

05

Моделирование гистерезисных кривых кристаллических сегнетоэлектриков с помощью параметров управляющего электрического поля

© А.Ю. Захаров, М.И. Бичурин

Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого,
173003 Великий Новгород, Россия
e-mail: Anatoly.Zakharov@novsu.ru

(Поступило в Редакцию 26 ноября 2014 г. В окончательной редакции 7 апреля 2015 г.)

Предложено описание процессов переключения в кристаллических сегнетоэлектриках с учетом воздействия переменного внешнего электрического поля на основе уравнений релаксационных процессов. Предположено, что вероятность переключения доменов зависит не только от мгновенного значения управляющего поля, но и от скорости его изменения. Зависимость управляющего поля от времени задается произвольной периодической функцией. Получены уравнения процессов переключения доменов в сегнетоэлектрике и найдены точные аналитические решения этих уравнений. На основе полученных решений выполнено численное исследование связи между частотой синусоидального внешнего поля и формой гистерезисных кривых. Показано, что учет зависимости времени релаксации от скорости изменения управляющего поля позволяет существенно улучшить согласие результатов моделирования гистерезисных кривых сегнетоэлектриков с экспериментальными данными.

Введение

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 $E(t)$. Это обусловлено существованием метастабильных состояний в сегнетоэлектриках. В частности, мгновенное значение поляризации $P(t)$ сегнетоэлектрика в момент времени t зависит от значений функции $E(t)$ не только в тот же момент времени, но и от значений поля в предыдущие времена.

Существует два типа актуальных проблем, которые могут быть решены, если известна связь между функцией $E(t)$ и динамикой процессов переключения в сегнетоэлектрике:

1. Управление формой гистерезисных кривых сегнетоэлектрика с помощью параметров управляющего внешнего поля.

2. Использование экспериментальных данных по форме гистерезисных кривых сегнетоэлектрика для изучения динамики процессов переключения.

Экспериментальные исследования зависимости формы гистерезисных кривых сегнетоэлектриков от характеристик управляющего поля (в случае синусоидального внешнего поля от двух параметров — от частоты и амплитуды поля) составляют относительно небольшую часть работ по гистерезису в сегнетоэлектриках. Тем не менее установлено, что характер зависимости формы гистерезисных кривых от частоты внешнего поля оказывается существенно зависящим от типа материала. В частности, для некоторых сегнетоэлектриков [1,2] повышение частоты управляющего поля приводит к

увеличению площади, ограниченной петлей гистерезиса. Для ряда других сегнетоэлектриков характерна прямо противоположная тенденция [3,4].

В настоящее время существует несколько теоретических подходов к анализу процессов переключения в сегнетоэлектриках [5–13]. Релаксационная модель процессов переключения в кристаллических сегнетоэлектриках [13] основана на следующих допущениях.

1. Вероятность переключения одиночного домена α из метастабильного в устойчивое состояние зависит от напряженности внешнего электрического поля E и задается произвольной (но известной) монотонно возрастающей функцией $\alpha(|E|)$.

2. Переключения доменов происходят независимо друг от друга.

3. Связь $p(E)$ между параметром порядка одиночного домена p и напряженностью внешнего поля E известна (включая метастабильные состояния).

В этой модели при возрастании частоты внешнего поля увеличивается доля переключений, происходящих в окрестности границы метастабильности. Это приводит к приближению гистерезисных кривых к прямоугольной форме [12] и увеличению площади, заключенной внутри петли гистерезиса. Это находится в качественном согласии с экспериментальными данными [1] (рис. 1) и [2] (рис. 2). Однако в части экспериментальных данных [3,4] (рис. 3, 4) наблюдается прямо противоположная тенденция. В рамках модели [13] эта тенденция объяснения не находит.

Настоящая работа содержит развитие релаксационной модели для устранения противоречия между моделью [13] и частью экспериментальных данных по гистерезисным кривым.

Хорошо известно, что переменное внешнее поле может инициировать распад метастабильных состояний (к примеру, лавинообразную кристаллизацию переохлажденных жидкостей или распад пересыщенных растворов). Это означает, что вероятность распада метастабильных состояний зависит не только от величины внешнего поля, но и от скорости его изменения.

