

Модель упругой и релаксационной поляризации сегнетоэлектриков с распределением доменных границ по временам релаксации и собственным частотам

© В.Ф. Тиллес, А.М. Метальников*, Р.М. Печерская*

Югорский государственный университет,
Ханты-Мансийск, Россия

* Пензенский государственный университет,
Пенза, Россия

E-mail: wanda_tilles@rambler.ru

Предложена модель, учитывающая распределение доменных границ по собственным частотам и временам релаксации (или энергиям активации). По спектрально-температурной зависимости комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon^*(\omega, T)$ может быть определена функция распределения доменных границ по собственным частотам и временам релаксации $f(\omega_0, \tau)$ (или потенциальным барьерам $f(\omega_0, W_0)$).

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ — программа „Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)“.

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm, 77.84.-s

1. Введение

Анализ спектров диэлектрической проницаемости наноструктурированных сегнетоэлектрических материалов потребует, по нашему мнению, новых моделей процессов поляризации. Существенную часть нанобъекта составляет поверхность, свойства поляризующихся частиц и доменных границ (ДГ) в приповерхностном слое отличны от свойств частиц и ДГ, расположенных в объеме. В этом слое другие сопротивление среды перемещению ДГ, коэффициенты упругой связи ДГ с дефектами, на которых ДГ закреплены, потенциальные барьеры для движения. Наблюдается сложное распределение ДГ по временам релаксации. Моделирование спектров проницаемости, проведенное в [1], показало, что классические модели применимы, если наиболее характерные времена релаксации различаются более, чем на порядок. В противном случае выбирается одно время релаксации, которое является средним между двумя ярко выраженными в реальном спектре распределения частиц по времена релаксации, т.е. идентификация ДГ (например, определение энергии активации) будет ошибочна. При анализе экспериментальных спектров проницаемости субмикронных сегнетоэлектрических пленок мы неоднократно наблюдали диаграммы Коула–Коула, характерные для „упруго-вязкого“ (по [2]) движения ДГ, модель Дебая и аналогичные модели релаксационной поляризации в таких случаях неприменимы. Таким образом, актуальна разработка модели, которая учитывала бы распределение ДГ как по временам релаксации, так и по собственным частотам, а также методики расчета этой функции распределения.

2. Модель движения ДГ

Рассмотрим движение ДГ с учетом упругой и резонансной поляризации. Пусть в диэлектрике имеются ДГ,

собственная частота колебаний которых определяется массой m , приходящейся на единицу площади, и коэффициентом упругой связи k

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}. \quad (1)$$

Вязкость среды η и коэффициент упругой связи определяют время релаксации ДГ

$$\tau(T) = \frac{\eta}{k}. \quad (2)$$

Рассматривая движение ДГ под действием электрического поля $E = A_0 \exp(i\omega t)$ и решая уравнение

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + \eta \frac{dx}{dt} + kx = qE, \quad (3)$$

для дисперсии комплексной диэлектрической проницаемости можно получить уравнение

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \frac{\Delta\varepsilon}{1 - (\omega^2/\omega_0^2) + i\omega\tau(T)}, \quad (4)$$

где собственная частота колебаний частицы ω_0 не зависит от температуры, а время релаксации

$$\tau(T) = \frac{1}{\omega_0} \exp\left(\frac{W_0}{kT}\right). \quad (5)$$

Здесь W_0 — высота потенциального барьера, причем ω_0 определяет частоту попыток преодоления потенциального барьера.

Полагая, что в сегнетоэлектрике присутствуют ДГ с разными собственными свойствами и влияние среды на движение ДГ также различно, введем функцию распределения ДГ по собственным частотам и временам релаксации $f(\omega_0, \tau)$ (или потенциальным барьерам $f(\omega_0, W_0)$),

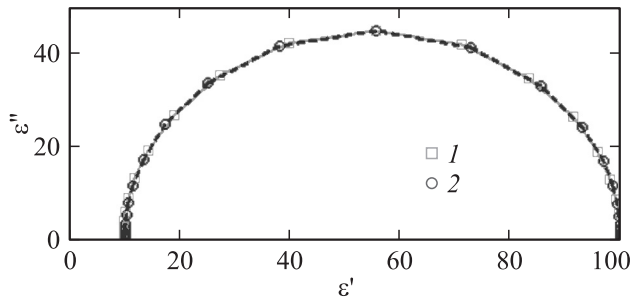


Рис. 1. Расчет диаграммы Коула–Коула по модели Дебая (1) и по модели авторов настоящей работы (2).

