

# Вязкоупругая модель переключения поляризации в полимерных сегнетоэлектриках

© С.П. Палто, В.В. Лазарев, Ю.А. Драгинда, С.Г. Юдин

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

E-mail: lbf@ns.crys.ras.ru

Представлены теоретические основы модели вязкоупругого переключения поляризации в „мягких“ органических сегнетоэлектриках. В рамках модели описаны амплитудно-частотные зависимости петель гистерезиса при переключении поляризации в тонких пленках сегнетоэлектрического сополимера поливинилиденфторида–трифторэтилена.

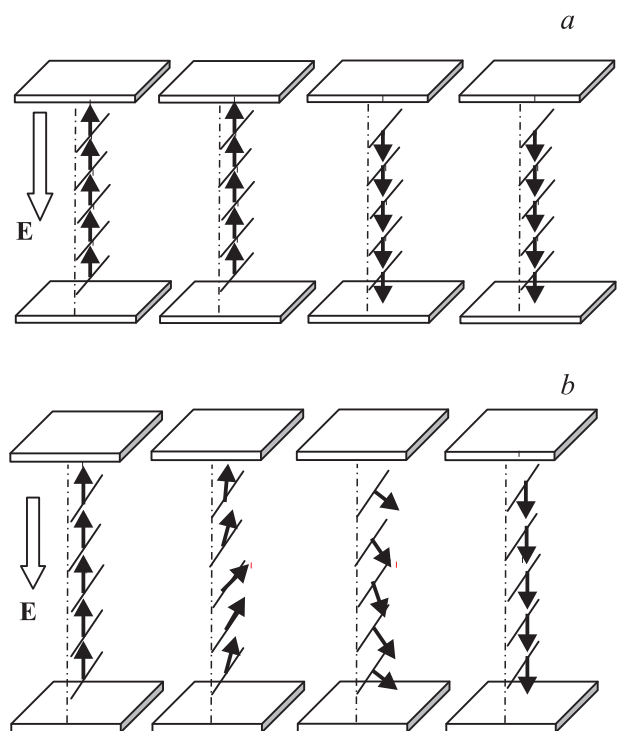
Работа поддержана в рамках программы ОФН РАН „Физика новых материалов и структур“. Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках гранта РФФИ № 12-02-00214а.

## 1. Введение

Одна из первых теорий сегнетоэлектричества — теория Ландау–Гинзбурга (ЛГ), впервые построенная Гинзбургом в 1945 г. в рамках общей теории фазовых переходов Ландау, — позволила объяснить переключение поляризации в сегнетоэлектриках, используя феноменологические параметры, известные как коэффициенты ЛГ, измеряемые в эксперименте. Модель ЛГ основывается на разложении плотности свободной энергии сегнетоэлектрика по четным степеням сегнетоэлектрической поляризации. Поэтому в модели ЛГ не в полной мере учитывается векторная природа поляризации. В частности, пренебрегается возможными упругими деформациями, вызываемыми изменением локальной ориентации вектора поляризации. Сегнетоэлектрическое переключение в модели ЛГ сопровождается изменением величины поляризации исключительно вдоль линии действия электрического поля с последующим скачком в противоположное (реверсивное) состояние вдоль направления поля (рис. 1, *a*). Модель ЛГ оперирует силами, воздействующими на электрические заряды вдоль направления электрического поля, а не моментами сил, способными поворачивать электрические диполи. Как показано в серии работ [1–3], модель ЛГ способна удовлетворительно объяснить переключение поляризации в сверхтонких (толщиной в несколько нанометров) полимерных пленках из известного сополимера поливинилиденфторида–трифторэтилена (ПВДФ–ТрФЭ) состава 70:30. Однако попытка применения модели ЛГ к более толстым (10–200 nm) пленкам ПВДФ–ТрФЭ сталкивается с серьезными проблемами как при объяснении значений коэрцитивного поля, так и при описании особенностей динамики переключения (петель гистерезиса, измеренных в диапазоне частот от долей герца до сотен герц при разных амплитудах внешнего переменного поля) [4]. В настоящей работе рассматривается альтернативная — вязкоупругая (VE, от англ. viscous electric) — модель. В противоположность модели ЛГ VE-модель основывается на возможности вращения вектора поляризации без изменения его величины (амплитуды) в средах со слабым (ван-дер-ваальсовым) межмолекулярным взаимодействием, что