В настоящей работе содержится учет зависимости вероятности распада метастабильных состояний как от мгновенного значения внешнего электрического поля $E(t)$, так и от производной внешнего поля по времени $E'(t) = \frac{dE(t)}{dt}$ в релаксационной модели процессов переключения в кристаллических сегнетоэлектриках.

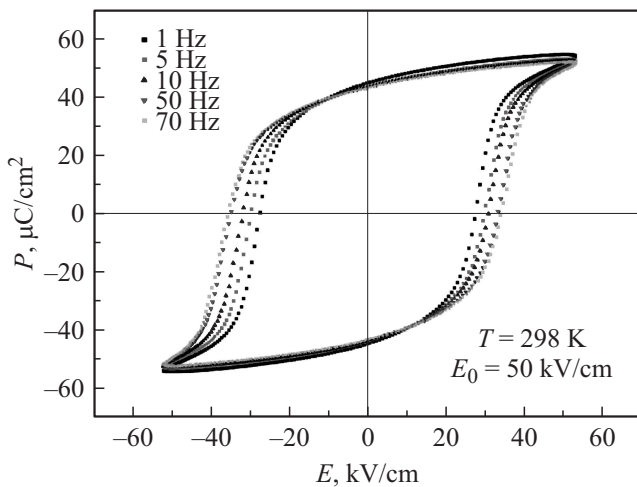


Рис. 1. Зависимость формы гистерезисных петель сегнетоэлектрика $63\text{PbTiO}_3\text{-}37\text{BiScO}_3$ для синусоидального управляющего поля от частоты в интервале от 1 до 70 Гц [1].

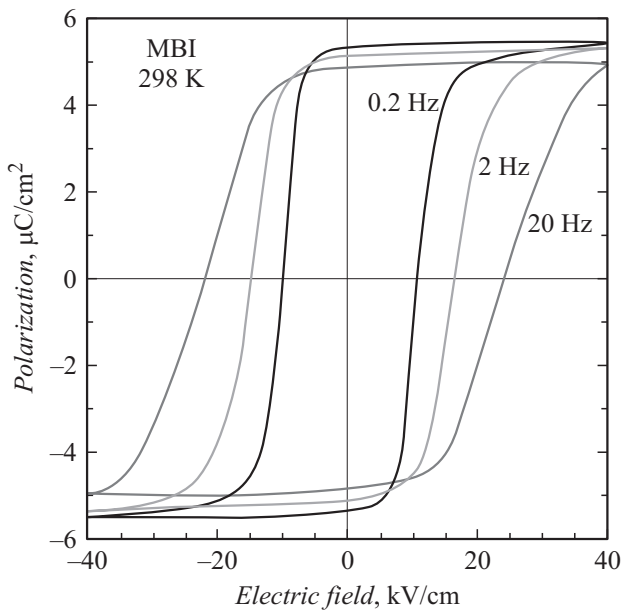


Рис. 2. Зависимость формы гистерезисных петель сегнетоэлектрика 2-methylbenzimidazole (MBI) от частоты управляющего поля в интервале от 0.2 до 20 Гц [2].

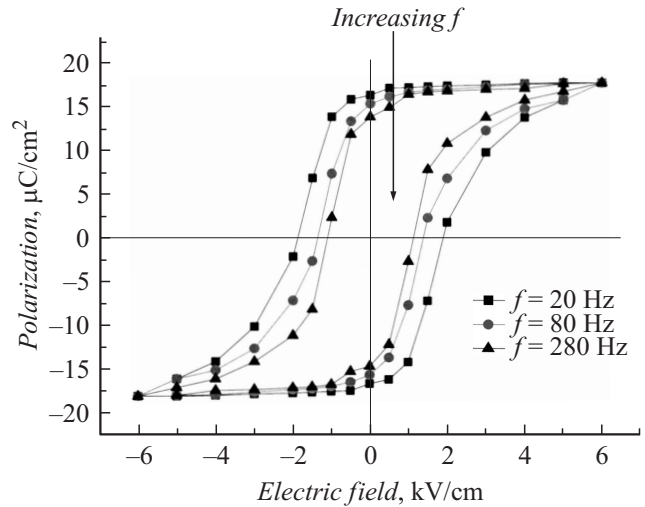


Рис. 3. Зависимость гистерезисных кривых монокристалла $\{001\}\text{-BaTiO}_3$ от частоты в интервале от 20 до 280 Гц при $E_0 = 6.0\text{ kV/cm}$ [3].