которая нормирована следующим образом:

$$\int_{E_{01}}^{E_{0n}} \int_{\omega_{01}}^{\omega_{0n}} f(\omega_0, W_0) d\omega_0 dW_0 = 1. \quad (6)$$

Тогда дисперсия проницаемости имеет вид

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \Delta\varepsilon \int_{E_{01}}^{E_{0n}} \int_{\omega_{01}}^{\omega_{0n}} \frac{f(\omega_0, \tau)}{1 - (\omega^2/\omega_0^2) + i\omega\tau} d\tau d\omega_0 \quad (7)$$

или

$$\varepsilon^*(\omega, T) = \Delta\varepsilon \times \int_{E_{01}}^{E_{0n}} \int_{\omega_{01}}^{\omega_{0n}} \frac{f(\omega_0, W_0)}{1 - (\omega^2/\omega_0^2) + i(\omega/\omega_0) \exp(W_0/kT)} d\omega_0 dW_0. \quad (8)$$

Меняя вид функции распределения $f(\omega_0, W_0)$, можно получить большинство известных моделей поляризации.

При моделировании рассматривается двумерное нормальное распределение для одного типа ДГ с наиболее вероятными собственной частотой колебаний ω_{0m} и энергией активации W_{0m}

$$f(\omega_0, W_0) = \frac{1}{(2\pi\sigma_1\sigma_2\sqrt{1-\rho_{12}^2})c} \times \exp \left[\frac{-\left[\frac{\omega_0 - \omega_{0m}}{\sigma_1} - 2\rho_{12} \frac{\omega_0 - \omega_{0m}}{\sigma_1} \frac{W_0 - W_{0m}}{\sigma_2} + \left[\frac{W_0 - W_{0m}}{\sigma_2} \right]^2 \right]}{2(1-\rho_{12}^2)} \right], \quad (9)$$

где ρ_{12} — коэффициент корреляции, σ_1, σ_2 — дисперсии, c — нормирующий множитель, который определяется из условия

$$\int_{W_{01}}^{W_{0n}} \int_{\omega_{01}}^{\omega_{0n}} f(\omega_0, W_0) d\omega_0 dW_0 = 1. \quad (10)$$

При выполнении соотношения

$$W_0 \geq kT \ln 7$$

поляризацию можно считать релаксационной, так как в этом случае модуль релаксационной функции не

превышает модуль резонансной функции более чем на 1%. Дисперсия W_0 менее шага дискретизации по энергии позволяет моделировать спектр с сосредоточенными параметрами. Так, подстановка в (9) $\sigma_1 = 0.2, \sigma_2 = 0.005, W_0 = 0.04, \omega_0 = 50, \rho_{12} = 0.7$ позволяет получить спектр, совпадающий со спектром, построенным по модели Дебая (рис. 1). Увеличение дисперсии σ_2 при-

