

Закон “ $1/E^2$ ” – решение нерешенной задачи физики сегнетоэлектриков

А. Ю. Белов¹⁾

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 29 июня 2018 г.

На основе модели поверхностных источников, испускающих тонкие сегнетоэлектрические домены с обращенной поляризацией, объясняется происхождение необычной частотной зависимости коэрцитивного поля, наблюдаемой в поликристаллических сегнетоэлектрических пленках твердых растворов $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ в широком диапазоне частот. Данная модель позволяет интерпретировать экспериментальные данные как проявление парадокса коэрцитивности в поликристаллических пленках и в согласии с экспериментом предсказывает существование предельной частоты для переключения доменов. Предложенный механизм переключения поляризации позволяет объяснить наблюдаемую температурную зависимость поля активации $E_a \propto T^{-1/2}$, а также предсказывает рост энергии активации для зарождения доменов с увеличением размера источника, означая рост коэрцитивного поля по мере деградации активных источников малых размеров.

DOI: 10.1134/S0370274X18160014

Эффект, теоретическое объяснение которого предложено в данной статье, был обнаружен при исследовании динамической усталости сегнетоэлектрических пленок твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (ЦТС или PZT) в области морфотропной фазовой границы $x = 0.47$, разделяющей две сегнетоэлектрические фазы: ромбоэдрическую и тетрагональную [1]. Изучая зависимость коэрцитивного поля E_c от частоты ν при переключении поляризации в неэпитаксиальных пленках $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3$, осажденных на подложках Pt(111)/Ti/SiO₂/Si, авторы [1] установили, что E_c подчиняется необычному закону, а именно $\ln(\nu/\nu_0) \propto 1/E_c^2$. Важность этого результата связана с тем, что из него следует существование предельной частоты ν_0 , при приближении к которой коэрцитивное поле неограниченно возрастает. Согласно [1], экспериментальное значение ν_0 , получаемое при экстраполяции линейной зависимости $\ln \nu$ от $1/E_c^2$ в область $1/E_c^2 = 0$, составило около 10^5 Гц. Эта величина значительно меньше не только дебаевской частоты в сегнетоэлектрических кристаллах со структурой перовскита (для PZT ее значение составляет $\sim 10^{13}$ Гц [2]), но и предельной частоты $\nu_0 \sim 10^9$ Гц, определяющей скорость переключения поляризации в пленках PZT по механизму Мерца [3], при котором E_c зависит от частоты по закону $\ln(\nu/\nu_0) \propto 1/E_c$. Следует отметить, что вопрос о возможности сверхбыстрого переключе-

ния поляризации с предельной частотой ν_0 в [3] остался открытым, поскольку использованные в этой работе значения ν не превышали 10^5 Гц. Хотя повышение скорости переключения поляризации имеет чрезвычайно важное прикладное значение, например, при создании энергонезависимых сегнетоэлектрических ячеек памяти, результаты [1] оставались незамеченными до тех пор, пока не были воспроизведены в [4, 5] для пленок PZT с композицией $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.40}\text{Ti}_{0.60})\text{O}_3$, выращенных на подложках Ir/SiO₂/Si(100) с использованием золь-гель процесса.

Исходя из экспериментальных данных [5] по температурной зависимости E_c можно предположить, что процесс переключения поляризации в таких пленках является термоактивируемым. В этом случае величина энергетического барьера $\Delta G(E_c)$ оценивается непосредственно из частотной зависимости коэрцитивного поля:

$$\Delta G(E_c) = kT \ln\left(\frac{\nu_0}{\nu(E_c)}\right). \quad (1)$$

Здесь $\nu(E_c)$ – обратная функция для $E_c(\nu)$, T – температура, а k – постоянная Больцмана. Учитывая, что в [5] использовался диапазон частот $\nu \sim 10^1 - 10^5$ Гц, а значение ν_0 составило около 10^6 Гц, то найденная из уравнения (1) величина энергии активации, отвечающая переключению поляризации при коэрцитивном поле $E_c = 62.5$ кВ/см (и частоте $\nu = 9.3$ Гц), оказывается порядка $10kT$. В приведенных здесь и ниже оценках значение kT отвечает

