. Оно сопровождается исчезновени-



**Рис. 8.** Клеточный комплекс титаната бария в температурном интервале  $392.2\text{--}382.1\text{ К}$ .



**Рис. 9.** Клеточный комплекс титаната бария в температурном интервале  $381.1\text{--}382.1\text{ К}$ .



**Рис. 10.** Клеточный комплекс титаната бария при температуре 380.1 К.

ем седловых особых точек, лежащих на координатных плоскостях, и появлением седловых точек второго рода в направлениях {111}. В результате появляется объемная фигура, в которой трехмерная клетка соответствует максимуму в начале координат. Сфокусируем свое внимание на этом клеточном комплексе, так как в температурной области его существования происходит смена механизма переполяризации. Остальные клеточные комплексы во всем температурном интервале существования сегнетоэлектрического состояния показаны в работе [10].

Далее рассмотрим условие переполяризации кристалла титаната бария под действием электрического поля  $E$ , направленного вдоль оси  $x$  кристаллографической системы координат. Переходим к двумерному описанию эффекта. Термодинамически потенциал записывается в следующем виде:

$$F = \alpha_1(P_1^2 + P_2^2) + \alpha_{11}(P_1^4 + P_2^4) + \alpha_{12}P_1^2P_2^2 + \alpha_{111}(P_1^6 + P_2^6) + \alpha_{112}(P_1^4P_2^2 + P_2^4P_1^2) - P_1E. \quad (13)$$

Условие потери устойчивости равновесной поляризации дается выражениями

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_1^2} = 0 = 2\alpha_1 + 12\alpha_{11}P_1^2 + 30\alpha_{111}P_1^4, \quad (14)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P_2^2} = 0 = 2\alpha_1 + 12\alpha_{12}P_1^2 + 2\alpha_{112}P_1^4. \quad (15)$$

Первое из них определяет условие потери устойчивости по отношению к смещению вектора спонтанной поляризации вдоль оси  $x$ , сопровождающееся изменением его модуля. Второе соответствует потере устойчивости

по отношению к повороту этого вектора. Условием смены механизма потери устойчивости является одновременное выполнение уравнений (14), (15). Разрешая эти уравнения как систему относительно  $P$  и  $T$ , получим  $T = 327 \text{ К}$ ,  $P = 0.19$ .

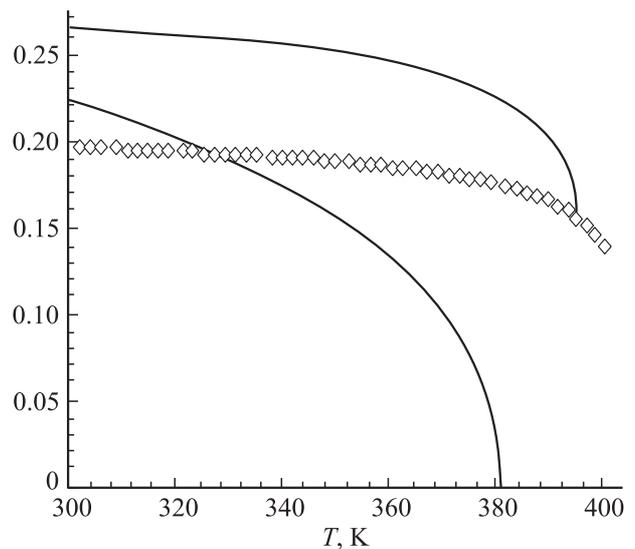
Равновесное значение вектора поляризации в отсутствие внешнего поля находим из условия

$$\frac{\partial F}{\partial x} = 2\alpha_1 P_1 + 4\alpha_{11} P_1^3 + 6\alpha_{111} P_1^5. \quad (16)$$

На рис. 11 изображены зависимости векторов поляризации, полученных из решений (14) (кривая 1) и (15) (кривая 2) и равновесной спонтанной поляризации от температуры при  $E = 0$ .

Из рис. 11 видно, что в области температур, больших 326.8 К, переполяризация кристалла происходит по механизму потери устойчивости по отношению к уменьшению модуля вектора спонтанной поляризации. В точке 326.8 К происходит смена механизма переполяризации на потерю устойчивости по отношению к повороту этого вектора. При дальнейшем уменьшении температуры переполяризация происходит с поворотом вектора поляризации.

Таким образом, в разных сегнетоэлектриках переполяризация кристалла может происходить по разным механизмам потери устойчивости. При изменении температуры может происходить смена механизма переполяризации в одном кристалле. Отметим, что когда в процессе переполяризации вектор поляризации попадает в область неустойчивости по отношению к вращению вектора поляризации, то малые отклонения этого вектора от симметричного направления вследствие флуктуации в процессе переключения будет нарастать. Поэтому вращение вектора поляризации при переключении является



**Рис. 11.** Зависимости векторов поляризации, полученных из решений (14) (кривая 1) и (15) (кривая 2) и равновесной спонтанной поляризации от температуры при  $E = 0$ .

общей чертой явления переполаризации всех многоосных сегнетоэлектриков. Близкая задача для кристаллов твердых растворов, имеющих кубическую структуру в высокосимметричной фазе, решена в работе [11].

Авторы благодарны А.К. Таганцеву за указание этой ссылки.

## Список литературы

- [1] G. Rosenman. *J. Appl. Phys.* **82**, 2, (1997). P. 772.
- [2] Г.А. Месяц. *УФН* **178**, 4, (2008). С. 85.
- [3] Б.М. Даринский, Ю.И. Сапронов, В.В. Шалимов В.В. *Кристаллография* **44**, 4 (1999). С. 1.
- [4] Б.М. Даринский, А.А. Дьяченко, А.П. Лазарев. *Изв. РАН. Сер. физ.* **71**, 10 (2007). С. 1388.
- [5] В.М. Darinskii, Yu.I. Sapronov, S.L. Tsarev. *J. Mathemat. Sci.* **145**, 6 (2007). P. 5311.
- [6] Б.М. Даринский. *Кристаллография* **39**, 5 (1993). С. 773.
- [7] Б.М. Даринский, И.В. Колесникова, Д.В. Костин, Ю.И. Сапронов. *Вестн. ВГУ. Сер. физ.- мат. № 1* (2008). С. 249.
- [8] В.М. Darinskii, D.A. Vorotnikov, V.G. Zvyagin. *Longitudinal normals and existence of acoustic axes in crystals / Nonlinear Analysis: Real World Applications* (2009). 10 P. 798.
- [9] В.Б. Широков, Ю.И. Юзюк, В. Dkhil, В.В. Леманов. *ФТТ* **50**, 5 (2008). С. 889.
- [10] В.М. Darinskiy, D.S. Sajko. *Ferroelectrics* **397** (2010). P. 22.
- [11] M. Iwata, I. Ishibashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38** (1999). P. 5670.