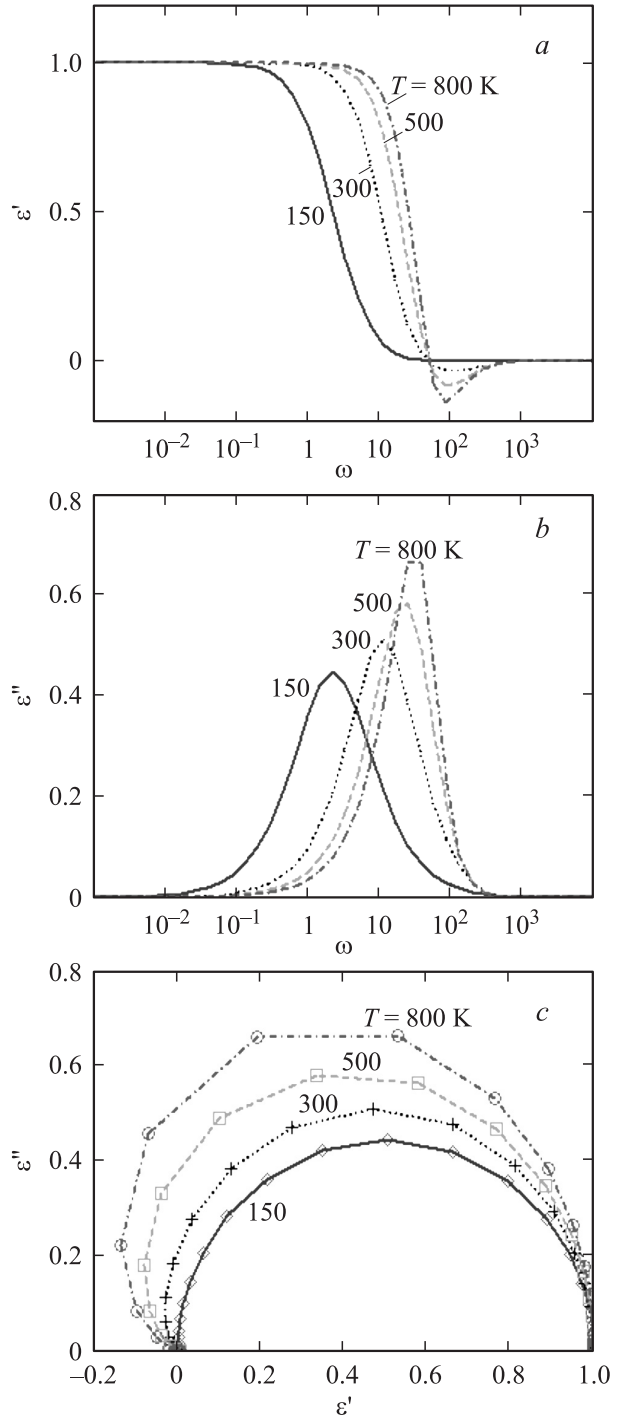


Рис. 2. Влияние температуры на спектры действительной (a) и мнимой (b) частей диэлектрической проницаемости и на диаграмму Коула–Коула (c).

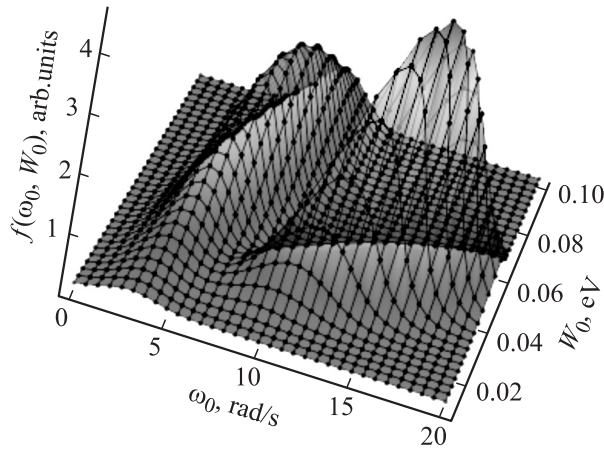


Рис. 3. Функция распределения для ДГ двух типов.

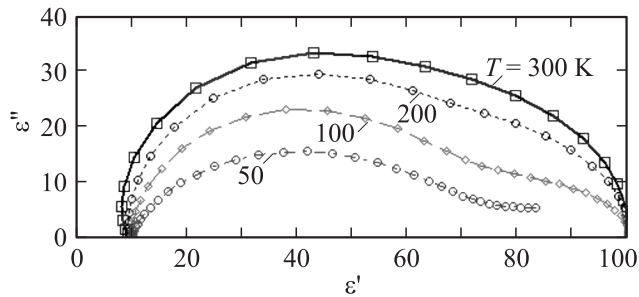


Рис. 4. Диаграмма Коула–Коула для функции распределения, представленной на рис. 3.

водит к размытию спектра, соответствующему модели Коула–Коула с параметром распределения.

Повышение температуры приводит к эволюции спектра от релаксационного к резонансному, что демонстрирует рис. 2.

В рамках данной модели можно синтезировать спектр комплексной проницаемости практически для любого сколь угодно сложного распределения доменных границ. Например, на рис. 3 представлена функция распределения доменных границ двух типов, они определены средней энергией активации, собственной частотой колебаний, дисперсиями нормального распределения этих параметров. Из построенных по спектрам проницаемости диаграмм Коула–Коула (рис. 4) видно, что при проведении виртуального эксперимента при температуре 300 К распределение ДГ может быть определено как нормальное с одним характерным временем релаксации. Таким образом, необходимо решать обратную задачу — определять двумерную функцию распределения по экспериментальной частотно-температурной зависимости проницаемости.

3. Решение обратной задачи

Очевидно, подбор двумерной функции распределения для анализа экспериментальных данных — задача

чрезвычайно сложная, а решение интегрального уравнения (8) относительно $f(\omega_0, W_0)$ является существенно некорректной по Тихонову [3] задачей. При наличии погрешности эксперимента решение уравнения обычными способами имеет вид „двумерной знакопеременной пыли“, представленной на рис. 5.