иллюстрирует рис. 1, *b*. Впервые на необходимость учета вязкоупругих свойств для объяснения переключения поляризации указывалось в работе [5]. Позже в [4] были изложены основополагающие принципы VE-модели, а также было показано, что эта модель дает адекватное описание толщинной зависимости коэрцитивного поля и динамических характеристик токов переполяризации для пленок ПВДФ–ТрФЭ в диапазоне толщин 10–200 nm.

В настоящей работе мы детально излагаем теоретические аспекты VE-модели и иллюстрируем ее возможности при описании динамических петель гистерезиса, измеренных на разных частотах и амплитудах переключающего внешнего поля.



**Рис. 1.** Иллюстрация различий сегнетоэлектрического переключения для случаев модели ЛГ (*a*) и вязкоупругой модели (*b*). Изображения слева соответствуют начальному моменту, когда происходит включение электрического поля *E*.

## 2. Модель и эксперимент

В VE-модели предполагается, что полимерная сегнетоэлектрическая пленка — это вязкоупругая ориентационно-упорядоченная полярная среда. В каждой точке эта среда характеризуется единичным вектором  $\mathbf{m}$ , направленным вдоль локального вектора спонтанной поляризации  $\mathbf{P} = P\mathbf{m}$ , который в свою очередь строго связан с преимущественным направлением дипольных моментов ансамбля молекул или мономерных звеньев полимерной цепи (в случае сегнетоэлектрических полимеров). Величина  $P$  фиксирована при заданной температуре, а ориентация вектора поляризации в пространстве описывается некоторым векторным полем с пространственным распределением  $\mathbf{m} = \mathbf{m}(x, y, z)$ . Таким образом, динамика процесса переключения определяется вращением  $\mathbf{m}$  в вязкой среде, которое сопровождается упругой деформацией векторного поля  $\mathbf{m}(x, y, z)$ . Деформация возникает из-за конкуренции момента электрических сил, действующего на диполи, и момента упругих сил, передаваемого от граничной поверхности в объем благодаря упругости среды. В VE-модели коэрцитивное поле возникает исключительно из-за локализованных сил поверхностного взаимодействия (сцепления) молекул полимера с граничными поверхностями электродов.

В общем случае задача решается в рамках вариационного формализма Эйлера–Лагранжа. Задача сводится к нахождению минимума свободной энергии для слоя среды, расположенного между двумя электродами. Аналогичная процедура используется в континуальной теории Эриксона–Лесли, которая является основной для всей физики жидких кристаллов [6].

Плотность свободной энергии сегнетоэлектрической пленки между двумя электродами может быть записана как

$$F = F_{\text{bulk}} + W_1\delta(z)|_{z=0} + W_2\delta(z-d)|_{z=d}, \quad (1)$$

где  $W_{1,2}$  — плотность поверхностной энергии, относящаяся к взаимодействию молекул сегнетоэлектрика с граничными поверхностями электродов (нижние индексы 1 и 2 относятся к первому и второму электроду соответственно);  $\delta(z)$  — дельта-функция Дирака, указывающая на локальный характер поверхностного взаимодействия, координатная ось  $z$  направлена вдоль нормали к пленке,  $d$  — толщина пленки. Плотность объемной свободной энергии  $F_{\text{bulk}}$  состоит из слагаемого  $F_{\text{elast}}$ , учитывающего энергию упругой деформации, и вклада от взаимодействия с электрическим полем  $\mathbf{E}$

$$F_{\text{bulk}} = F_{\text{elast}} - P(\mathbf{m}\mathbf{E}). \quad (2)$$

В (2) мы пренебрегаем электрическим вкладом, связанным с диэлектрической анизотропией сегнетоэлектрического материала пленки.