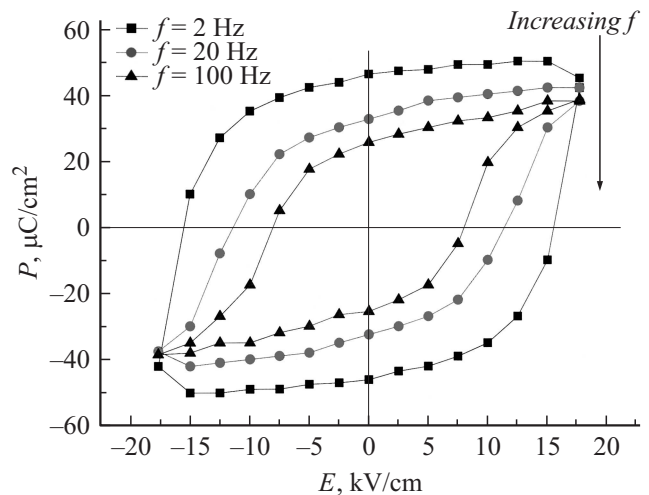


Рис. 4. Зависимость гистерезисных кривых сегнетоэлектрической керамики $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ от частоты в интервале от 2 до 100 Гц при $E_0 = 18\text{ kV/cm}$ [4].

Описание модели

В дополнение к основным допущениям в релаксационной модели процессов переключения в кристаллических сегнетоэлектриках [13] положим, что вероятность переключения доменов в единицу времени $\alpha(E(t), E'(t))$ имеет следующий вид

$$\alpha(E(t), E'(t)) = \alpha_1(E(t) + \alpha_2(E'(t))), \quad (1)$$

где функции $\alpha_1(E(t))$ и $\alpha_2(E'(t))$ удовлетворяют условиям:

- 1) $\alpha_i(x) = \alpha_i(-x)$,
- 2) обе функции $\alpha_i(x)$ являются монотонно возрастающими функциями аргумента $|x|$,
- 3) $\alpha_i(0) = 0$.

Выберем одно из двух возможных направлений поляризации диполей в качестве положительного направления. Тогда при $-E_0 < E(t) < E_0$ (E_0 — граница метастабильности) некоторая доля доменов находится в метастабильных состояниях и переключается в устойчивые состояния. Эволюция во времени распределений доменов по ориентациям подчиняется следующей системе обыкновенных дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_1(t)}{dt} = \alpha(E(t), E'(t))[-\theta(-E(t))n_1(t) + \theta(E(t))n_2(t)], \\ n_1(t) + n_2(t) = \text{const} = 1, \end{cases} \quad (2)$$

где $n_1(t)$ и $n_2(t)$ — доли положительно и отрицательно ориентированных доменов соответственно, $\theta(x)$ — „ступенька“ Хевисайда:

$$\theta(x) = \begin{cases} 1, & x > 0, \\ 0.5, & x = 0, \\ 0, & x < 0. \end{cases} \quad (3)$$

В отличие от эволюционных уравнений [13] функция $\alpha(E(t), E'(t))$ в (2) зависит не только от мгновенного значения внешнего поля $E(t)$, но и от его производной по времени $E'(t)$.