¹⁾e-mail: belov@crys.ras.ru

комнатной температуре. Если экстраполировать экспериментальную зависимость $E_c(\nu)$ в область слабых полей и воспользоваться (1), то для $E_c = 0.5$ кВ/см получаем оценку $\Delta G \sim 10^5 kT$, что, в принципе, несколько ниже известной оценки $10^8 kT$ [6] для энергии образования критического зародыша с обращенной поляризацией в ВаТiО₃. Этот результат получил название парадокса коэрцитивности, поскольку фактически полностью исключает возможность термофлуктуационного переключения поляризации монодоменного кристалла в слабых полях при температурах ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода. Переполяризация сегнетоэлектриков внешним полем является многостадийным процессом, включающим стадию образования зародышей, стадию их прямого прорастания вглубь кристалла, приводящему к образованию плоских доменных стенок, и последующее боковое движение доменных стенок. Таким образом, выявление физического механизма, ответственного за наблюдаемое поведение поликристаллических пленок PZT, является крайне сложной задачей. Парадоксально, но оригинальное и довольно правдоподобное решение этой задачи предложили уже сами авторы [1], предположив, что время переключения поляризации определяется скоростью бокового движения доменных стенок в поле короткодействующих препятствий, которые преодолеваются путем образования пространственных перегибов, имеющих форму сферического сегмента. Данная модель действительно приводит к наблюдаемой в пленках PZT частотной зависимости коэрцитивного поля, однако имеет ряд серьезных недостатков. Главным ее недостатком является пренебрежение энергией поля деполяризации при расчете энергетического барьера, связанного с образованием перегибов. Последовательный учет вклада поля деполяризации в рамках модели [1] существенно изменил бы сам вид функции $\Delta G(E)$. Следует отметить, что проблеме минимизации энергии деполяризации при переключении доменов в сегнетоэлектрических пленках посвящен ряд работ (см., например, [7, 8]). Однако ни одна из них не может объяснить происхождение закона “ $1/E^2$ ”. Кроме того, модель [1] не согласуется с результатами работы [5], где было установлено, что предельная частота ν_0 не является универсальной характеристикой сегнетоэлектрической пленки и ее микроструктуры, но также зависит от радиуса электродов. Таким образом, построение последовательной теории эффекта “ $1/E^2$ ” оказалось в категории нерешенных задач физики сегнетоэлектриков. Ниже предлагается решение этой задачи с учетом вклада поля деполяризации.

В основе развиваемой ниже теории переключения поляризации в поликристаллических пленках лежит модель тонкого сегнетоэлектрического домена, являющаяся аналогом известных дислокационных моделей тонких двойников и доменов в сегнетоэластиках [9]. Как правило, основные трудности, возникающие при анализе энергетики доменных процессов в сегнетоэлектриках, связаны именно со сложностью расчета соответствующего термодинамического потенциала. При заданных потенциалах электродов φ_a таким потенциалом является электрическая энтальпия (при изотермических процессах, соответственно, свободная энергия)

$$\tilde{U} = U_0 - \frac{1}{2} \sum_a Q_a \varphi_a - \frac{1}{2} \int_V E_i(\mathbf{r}) P_i^0(\mathbf{r}) dV. \quad (2)$$

Здесь $E_i(\mathbf{r})$ – электрическое поле, создаваемое зарядами проводников Q_a и неоднородным распределением спонтанной поляризации $P_i^0(\mathbf{r})$. При изменении спонтанной поляризации на конечную величину $\Delta P_i^0(\mathbf{r})$ электрическое поле изменится на некоторую величину $\Delta E_i(\mathbf{r})$, а приращение термодинамического потенциала (2) составит

$$\Delta \tilde{U} = - \int_V E_i(\mathbf{r}) \Delta P_i^0(\mathbf{r}) dV - \frac{1}{2} \int_V \Delta E_i(\mathbf{r}) \Delta P_i^0(\mathbf{r}) dV. \quad (3)$$

Первое слагаемое в правой части (3) представляет собой изменение $\Delta \tilde{U}^E$ энергии взаимодействия спонтанной поляризации с электрическим полем, а второе $\Delta \tilde{U}^d$ – энергию деполяризации. Следует отметить, что при получении выражения (3) сегнетоэлектрик предполагался диэлектрически однородным. Поэтому строгим термодинамическим соотношением оно не является. На первый взгляд, выражение (3) может показаться довольно бесполезным, поскольку содержит неизвестное поле $\Delta E_i(\mathbf{r})$. Однако существует важный класс задач, где непосредственного расчета $\Delta E_i(\mathbf{r})$ можно избежать.