Если пленка однородна в плоскости  $xy$ , так что  $\mathbf{m} \equiv \mathbf{m}(z)$  зависит только от  $z$ -координаты, а внешнее поле направлено вдоль оси  $z$ , т.е.  $\mathbf{E} = (0, 0, E_z)$ , то

динамика вектора  $\mathbf{m}$  в объеме может быть описана в рамках формализма Эйлера–Лагранжа системой трех уравнений

$$\gamma \frac{dm_i}{dt} = -\frac{\partial(F_{\text{bulk}} + g)}{\partial m_i} + \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial(F_{\text{bulk}} + g)}{\partial m'_i} \right) \quad (3)$$

с граничными условиями

$$-\frac{\partial(W_{1,2} + g)}{\partial m_i} \pm \frac{\partial(F_{\text{bulk}} + g)}{\partial m'_i} = 0, \quad (4)$$

где  $i = \{x, y, z\}$ ,  $m'_i = \partial m_i / \partial z$ ; для простоты тензор вращательной вязкости заменен скалярной величиной  $\gamma$ . Необходимость использования в (3) величины  $F_{\text{bulk}} + g$  вместо  $F_{\text{bulk}}$  вызвано ограничением на длину вектора  $\mathbf{m}$ , который является единичным вектором. В этом случае ограничивающая функция с множителем Лагранжа  $\lambda$  определяется как  $g = (1 - m_x^2 - m_y^2 - m_z^2)\lambda/2 = 0$ . С физической точки зрения граничные условия (4) описывают баланс моментов упругих сил в объеме и моментов сил поверхностного сцепления. Знаки „+“ и „-“ выбираются соответственно для первой и второй поверхностей.

Поверхностная энергия может быть представлена в терминах ориентации вектора  $\mathbf{m}$  по отношению к вектору нормали к поверхности  $\mathbf{h}$  следующим образом:

$$W_{1,2} = A_{1,2}(\mathbf{m}\mathbf{h}_{1,2}) + \frac{1}{2}B_{1,2}(\mathbf{m}\mathbf{h}_{1,2})^2. \quad (5)$$

Первый член в (5) — полярный вклад во взаимодействие дипольных молекул с граничными поверхностями. Его знак зависит от взаимной ориентации вектора поляризации и нормали  $\mathbf{h}$ . Если величина  $A$  отрицательна, то диполи стремятся ориентироваться вдоль  $\mathbf{h}$ . В поляризованном состоянии  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{h}$  однонаправлены у первой поверхности и имеют противоположное направление у второй поверхности. Вторым член в (5) является аналогом потенциала Рапини, широко используемого в физике жидких кристаллов [6]. При отрицательном значении  $B$  этот член всегда стабилизирует ориентацию  $\mathbf{m}$  параллельно нормали к пленке у каждой граничной поверхности независимо от того, совпадают или взаимно противоположны направления векторов  $\mathbf{m}$  и  $\mathbf{h}$ .

По аналогии с жидкими кристаллами упругая энергия может быть представлена как функция, зависящая от  $\mathbf{m}$ ,  $\text{div}(\mathbf{m})$  и  $\text{rot}(\mathbf{m})$ . Для нашей геометрии, предполагая отсутствие деформаций кручения, эту зависимость в простейшем одноконстантном представлении можно записать как

$$F_{\text{elast}} = \frac{1}{2}K \left( \frac{\partial m_z}{\partial z} \right)^2, \quad (6)$$

где  $K$  — коэффициент упругости для деформации изгиба.