Исключая в (2) функцию $n_2(t)$, получим замкнутое уравнение относительно доли положительно ориентированных доменов $n_1(t)$:

$$\frac{dn_1(t)}{dt} + \alpha(E(t), E'(t))n_1(t) = \alpha(E(t), E'(t))\theta(E(t)). \quad (4)$$

Решение этого уравнения вполне элементарно и имеет следующий вид:

$$n_1(t) = e^{-F(t)} \left[n_1^{(0)} + \int_0^t dt_1 \theta(E(t_1)) \alpha(E(t_1), E'(t_1)) e^{F(t_1)} \right], \quad (5)$$

где $n_1^{(0)} = n_1(t)|_{t=0}$ — начальное значение функции $n_1(t)$, а $F(t)$ — неубывающая функция времени, определенная соотношением

$$F(t) = \int_0^t \alpha(E(t_1), E'(t_1)) dt_1. \quad (6)$$

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

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

Пусть управляющее внешнее поле $E(t)$ — периодическая функция с периодом T . Положим также, что на первой половине периода $[0; T/2]$ функция $E(t)$ положительна, а на второй половине периода $[T/2; T]$ отрицательна. К примеру, для синусоидального поля

$$E(t) = a \sin(\omega t) \quad (8)$$

функция $E(t)$ положительна на промежутке $(0; \pi/\omega)$ и отрицательна на промежутке $(\pi/\omega; 2\pi/\omega)$.

В общем случае произвольного периодического управляющего поля решение уравнения (4) на промежутках $[0; T/2]$, $[T/2; T]$ имеет вид

$$n_1(t) = 1 - \left(1 - n_1^{(0)}\right) e^{-F(t)}, \quad \left(0 \leq t \leq \frac{T}{2}\right) \quad (9)$$

и

$$n_1(t) = \left[e^{F(T/2)} - \left(1 - n_1^{(0)}\right) \right] e^{-F(t)}, \quad \left(\frac{T}{2} \leq t \leq T\right) \quad (10)$$

соответственно. (Здесь учтено условие непрерывности решения $n_1(t)$ в точке $T/2$).

Используя эти соотношения, найдем

$$n_1(t) = \theta\left(\frac{T}{2} - t\right) \left\{ 1 - \left(1 - n_1^{(0)}\right) e^{-F(t)} \right\} + \theta\left(t - \frac{T}{2}\right) \left\{ \left[e^{F(T/2)} - \left(1 - n_1^{(0)}\right) \right] e^{-F(t)} \right\}. \quad (11)$$

Решение $n_1(t)$ является периодической функцией в том и только в том случае, по истечении периода управляющего поля $t = T$ значение функции $n_1(t)$ совпадает с ее начальным значением при $t = 0$, т.е.

$$n_1(T) = n_1^{(0)}. \quad (12)$$

Тогда нет необходимости исследовать асимптотическое поведение решения уравнения (4) при $t \gg T$, когда наступает установившийся режим переключения доменов, а исследовать решение в пределах периода $[0; T]$.

Таким образом, в пределах промежутка $[0; T]$ периодическое решение уравнения (4) имеет вид (11) при начальном условии (12) и функции $F(t)$, определенной соотношением (6).

Динамика процессов переключения при синусоидальном управляющем поле

Предположим, что функции $\alpha_i(x)$ в (1) могут быть аппроксимированы многочленами с коэффициентами C_k, D_k :

$$\begin{cases} \alpha_1(E(t)) = \sum_{n=1}^{M_1} C_n \left(\frac{E(t)}{E_0}\right)^{2n}, \\ \alpha_2(E'(t)) = \sum_{m=1}^{M_2} D_m \left(\frac{E'(t)}{E_0}\right)^{2m}, \end{cases} \quad (13)$$

где E_0 — граница метастабильности сегнетоэлектрика. Подстановка (8) в (1) и (6) приводит к интегралам, выражающимся в элементарных функциях

$$\begin{aligned} F_1(n, t) &= \int_0^t \sin^{2n}(\omega t) dt \\ &= \frac{(2n)!}{[2^n n!]^2} t + \frac{(-1)^n}{2^{2n} \omega} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k C_{2n}^k \frac{\sin[2(n-k)\omega t]}{n-k}, \end{aligned} \quad (14)$$

$$F_2(m, t) = \int_0^t \cos^{2m}(\omega t) dt = \frac{(2m)!}{[2^m m!]^2} t + \frac{(1)}{2^{2m} \omega} \sum_{k=0}^{m-1} (-1)^k C_{2m}^k \frac{\sin[2(m-k)\omega t]}{m-k}, \quad (15)$$