Однако, например, для мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости уравнение

$$\begin{aligned} \varepsilon''(\omega, T) = \Delta\varepsilon & \times \int_{E_{01}}^{E_{0n}} \int_{\omega_{01}}^{\omega_{0n}} \frac{(\omega/\omega_0) \exp(W_0 kT)}{(1 - \omega^2/\omega_0^2)^2 + (\omega^2/\omega_0^2) \exp(2W_0/kT)} \\ & \times f(\omega_0, E_0) d\omega_0 dW_0 \end{aligned} \quad (11)$$

введением переменных $x_1 = \ln(\omega)$, $x_2 = -\ln(kT)$, $s_1 = \ln(\omega_0)$, $s_2 = -\ln(W_0)$ сводится к виду свертки

$$\begin{aligned} \varepsilon''(e^{x_1}, e^{x_2}) = \Delta\varepsilon & \times \int_{\ln(E_{01})}^{\ln(E_{0n})} \int_{\ln(\omega_{01})}^{\ln(\omega_{0n})} \frac{\exp(x_1 - s_1) \exp(\exp(x_2 - s_2))}{[1 - \exp[2(x_1 - s_1)]]^2 + \exp[2(x_1 - s_1)] \exp[\exp(2(x_2 - s_2))]} \\ & \times F(s_1, s_2) ds_1 ds_2, \end{aligned} \quad (12)$$

где $F(s_1, s_2) = -\exp(s_1 - s_2)f(s_1, s_2)$.

Аналогично преобразуется действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости.

Используя метод регуляризации Тихонова для решения двумерного уравнения Фредгольма первого рода типа свертки [4], можно разработать программное обеспечение для расчета функции распределения ДГ по собственным частотам и временам релаксации.

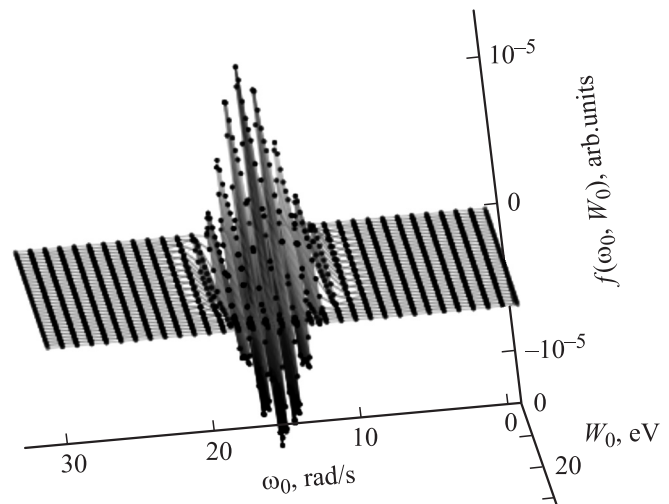


Рис. 5. Решение уравнения (8) — „двумерная знакопеременная пыль“.

4. Заключение

Проведенный сравнительный анализ показывает, что модель (8) можно считать универсальной. Преобразование спектра (12) и решение обратной задачи повысит адекватность анализа спектров проницаемости и точность идентификации параметров ДГ.

С помощью разработанной методики и программного обеспечения при исследовании физических свойств сегнетоэлектриков можно определить вклад упругого и релаксационного движения ДГ в диэлектрическую проницаемость в слабых полях в ИНЧ–НЧ-диапазоне, что позволит уточнить влияние амплитуды поля, наличия дефектов на процессы релаксации поляризации сегнетоэлектриков, расширить представления о движении ДГ и характере их взаимодействия с дефектами.

Аналогичный подход может быть применен к анализу диэлектрических спектров линейных диэлектриков.

Список литературы

- [1] В.Ф. Тиллес, Е.С. Соловьева. ФТТ **48**, 978 (2006).
- [2] Н.М. Галиярова. В сб.: Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики / Под ред. В.М. Рудяк. Изд-во Твер. гос. ун-та, Тверь (1993). С. 85.
- [3] А.Н. Тихонов, В.Я. Арсенин. Методы решения некорректных задач. 2-е изд. Наука, М. (1979). 288 с.
- [4] А.Ф. Верлань, В.С. Сизиков. Интегральные уравнения. Методы, алгоритмы, программы. Справ. пособие. Наук. думка, Киев (1986). 592 с.