

铁电体中新畴成核经典模型的改进^{*}

周 波¹⁾ 詹 鹤¹⁾ 刘 刚¹⁾ 陈云琳^{2)†}

1) 南开大学物理科学学院, 天津 300071)

2) 北京交通大学理学院, 北京 100044)

(2008 年 9 月 24 日收到, 2008 年 10 月 9 日收到修改稿)

新畴成核是外加电场下铁电体中铁电畴反转的一个重要的过程. 首先介绍了新畴成核的经典模型, 采用该模型研究了铁电畴反转的新畴成核过程, 发现理论计算的成核速率与外场关系和实验观测结果不一致. 在 Tagantsev 模型的基础上, 选取不同的成核形状对新畴成核的经典模型进行了改进, 并获得了和实验观测相符的理论计算结果.

关键词: 铁电体, 铁电畴, 成核速率

PACC: 7780D, 6170T

1. 引 言

1920 年, 法国人 Valasek 发现了罗息盐(酒石酸钾钠, 分子式为 $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 的特异介电性能, 导致了“铁电性”概念的出现. 铁电体本身存在着自发极化^[1], 且自发极化有两个或者多个可能的取向, 在外加电场作用下其取向可以改变. 铁电体大都具有很多优良的性能, 如铌酸锂晶体拥有一系列独特的电光、声光、弹光、压电、热电和非线性特性, 是声光、电光和非线性光学器件等应用中最具吸引力的材料之一. 因此, 对铁电体功能结构深入研究就很有必要. 从铁电体材料发现以来, 科学家们就对铁电体的极化进行了研究, 其中极化反转过程中的成核现象被广泛研究. 从 20 世纪 50 年代 Merz^[2] 和 Miller 等^[3] 观察到铁电体中铁电畴的反转过程包括新畴成核和畴壁运动两个过程之后, 成核的相关理论得到了进一步发展, 但是成核壁垒的问题始终没有得到解决, 实验中观察到的新畴成核率与外加电场之间的关系和理论计算结果也是有很大的偏差. 2007 年 Jesse 等^[4] 通过用转换光谱脉冲频率调制在实验上对成核现象进行了观察, 但是没有给出理论上的解释. Shin 等^[5] 运用原子分子动力学和粗晶 Monte Carlo 模拟对成核和畴壁运动进行了探讨, 其研究角

度仅偏重于畴壁的运动. 本文在 Tagantsev 模型^[6] 基础上, 选取不同的成核形状对新畴成核的经典模型进行了修正和改进, 并获得了和实验观测相符的理论计算结果.

2. 新畴成核经典模型

一般而言, 铁电晶体的极化反转过程主要包括以下四个发展阶段: (1) 新畴成核; (2) 畴的纵向扩张; (3) 畴的横向长大; (4) 畴的合并. 在不同的电压下, 晶体发生极化反转所经历的具体过程是不一样的. 在电压很高时, 极化反转主要是由畴的纵向扩张和横向长大形成, 成核过程的影响很小, 几乎可以忽略不计. 只有在电压比较低时, 新畴成核过程起主导作用. 本文主要是对低场下铁电体铁电畴反转中的新畴成核过程进行研究. 我们采用热力学和统计力学的方法, 通过计算新核的自由能来推导新畴成核的经典模型.

首先, 给出畴核自由能表达式^[2]

$$U = -2EP_s V + \sigma_w A + U_d, \quad (1)$$

(1) 式等号右边第一项为静电能, 第二项为畴壁能, 第三项为退极化能. (1) 式中的 E 为外加电场, 可直接测得; P_s 可从 $2P_s = \int_0^\infty i dt = i_{\max} t_s f$ 间接测得, 其中 f 是一个无量纲的量, 依赖于反转脉冲的形状,

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 60878033)、北京交通大学人才基金(批准号: 2008RC058)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2006AA03Z423)资助的课题.

[†] 通讯联系人, E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn

称为形状因子; V 为畴核体积, A 为畴核表面积, 当形状一定后, 可直接算得. 因此, 要计算自由能, 关键是要计算畴壁能密度 σ_w 和退极化能 U_d .