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

В итоге выражение (6) для $F(t)$ состоит из линейной $F_L(t)$ и осциллирующей $F_O(t)$ частей:

$$F(t) = F_L(t) + F_O(t), \quad (16)$$

где

$$F_L(t) = \sum_{n=1}^{M_1} \left[C_n \left(\frac{a}{2} \right)^{2n} \frac{(2n)!}{(n!)^2} \right] t + \sum_{m=1}^{M_2} \left[D_m \left(\frac{a\omega}{2} \right)^{2m} \frac{(2m)!}{(m!)^2} \right] t, \quad (17)$$

$$F_O(t) = \sum_{n=1}^{M_1} \left\{ C_n \left(\frac{a}{2} \right)^{2n} \times \left[\frac{(-1)^n}{\omega} \sum_{k=0}^{n-1} (-1)^k C_{2n}^k \frac{\sin[2(n-k)\omega t]}{n-k} \right] \right\} + \sum_{m=1}^{M_2} \left\{ D_m \left(\frac{a\omega}{2} \right)^{2m} \left[\frac{1}{\omega} \sum_{k=0}^{m-1} C_{2m}^k \frac{\sin[2(m-k)\omega t]}{m-k} \right] \right\}. \quad (18)$$

Заметим, что

$$F_O(0) = F_O\left(\frac{T}{2}\right) = F_O(T) = 0. \quad (19)$$

Таким образом, значения функций $F(t)$ и $F_L(t)$ в точках 0, $\frac{T}{2}$, T совпадают, и начальное значение функции $n_1(t)$ фиксируется соотношением (12):

$$n_1^0 = \frac{e^{F\left(\frac{T}{2}\right)} - 1}{e^{F(T)} - 1} = \left[\exp \left\{ \frac{\pi}{\omega} \left[\sum_{n=1}^{M_1} \left(C_n \left(\frac{a}{2} \right)^{2n} \frac{(2n)!}{(n!)^2} \right) + \sum_{m=1}^{M_2} \left(D_m \left(\frac{a\omega}{2} \right)^{2m} \frac{(2m)!}{(m!)^2} \right) \right] \right\} + 1 \right]^{-1}. \quad (20)$$

Перейдем к анализу возможных форм гистерезисных кривых в рамках релаксационной модели.

Анализ форм гистерезисных кривых

Гистерезисные кривые в переменных „напряженность управляющего поля $E(t)$ — ориентации доменов $n_1(t)$ “ задаются параметрическими уравнениями

$$\begin{cases} E = E(t), \\ n_1 = n_1(t), \end{cases} \quad (21)$$

где функции $E(t)$, $n_1(t)$ определяются уравнениями (8) и (11) с учетом условия (20) соответственно. При

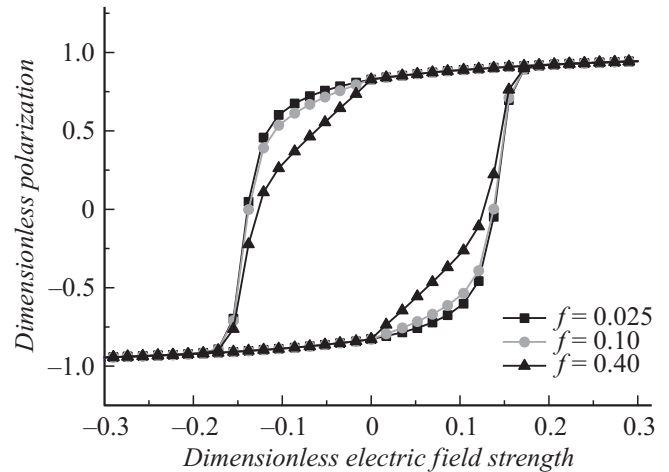


Рис. 5. Качественный вид зависимости формы гистерезисных кривых сегнетоэлектрика от частоты управляющего поля при $C_1 = 4.5$, $D_1 = 1.0$.