Одной из задач этого класса является расчет равновесной формы тонкого сегнетоэлектрического домена в неоднородном электрическом поле. Подобно дислокационному описанию формы механических двойников, форма домена в сегнетоэлектрике может быть описана на микроскопическом уровне с помощью распределения ступенек, ограничивающих образующие домен монослои толщины h (см. рис. 1), равной соответствующему параметру элементарной ячейки. Вклад каждого монослоя в изменение распределения спонтанной поляризации при образова-

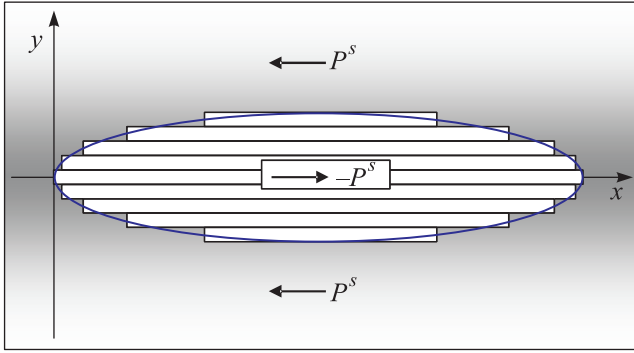


Рис. 1. (Цветной онлайн) Представление 180° домена в виде последовательности монослоев толщины h

нии изображенного на рис. 1 антипараллельного домена составляет

$$\Delta P_x^0(x, y) = \Delta P^s h \delta(y - y') \left(\theta(x' - x) - \theta(x'' - x) \right), \quad (4)$$

где $\Delta P^s h = 2P^s h$ – абсолютная величина связанного заряда на правой ступеньке (на единицу длины вдоль оси z), y' – положение монослоя, а x'' и x' – координаты ограничивающих монослоев левой и правой ступенек. Приближение тонкого домена означает выполнение условия $y' = 0$ для всех монослоев, что позволяет ввести функцию плотности ступенек $n(x)$, которую будем считать положительной для правых ступенек. Тогда форма домена, расположенного на отрезке $0 \leq x \leq l$, может быть описана с помощью функции

$$h(x) = h \int_x^l n(x') dx', \quad (5)$$

представляющей собой толщину домена как функцию координаты x .

Вычислим изменение термодинамического потенциала $\Delta \tilde{U}$ в неограниченном сегнетоэлектрике при образовании равновесного антипараллельного домена (рис. 1) под действием электрического поля $E_i^U(\mathbf{r})$. В этом случае изменение электрического поля представляет собой суперпозицию,

$$\Delta E_x(x) = \int_0^l n(x') E_x^d(x, x') dx', \quad (6)$$

полей индивидуальных ступенек

$$E_x^d(x, x') = \frac{\Delta P^s h}{2\pi\epsilon} \frac{1}{x - x'}, \quad (7)$$

где $\epsilon = (\epsilon_{\parallel} \epsilon_{\perp})^{1/2}$ – диэлектрическая постоянная кристалла, который для удобства предполагается одно-

осным. Интеграл в смысле главного значения используется в (6) для исключения самодействия ступенек. Условие равновесия ступеньки, находящейся в произвольном внешнем поле $E_x^U(x)$ и поле всех остальных ступенек, представляет собой условие обращения в нуль соответствующей конфигурационной силы и сводится к следующему сингулярному интегральному уравнению для $n(x)$

$$E_x^U(x) + \Delta E_x(x) = 0. \quad (8)$$

Покажем как в случае тонких доменов использование уравнения равновесия ступенек (8) позволяет вычислить энергию деполяризации $\Delta \tilde{U}^d$ без, как правило, весьма громоздкого расчета поля $\Delta E_x(x)$. Поскольку в используемом приближении изменение спонтанной поляризации, связанное с образованием тонкого домена, локализовано в плоскости $y = 0$, то энергия деполяризации сводится к

$$\frac{\Delta \tilde{U}^d}{D} = -\frac{1}{2} \int_0^l \Delta E_x(x) \Delta P^s h(x) dx, \quad (9)$$