畴壁能密度 σ_w 可以表示为

$$\sigma_w = \sigma_{\text{dip}} + \sigma_{\text{anis}},$$

其中 $\sigma_{\text{dip}} \cong 10^{-14} (Nx^2)$ 为偶极子相互作用能, $\sigma_{\text{anis}} \cong \frac{1}{2} c_{33} z_z^2 Nx$ 为各向异性对畴壁作用能, N 为畴壁的厚度, σ_{dip} 和 σ_{anis} 的单位为 $10^{-7} \text{J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 那么, σ_w 对 N 求最小值并将求得的 N 代入 σ_w 可得

$$\sigma_w = (2 \times 10^{-14} c_{33} z_z^2 / x)^{1/2}, \quad (2)$$

其中 x 为晶格常数, c_{33} 为弹性系数, z_z 为室温下的自发应变.

畴核退极化能 U_d 可表示为

$$U_d = w_d V = \frac{\varepsilon L^2 P_s^2 V}{2\varepsilon_0^2}, \quad (3)$$

其中 L 是退极化因子, $0 < L < 1$, 其大小取决于样品的形状和极化的取向. 假定核子形状为圆锥或椭球体, 设椭球的长半轴和短半轴分别为 l 和 r , 则

$$\begin{aligned} V &= ar^2 l, \\ A &= brl, \\ L &= \frac{r}{l}, \end{aligned} \quad (4)$$

其中 a 和 b 是两个常数. 将 (2)–(4) 式代入 (1) 式有

$$U = -2aEP_s r^2 l + \sigma_w brl + \frac{\varepsilon P_s^2 r^4}{2\varepsilon_0^2 l}. \quad (5)$$

将 (5) 式对 l, r 求导并取极值, 得到

$$\begin{aligned} r^* &\approx \frac{1}{EP}, \\ l^* &\approx \frac{1}{E^{3/2} P^{1/2}}, \end{aligned}$$

代入 (5) 式可得

$$U^* \approx \frac{1}{E^{5/2} P^{1/2}}.$$

将 U^* 代入

$$\frac{dn}{dt} \approx \exp\left(-\frac{U}{k_B T}\right),$$

就有

$$\frac{dn}{dt} \approx \exp\left(-\frac{U^*}{k_B T}\right) \approx \exp\left(-\frac{C}{E^{5/2} P^{3/2} k_B T}\right). \quad (6)$$

(5) 式还有另一种表达方式, 即其他项不变, 在计算退极化场时类比铁磁退极化场的计算方法^[7]计算 U_d , 得到

$$U_d = \frac{16}{3} \frac{\pi^2}{\varepsilon_a} P_s^2 \frac{r^4}{l} \left(-1 + \log\left[\frac{2l}{r} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c}\right)^{1/2}\right]\right) = c \frac{r^4}{l}, \quad (7)$$

则 (5) 式可以表示为

$$U = -a'r^2 l + b'rl + c \frac{r^4}{l}. \quad (8)$$

这里

$$a' = 2aEP_s,$$

$$b' = \sigma_w b,$$

$$c = \frac{16}{3} \frac{\pi^2}{\varepsilon_a} P_s^2 \left(-1 + \log\left[\frac{2l}{r} \left(\frac{\varepsilon_a}{\varepsilon_c}\right)^{1/2}\right]\right),$$

c 是 l 和 r 的函数, 但 c 随 l 和 r 的变化不是很明显, 可视为常数.

经典模型成功地解释了铁磁体和铁电体反转机制的不同之处: 低电压条件下, 铁电体发生极化反转主要是新畴成核起作用, 而铁磁体却主要是通过畴壁的移动来完成. 将钛酸钡相应的参数代入经典模型得到 $r = 5 \times 10^{-5} \text{cm}$, $l = 5 \times 10^{-3} \text{cm}$, $U_s \approx 10^8 k_B T$, 其中 $l \gg r$ 说明新核是一个细长的椭球体, 长轴远远大于短轴. 从这个结果也可以看出, 畴核反转存在一个成核势垒, 且远远大于一般的热涨落造成的原子能量变化.

3. 经典模型的不足及改进

为了从实验上验证经典模型的适用性, 本文选取如图 1 所示的电路^[8]来观察成核与外部环境的关系. 图 1 中的 FE 是所研究的铁电晶体, 在本文实验中选取的是钛酸钡晶体, 厚度为 $5 \times 10^{-3} \text{cm}$, 镀电极面积 $A = 10^{-4} \text{cm}^2$; S 表示信号源, 提供方脉冲或三角形脉冲, 这里选取的是方脉冲. 用示波器测量电阻 R 上的电压变化来了解晶体性质. 为了正确地显示电流, 电路的时间常数 RC 要远大于极化反转所需要的时间.