известных значениях параметров C_n , D_m , описывающих свойства сегнетоэлектрика, форма гистерезисной кривой „ $n_1 - E$ “ зависит как от амплитуды, так и частоты управляющего поля.

Поляризация сегнетоэлектрика $P(t)$ при известном значении $n_1(t)$ может быть вычислена по формуле

$$P(t) = n_1(t) p_+(E(t)) + (1 - n_1(t)) p_-(E(t)), \quad (22)$$

где $p_{\pm}(E)$ — две однозначные функции, связывающие дипольный момент одиночного домена с напряженностью внешнего поля, включая метастабильные состояния [13]. Явный вид этих функций зависит от модели, используемой для описания сегнетоэлектрика.

В настоящей работе использовано уравнение состояния сегнетоэлектрика с бесконечным радиусом взаимодействия [14]. Это уравнение совпадает с приближением эффективного поля

$$E = \frac{\tau}{2} \ln \left[\frac{1+p}{1-p} \right] - p, \quad (23)$$

где τ , p , E — безразмерные температура, параметр порядка и напряженность электрического поля соответственно, функции $p_{\pm}(E)$ — ветви решения этого уравнения относительно p .

Рассмотрим случаи с минимальным числом параметров в соотношении (13). Поскольку важно отследить соотношение вкладов $\alpha_1(E(t))$ и $\alpha_2(E'(t))$ в (1) на форму гистерезисных кривых при различных частотах внешнего поля, выберем два простейших случая, когда правые части (13) содержат по одному ненулевому члену.

1. C_1 и D_1 (в этом случае вероятность переключения доменов является квадратичной функцией напряженности внешнего поля $(E(t))^2$ и его производной по времени $(E'(t))^2$). Результаты численных расчетов при $C_1 = 4.5$ и $D_1 = 1.0$ представлены на рис. 5.

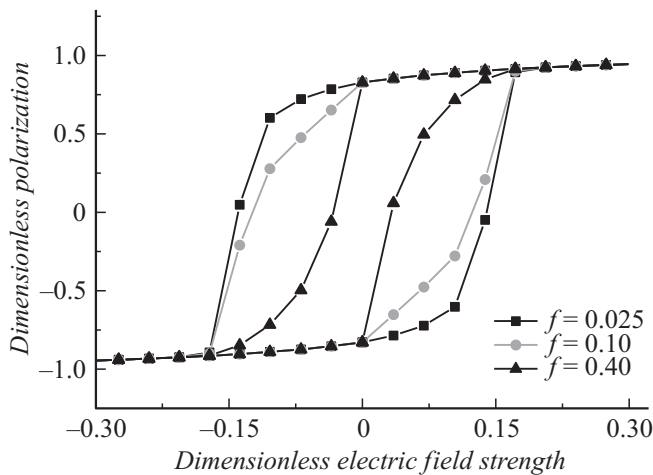


Рис. 6. Качественный вид зависимости формы гистерезисных кривых сегнетоэлектрика от частоты управляющего поля при $C_2 = 4.5$ и $D_2 = 1.0$.

2. C_2 и D_2 (в этом случае вероятность переключения доменов содержит члены четвертой степени $(E(t))^4$ и $(E'(t))^4$). Результаты численных расчетов при $C_2 = 4.5$ и $D_2 = 1.0$ представлены на рис. 6.

Заметим, что изменение частоты управляющего поля существенно изменяет форму гистерезисной кривой только в области метастабильных состояний. При этом тенденции изменения формы кривой, связанные со слагаемыми $\alpha_1(E(t))$ и $\alpha_2(E'(t))$ в вероятности переключения доменов (1), прямо противоположны. При этом параметры модели (к примеру, величины C_n , D_m , E_0 в (13)) являются, вообще говоря, не константами, а функциями температуры. Поэтому формы гистерезисных кривых и тенденции их изменения с изменением частоты управляющего поля могут существенно изменяться при вариациях температуры.