где D – длина ступеньки. Теперь воспользуемся тем обстоятельством, что на отрезке $0 \leq x \leq l$, по которому выполняется интегрирование, справедливо условие равновесия (8), позволяющее заменить в подынтегральном выражении поле деполяризации на взятое с обратным знаком внешнее поле:

$$\frac{\Delta \tilde{U}^d}{D} = \frac{1}{2} \int_0^l E_x^U(x) \Delta P^s h(x) dx. \quad (10)$$

Сопоставляя полученный результат с энергией взаимодействия домена с внешним полем,

$$\frac{\Delta \tilde{U}^E}{D} = -\int_0^l E_x^U(x) \Delta P^s h(x) dx, \quad (11)$$

мы приходим к следующему важному результату.

Теорема. Для равновесного тонкого сегнетоэлектрического домена энергия деполяризации равна половине абсолютной величины энергии его взаимодействия с электрическим полем:

$$\Delta \tilde{U}^d = -\frac{\Delta \tilde{U}^E}{2}. \quad (12)$$

Следовательно, приращение электрической энтальпии или свободной энергии при образовании такого домена всегда отрицательно и составляет ровно половину энергии его взаимодействия с электрическим полем

$$\Delta \tilde{U} = \frac{\Delta \tilde{U}^E}{2}. \quad (13)$$

Вычислим теперь изменение термодинамического потенциала $\Delta\tilde{U}$ при образовании тонкого домена у поверхности плоского электрода $x = 0$ (рис. 2). В

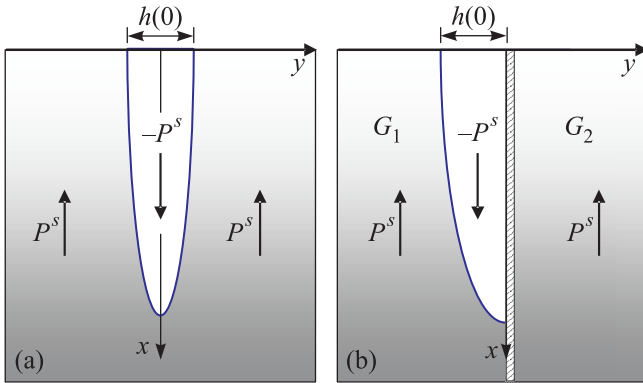


Рис. 2. (Цветной онлайн) Форма 180° домена у поверхности электрода в монокристалле (а) и на границе зерен G_1 и G_2 в поликристалле (б)

этом случае поле ступеньки в неограниченном кристалле (7) необходимо заменить следующим выражением

$$E_x^d(x, x') = \frac{\Delta P^s h}{2\pi\epsilon} \left\{ \frac{1}{x-x'} - \frac{1}{x+x'} \right\}, \quad (14)$$

в котором учтен вклад от ступеньки-изображения в точке $-x'$. Аналогичный приведенному выше анализ показывает, что соотношение (12) между $\Delta\tilde{U}^d$ и $\Delta\tilde{U}^E$ справедливо и для изображенного на рис. 2 равновесного домена у поверхности электрода. Учитывая также, что в случае плоского электрода поле $E_x^U(x) = E$ является однородным, равновесная форма домена описывается функцией

$$h(x) = \frac{2\epsilon E}{\Delta P^s} \sqrt{l^2 - x^2}. \quad (15)$$

Используя выражение (15) для функции формы $h(x)$, находим приращение электрической энтальпии при образовании тонкого домена длины l

$$\frac{\Delta\tilde{U}}{D} = -\frac{1}{2} \Delta P^s E \int_0^l h(x) dx = -\frac{\pi}{4} \epsilon E^2 l^2. \quad (16)$$

Интересно, что эта величина вообще не зависит от скачка поляризации ΔP^s и отрицательна при любом сколь угодно малом значении l . С точки зрения поведения электрической энтальпии такой домен всегда неустойчив и может понизить $\Delta\tilde{U}$, увеличивая свою длину. Фактически, при рассмотренных электрических граничных условиях он ведет себя точно так же,