С учетом (6) уравнения (3) упрощаются и принимают вид

$$\begin{aligned} \gamma \frac{dm_x}{dt} &= \lambda m_x, & \gamma \frac{dm_y}{dt} &= \lambda m_y, \\ \gamma \frac{dm_z}{dt} &= K \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial m_z}{\partial z} \right) + PE_z = \lambda m_z. \end{aligned} \quad (7)$$

Суммируя первое и второе уравнения (7) после умножения их на  $m_x$  и  $m_y$  соответственно, легко получить, что

$$\lambda = -\gamma \frac{1}{1 - m_z^2} \frac{dm_z}{dt}. \quad (8)$$

Подставляя (8) в третье уравнение системы (7), получаем основное уравнение для описания динамики  $z$ -компоненты единичного вектора поляризации

$$\gamma \frac{dm_z}{dt} = \left( K \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial m_z}{\partial z} \right) + PE_z \right) (1 - m_z^2). \quad (9)$$

Используя (5) и (6), граничные условия (4) можно записать в следующем виде:

$$\pm A_{1,2} + B_{1,2} m_{z,1,2} \pm K \frac{\partial m_{z,1,2}}{\partial z} = 0. \quad (10)$$

Если левая часть (9) равна нулю, приходим к статическому случаю. Исключая тривиальный случай  $m_z \equiv m_z(z) = 1$  получаем, что уравнение статического равновесия сводится к равенству нулю первого множителя в правой части уравнения (9). Тогда исходя из граничных условий (10) можно найти уравнения для равновесного распределения векторного поля и коэрцитивного электрического поля. Интегрирование первого множителя в правой части (9) по  $z$  дает

$$K \frac{\partial m_z}{\partial z} + P \int_0^z E_z dz + C = 0, \quad (11)$$

где константа интегрирования  $C$  может быть найдена из граничных условий (10). Так, используя (10) в (11) соответственно для  $z = d$  и  $0$ , легко получить

$$K \frac{dm_z}{dz} + P \int_0^z E_z dz - P \int_0^d E_z dx + (A_2 - B_2 m_{1,2}) = 0, \quad (12)$$

$$K \frac{dm_z}{dz} + P \int_0^z E_z dz + (A_1 + B_1 m_{z,1}) = 0, \quad (13)$$

где  $m_{z,1}$  и  $m_{z,2}$  являются  $z$ -компонентой  $\mathbf{m}$  при  $z = 0$  и  $d$  соответственно. Вычитая (13) из (12), имеем

$$(A_2 - B_2 m_{z,2}) - (A_1 + B_1 m_{z,1}) - P \int_0^d E_z dz = 0. \quad (14)$$

Уравнение (14) определяет равновесное распределение поля  $E_z$  и соответствующие ему значения  $m_{z,1,2}$  для нетривиального случая  $m_{z,1,2} \neq \pm 1$ . При симметричных граничных условиях  $A_1 - A_2 = 0$ ,  $B_1 = B_2 = B$ , и мы

имеем  $m_{z,1} = m_{z,2} = m_{z,0}$ . Поскольку интеграл в левой части (14) — это напряжение  $U$ , приложенное к пленке,

$$U = \frac{-2Bm_{z,0}}{P} \quad (15)$$

соответствует равновесной величине  $m_{z,0}$  на поверхности. Отрицательный знак в (15) указывает на то, что поле  $E_z$  имеет знак, противоположный величине  $m_{z,0}$ . Именно это и необходимо для осуществления сегнетоэлектрического переключения. В противном случае выполняется тривиальное условие  $m_z = \pm 1$ , когда отсутствует какая-либо деформация векторного поля, и соотношение [14] неправомерно. На практике строгое условие  $m_z = \pm 1$  всегда нарушается наличием флуктуаций ориентационного упорядочения.

Максимальное абсолютное значение  $U$  в (15) при положительном значении  $m_{z,0}$  определяет коэрцитивное напряжение сегнетоэлектрического переключения. Очевидно, что максимальная абсолютная величина числителя в (15) равна  $2B$  при  $m_{z,0} \rightarrow 1$ . Таким образом, для абсолютной величины максимального возможного коэрцитивного напряжения имеем соотношение

$$U_c = \left| \frac{2B}{P} \right|. \quad (16)$$

Отличительной особенностью VE-модели переключения является то, что переключение характеризуется коэрцитивным напряжением, которое не зависит от толщины пленки, т.е. коэрцитивное поле обратно пропорционально толщине пленки, что согласуется с экспериментом [4].