Выводы и заключение

Основные результаты настоящей работы состоят в следующем.

1. Предложена феноменологическая модель процессов переключения доменов в кристаллических сегнетоэлектриках с учетом зависимости вероятности переключения как от внешнего поля $E(t)$, так и от скорости изменения внешнего поля $E'(t)$.

2. Если без учета вклада $E'(t)$ увеличение частоты управляющего поля всегда приближает петли гистерезиса сегнетоэлектрика к прямоугольному виду, то учет этого члена при подходящих значениях параметров позволяет управлять формой петли гистерезиса в любом направлении.

3. Показано, что вероятность переключения доменов в рамках релаксационной модели должна включать зависимость как от мгновенного значения управляющего поля $E(t)$, так и зависимость от $E'(t)$, поскольку в экспе-

риментах наблюдаются оба типа зависимости формы петли гистерезиса от частоты управляющего поля.

4. Вариация параметров модели существенно влияет на форму гистерезисных кривых в области метастабильных состояний и почти не влияет в области устойчивых состояний.

5. Результаты численных расчетов находятся в качественном согласии с известными экспериментальными данными [3,4].

Мы искренне признательны Рецензенту за полезные замечания.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части государственного задания, проект № 1755 „Прогнозирование и исследование термодинамических и кинетических свойств бинарных и многокомпонентных растворов, в том числе полупроводниковых, на основе решеточных моделей.“

Список литературы

- [1] Yu G., Chen X., Wang G., Dong X. // *Ferroelectrics*, 2010. Vol. 403. N 1. P. 219–224.
- [2] Horiuchi S., Kagawa F., Hatahara K., Kobayashi K., Kumai R., Murakami Y., Tokura Y. // *Nature Commun.* 2012. Vol. 3. P. 1308.
- [3] Wongdamnern N., Ngamjarurojana A., Laosiritaworn Y., Ananta S., Yimnirun R. // *J. Appl. Phys.*, 2009. Vol. 105. N 04. P. 044109-1–044109-6.
- [4] Yimnirun R., Laosiritaworn Y., Wongsanmai S., Ananta S. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. Vol. 89. N 16. P. 162901-1–162901-3.
- [5] Kukushkin S.A., Osipov S.A. // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 65. N 6. P. 174101-1–174101-14.
- [6] Kaupužs J., Rimshans J., Smyth N.F. // *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 2008. Vol. 16. N 6. P. 065004-1–065004-10.
- [7] Dong W.D., Pisani D.M., Lynch C.S. // *Smart Mater. Struct.* 2012. Vol. 21. N 9. P. 094014-1–094014-10.
- [8] Tagantsev A.K., Stolichnov I., Setter N., Cross J.S., Tsukada M. // *Phys. Rev. B.* 2002. Vol. 66. N 21. P. 214109-1–214109-6.
- [9] Genenko Yu.A., Zhukov S., Yampolskii S.V., Schütrumpf J., Dittmer R., Jo W., Kungl H., Hoffmann M.J., von Seggern H. // *Adv. Funct. Mater.* 2012. Vol. 22. N 10. P. 2058–2066.
- [10] Schütrumpf J., Zhukov S., Genenko Yu.A., von Segger H. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2012. Vol. 45. N 16. P. 165301-1–165301-6.
- [11] Kalinin S.V., Morozovska A.N., Chen L.Q., Rodriguez B.J. // *Rep. Prog. Phys.* 2010. Vol. 73. N 5. P. 056502-1–056502-67.
- [12] Zakharov A.Yu., Bichurin M.I., Yan Yongke, Priya S. // *Solid State Phenomena.* 2013. Vol. 202. P. 127–141.
- [13] Захаров А.Ю., Бичурин М.И., Ян Y., Прия S. // *ЖТФ.* 2014. Т. 84. Вып. 8. С. 54–58.
- [14] Zakharov A.Yu., Bichurin M.I., Evstigneeva N.V. // arXiv:1105.0930v1 [cond-mat.mtrl-sci] 4 May 2011. 5 p.