как трещина Гриффитса в механике хрупкого разрушения [10]. Возникнув, например, в результате термической флуктуации, домен мог бы неограниченно прорасти вглубь кристалла с сохранением числа ступенек $h(0)/h$ до своего превращения в плоскопараллельную прослойку толщины $h(0)$. Причиной, ограничивающей рост домена, является возрастание поверхностной энергии доменной стенки, с учетом которой приращение энергии Гиббса в результате образования домена составит

$$\Delta G/D = -\frac{\pi}{4} \epsilon E^2 l^2 + \gamma_e l. \quad (17)$$

Здесь γ_e – эффективная поверхностная энергия (например, для домена на рис. 2а $\gamma_e = 2\sigma_W$, где σ_W – энергия доменной стенки на единицу площади). Критический размер домена l_c , отвечающий точке неустойчивого равновесия, находится из условия максимума энергии Гиббса (17) и оказывается обратно пропорциональным квадрату электрического поля

$$l_c = \frac{2\gamma_e}{\pi\epsilon} \frac{1}{E^2}. \quad (18)$$

Точно такую же зависимость от E имеет и энергия активации

$$\Delta G_c = \frac{\gamma_e^2 D}{\pi\epsilon} \frac{1}{E^2}. \quad (19)$$

Согласно (19), высота потенциального барьера растет с увеличением размера источника D , испускающего новые ступеньки.

Проведем оценку энергии активации для зарождения тонких доменов, исходя из представленных на рис. 3 данных для $E_c(\nu)$. Будем считать, что для переключения поляризации в пленке используется последовательность знакопеременных импульсов $\pm E$ длительностью $\tau/2$. Как показано в [11] для случая объемных сегнетокерамик, в которых реализуется другой механизм переключения поляризации, замена синусоидального или пилообразного напряжения последовательностью биполярных импульсов является допустимой при расчете коэрцитивного поля и энергии активации. Для грубой оценки энергии активации будем считать, что полное переключение поляризации происходит за время $\tau/2$ и воспользуемся следующим уравнением для изменения средней (по объему пленки) спонтанной поляризации

$$\langle \Delta \dot{P}_x^0 \rangle = 4P^r \nu_0 \exp \left\{ -\frac{\Delta G(E)}{kT} \right\}. \quad (20)$$

Здесь $P^r \simeq P^s$ – определяемая из кривой гистерезиса релаксационная поляризация, ν_0 – некоторая величина с размерностью частоты, а E – среднее поле между электродами, флуктуациями которого из-за наличия некоторой разориентации зерен (см., например,

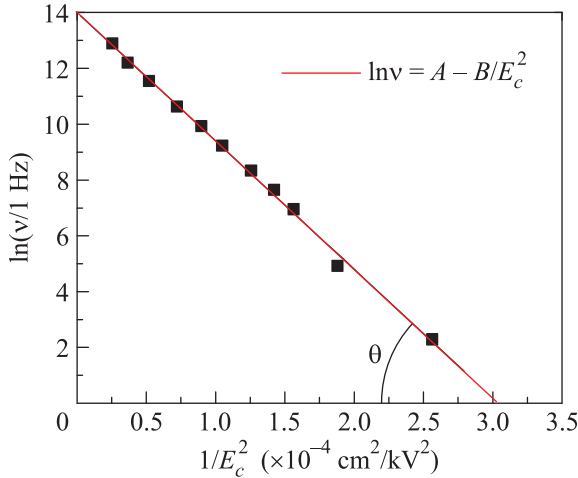


Рис. 3. (Цветной онлайн) Частотная зависимость коэрцитивного поля в пленке PZT толщины 240 нм при комнатной температуре, построенная по данным [5], и ее аппроксимация функцией $\ln \nu = A - B/E_c^2$. Значения величин A и B составляют 14.0 и $10^4 \text{ tg } \theta \text{ кВ}^2/\text{см}^2$, а $\text{tg } \theta = 4.6$