В случае асимметричных граничных условий петля сегнетоэлектрического переключения асимметрична: сдвигается либо к положительным, либо к отрицательным значениям напряжений в зависимости от знака  $A_2 - A_1$ .

Если поле несколько ниже коэрцитивного значения, то равновесие все еще сохраняется, вторая производная от  $m_z$  в уравнении (9) достигает максимально возможного значения, примерно определяемого выражением

$$-K \frac{d}{dz} \left( \frac{\partial m_z}{\partial z} \right) \cong E_c P \cong \frac{U_c P}{d}. \quad (17)$$

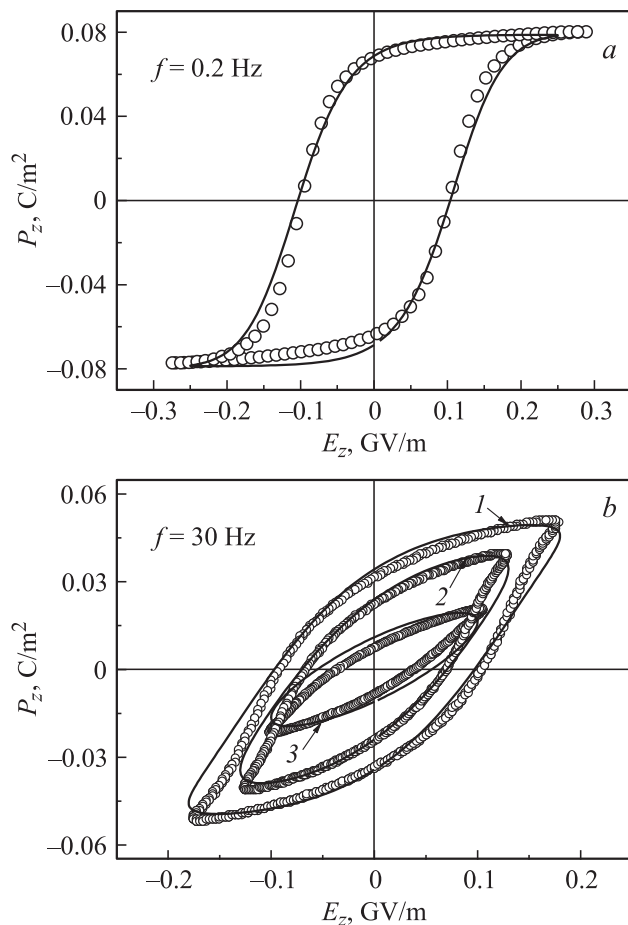
С учетом (17) динамическое уравнение (9) при сегнетоэлектрическом переключении ( $U > U_c$ ) может быть еще более упрощено

$$\gamma \frac{dm_z}{dt} \cong P(E_z - E_c)(1 - m_z^2). \quad (18)$$

Это соответствует однородной модели вязкоупругого переключения, когда пренебрегают различиями ориентации  $\mathbf{m}$  по толщине слоя. Уравнение (18) удобно представить в виде

$$\gamma^* \frac{dm_z}{dt} \cong PE_z(1 - m_z^2), \quad (19)$$

где  $\gamma^* = \frac{\gamma}{1 - E_c/E_z}$ . В случае  $E_c/E_z \ll 1$  эффективная вязкость  $\gamma^* \cong \gamma$  должна иметь слабую зависимость как



**Рис. 2.** Экспериментальные (точки) и модельные (сплошные линии) петли гистерезиса. *a* —  $f = 0.2$  Hz,  $\gamma = 2$  МПа·с,  $E_{m,c}/E_m = -0.94$ ,  $\varphi = -0.48$ ; *b* —  $f = 30$  Hz,  $\gamma = 2$  МПа·с,  $E_{m,c}/E_m = -50$  (петля 1),  $-40$  (петля 2),  $-22$  (петля 3),  $\varphi = -2.1$ .