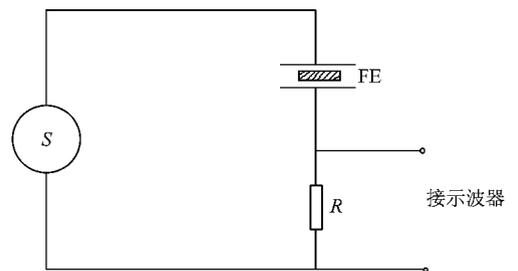
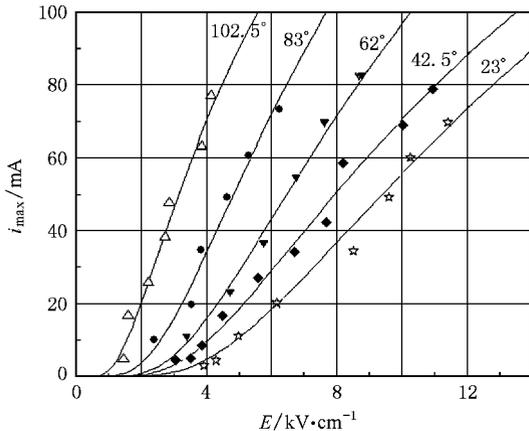


图 1 研究极化反转的基本电路

在不同温度下, 测量外加电场和电路中的电流——反转电流, 所得结果如图 2 所示. 对不同温度下的数据拟合得到低场下成核率 dn/dt 与电场 E 的关

系 即

$$i \approx \frac{dn}{dt} \approx \exp\left(-\frac{\alpha(T)}{E}\right). \quad (9)$$

图 2 不同温度下电场 E 与最大反转电流 i_{\max} 的关系

(9) 式表明, 低场下成核率的对数与电压成反比, 且温度越高, 达到相同电流所需的电压就越小. 从实验结果不难看出, 经典理论在温度因素对成核影响方面是一致的, 但是将钛酸钡晶体各项参数代入经典理论的结果表示在成核过程中存在很大的成核壁垒^[2,9], 这与实验中观察到的结果不一样, 经典理论不能解释成核壁垒的存在、减弱和消失现象. 同时, 实验和经典模型的成核速率对电场的依赖程度也是不一致的, 这就限制了经典理论的应用.

为了解释成核壁垒, 可以在经典理论自由能项中添加一项铁电电极耦合能^[6,9,10]. 我们在电极表面处假设存在电极导致的耦合能, 耦合能密度 γ 和自发极化 P_s 成正比, 即

$$\gamma = \zeta P_s. \quad (10)$$

其中 ζ 为晶体界面上外加电场的相关场^[11].

参考经典模型, 加入耦合能后, 总的自由能表达式如下:

$$U(r, l) = -ar^2l + brl + c\frac{r^4}{l} - dr^2, \quad (11)$$

其中 $d = \pi\zeta P_s = \pi\gamma$. (11) 式比 (8) 式多出了最后一项. 正是这一项的出现, 解决了长期存在于经典模型中的成核壁垒问题, 增大了模型的适用范围.

自由能 U 对 l 求导, 得到全局最小量 $l = \sqrt{cr^3(b-ar)}$, 代入 (11) 式后得到

$$\frac{U(x)}{U_L} = \sqrt{6}x^2 \left[\sqrt{x\left(1 - \frac{5}{6}x\right)} - \sqrt{\frac{6}{5}\theta} \right], \quad (12)$$

其中^[4]

$$\theta = \frac{d}{2b} \sqrt{\frac{a}{c}},$$

$$x = \frac{r}{r_L} = \frac{6a}{5b} r,$$

$$U_L = \frac{5^{5/2} b^3 c^{1/2}}{108 a^{5/2}},$$

$$r_L = \frac{5b}{6a}.$$

令 $\Delta U = U_{\max} - U_{\min}$ 表示活化能, 上述的成核壁垒就是由这一项造成的. U_{\max} 和 U_{\min} 为自由能的极大值和极小值, 对应的 x 取值分别为 x_{\max} 和 x_{\min} . 当 $\Delta U = 0$ 时, 相应的 x 和 θ 满足如下方程:

$$\frac{5\sqrt{5x(1-x)}}{4\sqrt{6-5x}} = \theta. \quad (13)$$

由此计算对应于 θ 的外加电场值, 表达式如下:

$$\theta = k \frac{\gamma}{\sigma} \sqrt{\eta \frac{E_{\text{ext}}}{E_c^{\text{tm}}}}, \quad (14)$$