[12, 13]) мы пренебрегаем. Интегрируя данное уравнение с начальным условием $\langle \Delta P_x^0 \rangle = 0$, получаем совпадающую с (1) зависимость коэрцитивного поля от частоты $\nu = 1/\tau$:

$$(\nu_0 \tau) \exp \left\{ -\frac{\Delta G(E_c)}{kT} \right\} = 1. \quad (21)$$

Высота энергетического барьера $\Delta G(E_c)$ определяется значением величины $\text{tg } \theta = 4.6$ на рис. 3. Введем величину $E_a^2 = 10^4 \text{ tg } \theta \text{ кВ}^2/\text{см}^2$, играющую роль квадрата “поля активации” и позволяющую связать параметры модели с экспериментальными данными. Полагая в (19) $E = E_c$, получаем выражение

$$E_a^2 = \frac{\gamma_e^2 D}{\pi \epsilon} \frac{1}{kT}, \quad (22)$$

из которого вытекает следующая оценка для размера активного источника ступенек, испускающего их в объем пленки при $T = 300 \text{ К}$,

$$D = \frac{\pi \epsilon E_a^2 kT}{\gamma_e^2}. \quad (23)$$

Значения $\epsilon = 600 \epsilon_0$ и $\gamma_e = \sigma_W = 3.0 \times 10^{-3} \text{ Дж}/\text{м}^2$ [14] приводят к следующей оценке: $D = 3.5 \text{ нм}$. Соответственно, оценка длины домена при коэрцитивном поле $E_c = 62.5 \text{ кВ}/\text{см}$ (или частоте 9.3 Гц) дает

$$l_c = \frac{2\gamma_e}{\pi \epsilon E_c^2} = 9.4 \text{ нм}. \quad (24)$$

При сверхвысоких частотах l_c уменьшается до значений, при которых модель тонкого домена теряет смысл. По-видимому, именно этим и определяется

наблюдаемое в эксперименте относительно небольшое значение предельной частоты ν_0 , ограничивающей частотный диапазон, в пределах которого наблюдается закон “ $1/E^2$ ”. Рассмотрим теперь предельный случай слабых полей. При значении $E_c = 0.5 \text{ кВ}/\text{см}$, обычно используемом для иллюстрации парадокса коэрцитивности [6], критический размер зародыша составил бы $l_c = 1.5 \times 10^5 \text{ нм}$, что значительно превышает толщину 200–300 нм пленок PZT, в которых экспериментально наблюдался эффект “ $1/E^2$ ”. Особенностью таких поликристаллических пленок является специфическая колончатая форма зерен. При увеличении толщины пленки растет и поперечный диаметр зерен, который становится равным толщине пленки. По-видимому, монодоменность колончатых зерен и объясняет столь необычное поведение поликристаллических пленок с такой микроструктурой.

Приведем также оценку толщины домена критического размера l_c . Полагая $P^r = 0.25 \text{ Кл}/\text{м}^2$, получаем $h(0)/l_c = 0.13$. По мере роста коэрцитивного поля происходит утолщение домена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства научных организаций (соглашение #007-ГЗ/ЧЗ363/26).

1. X. F. Du and I. W. Chen, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **493**, 311 (1998).
2. W. N. Lawless, Phys. Rev. B **17**, 1458 (1978).
3. I. W. Chen and Y. Wang, Appl. Phys. Lett. **75**, 4186 (1999).
4. T. Tsurumi, S. M. Num, Y. B. Kil, and S. Wada, Ferroelectrics **259**, 43 (2001).
5. S. M. Nam, Y. B. Kil, S. Wada, and T. Tsurumi, Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L 1519 (2003).
6. R. Landauer, J. Appl. Phys. **28**, 227 (1957).
7. G. Gerra, A. K. Tagantsev, and N. Setter, Phys. Rev. Lett. **94**, 107602 (2005).
8. A. M. Bratkovsky and A. P. Levanyuk, Phys. Rev. Lett. **85**, 4614 (2000).
9. V. S. Boyko, R. I. Garber, and A. M. Kosevich, Reversible Crystal Plasticity, AIP Press, N.Y. (1994), 294 p.
10. V. L. Indenbom, in Elastic Strain Fields and Dislocation Mobility, ed. by V. L. Indenbom and J. Lothe, North-Holland, Amsterdam (1992), p. 1.
11. A. Yu. Belov and W. S. Kreher, Acta Materialia **54**, 3463 (2006).
12. A. Yu. Belov and W. S. Kreher, Ferroelectrics **391**, 12 (2009).
13. A. Yu. Belov, W. S. Kreher, and M. Nicolai, Ferroelectrics **391**, 42 (2009).
14. G. Catalan, J. Seidel, R. Ramesh, and J. F. Scott, Rev. Mod. Phys. **84**, 119 (2012).