от толщины пленки, так и от  $E_z$ . В работе [4] были определены значения эффективной вязкости для ПВДФ–ТрФЭ в зависимости от поля и толщины. В пределе больших полей эти значения действительно оказались близкими к константам, которые для разных образцов находятся в диапазоне 1.5–2.0 МПа·с. Эти значения можно рассматривать в качестве оценки вращательной вязкости  $\gamma$  в сегнетоэлектрическом сополимере ПВДФ–ТрФЭ состава 70:30.

Если внешнее поле является периодическим во времени ( $E_z(t) = E_m \sin(\omega t)$ ), то и коэрцитивный вклад  $E_c(t)$  в (18) будет периодической функцией, хотя и сдвинутой по фазе на некоторую величину  $\varphi$ , т.е.  $E_c(t) = E_{m,c} \sin(\omega t + \varphi)$ . Следует отметить, что в условиях периодического переключения нельзя считать фиксированным значение коэрцитивного поля, так как его величина в соответствии с (15) зависит от состояния вектора поляризации на границах пленки ( $m_{z,0}$ ), который в свою очередь зависит от амплитуды  $E_m$  и частоты  $\omega$ . Подставляя указанные периодические зависимости по-

левых вкладов в (18) и интегрируя, легко найти аналитическое выражение для зависимости  $z$ -компоненты единичного вектора поляризации от времени  $t$

$$m_z(t) = \tanh\left(\frac{P}{\gamma\omega} \left[-E_m \cos(\omega t) - E_{m,c} \cos(\omega t + \varphi)\right]\right),$$

$$E_z(t) = E_m \sin(\omega t). \quad (20)$$

Если обе части первого уравнения (20) умножить на амплитуду переключаемой поляризации  $P$  и представить эту зависимость графически как функцию мгновенного значения поля  $E_z(t)$ , исключив тем самым  $t$ , получим динамическую петлю гистерезиса  $P_z(E_z)$ , измеряемую в эксперименте, например, методом Сойера–Тауэра. На рис. 2 показаны экспериментальные и модельные петли гистерезиса для различных частот и амплитуд внешнего электрического поля. Как видно, теоретическая зависимость (20) очень хорошо описывает экспериментальные кривые с помощью единственного значения вращательной вязкости  $\gamma = 2$  МПа·с для частот и амплитуд поля  $E_m$ . Интересно также отметить, что если на очень низких частотах ( $F = 0.2$  Hz) коэрцитивный вклад действует почти в противофазе по отношению к внешнему периодическому полю, то с увеличением частоты появляется дополнительный фазовый сдвиг, близкий к  $\pi/2$ , а амплитуда коэрцитивного вклада увеличивается примерно пропорционально увеличению частоты поля. Обсуждение этих особенностей является предметом отдельной работы.

### 3. Заключение

Таким образом, предложенная вязкоупругая модель позволяет аналитически описывать амплитудно-частотные характеристики гистерезисного переключения поляризации, используя единственное значение вращательной вязкости, которое является характеристикой сегнетоэлектрического полимерного материала.

### Список литературы

- [1] Л.М. Блинов, В.М. Фридкин, С.П. Палто, А.В. Буне, П.А. Даубен, С. Дюшарм. УФН **170**, 247 (2000).
- [2] G.M. Vizdrik, S. Ducharme, V.M. Fridkin, S.G. Yudin. Phys. Rev. B **68**, 094113 (2003).
- [3] V.M. Fridkin. J. Phys.: Cond Matter **16**, 1 (2004).
- [4] V.V. Lazarev, L.M. Blinov, S.P. Palto, S.G. Yudin. Phys. Rev. B **82**, 134122 (2010).
- [5] А.Р. Гейвандов, С.П. Палто, С.Г. Юдин, Л.М. Блинов. ЖЭТФ. **126**, 99 (2004).
- [6] L.M. Blinov. Structure and properties of liquid crystals. Springer, Dordrecht (2011). 439 p.