其中 $k = (2\sqrt{3\sqrt{3}\pi^3})^{-1} \approx 0.0394$, E_{ext} 为外加电场,

$$\eta = \frac{\epsilon_a}{\epsilon_c},$$

$$E_c^{\text{tm}} = \frac{P_s}{3\sqrt{3}\epsilon_c}.$$

因此当材料一定时, 从 (14) 式可以看出, 外加电场的大小与 θ^2 成正比.

通过计算可知, 当 $\theta \approx 0.533$ 时, 方程 (12) 有重根. 此时 $\Delta U = 0$, 即成核壁垒消失, 这说明只要电场达到特定值, 成核过程就会自发进行下去, 不需要外加能量.

为了更好地看清 θ 是怎样随 x 变化的, 以及 ΔU 是怎样消失的, 用 OriginLab 软件将 (12) 式的图像模拟出来. 图 3 是改进的经典模型中 θ 取不同值时 $\frac{U}{U_L}$ 随 x 的变化. 图 3(a) 中 $\theta = 0$ 满足经典模型的情形, 和图 3(b) 中一样, U 存在一个最大值和一个最小值, 其差正好是活化能 ΔU , 说明在 $0 \leq \theta < 0.533$ 时系统将阻碍成核过程的继续进行, 行成了所谓的成核壁垒. 但是从图 4 不难发现, 活化能 ΔU 的增大幅度随着 θ 的增大而逐渐减小, 并且当 θ 达到特定值 (0.533) 时最终消失 (图 3(c)). 这就说明 (12) 式最后一项的存在对成核过程的顺利进行起着至关重要的作用, 也说明为什么在表面处成核过程比在晶体内更容易进行. 这一改进成功地解释了实验中的成核壁垒问题.

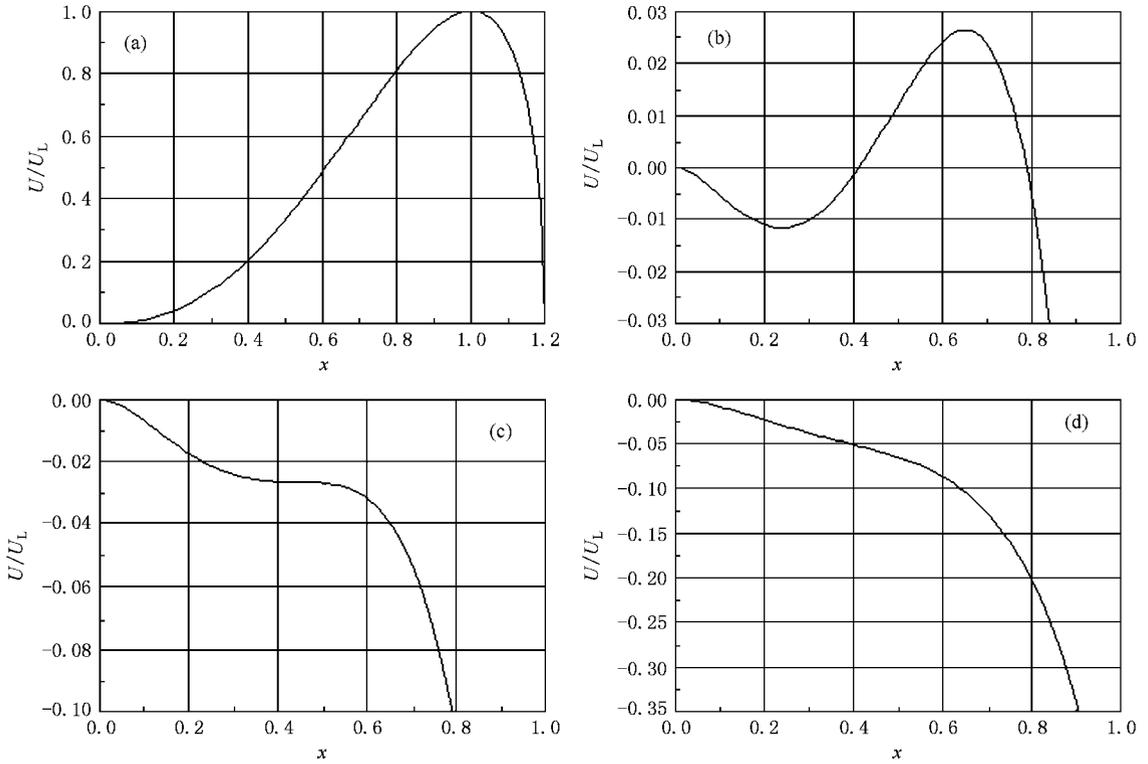


图 3 当 θ 取不同值时自由能 U 随 x 的变化 (a) $\theta = 0$ (b) $0 < \theta < 0.533$ (c) $\theta = \theta_c \approx 0.533$ (d) $\theta > 0.533$

4. 实验结果对不同成核形状改进模型的验证

在以上对经典模型的修正中,成核壁垒的问题得到了解释,但是理论计算和实验观测到的成核速率与外加电场的关系存在差异这个问题还没有解决. Tagantsev 等^[6]利用半椭球模型来解决该问题,但结果并不理想.我们采用“长匕首”的模型,对该问题进行研究.假设畴核呈长匕首状成长,长为 l ,宽为 ω ,厚为 t ,并且满足 $l \gg \omega > t$.

下面我们来计算铁电体的新核自由能

$$U = U_s + U_w + U_d + U_c,$$

其中 U_s 表示静电能, U_w 表示畴壁能, U_d 表示退极化能, U_c 表示铁电电极耦合能.

根据经典模型易得静电能

$$U_s = -2EP_s V = -2EP_s \omega l t. \quad (15)$$

畴壁能也可由经典模型得到,即

$$U_w = \sigma_w A \approx \sigma'_w \omega l + \sigma''_w \omega t. \quad (16)$$

这里“ \approx ”的选取是由 $l \gg \omega > t$ 条件决定的, $\sigma'_w = C_1 \sigma_w$, $\sigma''_w = C_2 \sigma_w$, 其中, C_1 和 C_2 是常数, 对于退极

化能, 匕首状模型的形状因子 $L \approx \sqrt{\omega t} / l$, 体积 $V = \omega l t$, 代入经典模型就有

$$\begin{aligned} U_d &= \frac{\epsilon P_s^2 \omega^2 t^2}{2\epsilon_0^2 l} \\ &= \omega t \left(\frac{\epsilon P_s^2 \omega t}{2\epsilon_0^2 l} \right) \\ &= c \frac{\omega^2 t^2}{l}. \end{aligned} \quad (17)$$

根据 Tagantsev 等^[6]的结论, 铁电电极耦合能可表示为

$$U_c = -d \omega t. \quad (18)$$

将 (15)–(18) 式代入核自由能 U 的表达式, 可得

$$\begin{aligned} U &= -2EP_s \omega l t + \sigma'_w \omega l + \sigma''_w \omega t + c \frac{\omega^2 t^2}{l} - d \omega t \\ &= -a' \omega l t + b' \omega t + c \frac{\omega^2 t^2}{l} + c' \omega t. \end{aligned} \quad (19)$$

其中

$$\begin{aligned} a' &= 2EP_s, \\ b' &= \sigma'_w, \\ c' &= \sigma''_w - d. \end{aligned}$$

当考虑成核壁垒问题时, 若假设有 $r \ll l$, 且 ωt

$= r^2$, 那么(19)式就可以转化为(11)式. 我们采用同样的方法, 可以得到类似图3的结果, 只是由于我们选取的是 ω, t 两个参量, 而不是 r 一个参量, 所以所得的 θ 值不一样. 因此, 关于验证成核壁垒的问题, 这里不再赘述, 具体的方法可以参见对半球模型的计算方法. 下面主要是对成核速率与外加电场的关系进行探讨.

针对(19)式中的退极化能, 由于 $l \gg \omega > t$, 故有

$$\frac{\omega t}{l} \ll 1,$$

因而

$$U_d \approx 0.$$

因此退极化能在这里的计算中可以暂时省略, 只需把其他三项代入到自由能的表达式中去, 得到

$$U = -2EP_s \omega t + \sigma'_w \omega l + \sigma''_w \omega t - d \omega t \\ = -a' \omega t + b' \omega t + c' \omega t. \quad (20)$$

同样对自由能取极值. 为了简便, 我们假定 ω 为常数. 对 l 和 t 求导并取极值可得

$$l^* \approx \frac{c'}{EP} = \frac{\sigma''_w - d}{EP}, \\ t^* \approx \frac{b'}{EP} = \frac{\sigma'_w}{EP}. \quad (21)$$

将(21)式代入(20)式有

$$U^* \approx \sigma'_w (\sigma''_w - d) EP, \quad (22)$$

亦即

$$i \approx \frac{dn}{dt} \\ \approx \exp\left(-\frac{U^*}{k_B T}\right) \\ \approx \exp\left(-\frac{\sigma'_w (\sigma''_w - d)}{EP k_B T}\right). \quad (23)$$

可以看出(23)式和由实验数据拟合得到的(9)式比较相符, 成核率的对数与外加电场成反比. 由此可知, 匕首状成核模型较之之前的椭球状模型更为符合实验结果. 可能是由于晶体中存在一些缺陷等原因, 出现了对称破缺, 使得匕首状成核较易实现, 而经典模型中的椭球或者圆锥状新核较难形成. 但是由于我们在使用匕首状新核进行计算时忽略了退极化能, 并且假设 ω 是不变的, 这就使得本模型还不是很精确, 导致计算可能存在一定的偏差, 这有待进一步改进. 无论如何, 本文的模型还是对实验进行了很好的解释, 对实验研究具有一定的指导意义.

5. 结 论

本文主要分析探讨了铁电体在外加低场下经典成核理论中存在的成核壁垒、实验数据和理论计算中成核速率与外加电场关系不一致这两个问题. 虽然 Tagantsev 在新核自由能中加入了一项铁电电极耦合能, 在理论中用活化能 $\Delta U = U_{\max} - U_{\min}$ 实现了对成核壁垒的表示, 解释了成核壁垒的相关问题, 但是关于外加电场与成核率的关系和实验结果仍不一致. 为了解决这个问题, 本文采用匕首状新核代替 Tagantsev 模型中的半球状新核的成长过程, 所得结果与实验拟合的结果基本一致. 在本文的推导中, 假设匕首状新核的长度远远大于其宽度和厚度, 所以忽略了退极化能的存在, 因此也存在一定的不足, 这在以后的工作中应得到进一步完善.

[1] Shuvolov L A 1970 *J. Phys. Soc. Jpn* **24** 38

[2] Merz W J 1954 *Phys. Rev.* **95** 690

[3] Miller R C, Savage A 1958 *Phys. Rev.* **112** 755

[4] Jesse S, Rodriguez B, Baddorf A P, Valinin S V, Alexe M 2007 *Microsc. Microanal.* **13** 1582

[5] Shin Y H, Grinberg I, Chen I W, Rappe A M 2007 *Nature* **449** 881

[6] Tagantsev A K, Stolichnov I, Setter N 2002 *Phys. Rev. B* **66** 214109

[7] Landauer R, Young D R, Drougard M E 1956 *J. Appl. Phys.* **27**

752

[8] Zhong W L 1999 *Ferroelectrics Physics* (Beijing: Science Press) p292 (in Chinese) [钟维烈 1999 铁电体物理学(北京:科学出版社)第292页]

[9] Tagantsev A K 1997 *Integrated Ferroelectrics* **16** 237

[10] Cao W, Tavener W, Xie S 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 5739

[11] Gerra G, Tagantsev A K, Setter N 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 107602

Improvement on the classical model for new domain nucleation in ferroelectrics ^{*}

Zhou Bo¹⁾ Zhan He¹⁾ Liu Gang¹⁾ Chen Yun-Lin^{2)†}

1) (College of Physical Science , Nankai University , Tianjin 300071 , China)

2) (School of Science , Beijing Jiaotong University , Beijing 100044 , China)

(Received 24 September ; revised manuscript received 9 October 2008)

Abstract

The new-domain nucleation by applying a weak electric field is an important process for the ferroelectric domain inversion in ferroelectrics. We studied the process of the new-domain nucleation in ferroelectrics using the classical model, and found that the rate of nucleation in the electric field did not agree with the experimental result. Based on Tagantsev's model, we improved the classical model of the new-domain nucleation using a long flat dagger model instead of the ellipse model. Using the improved model, the result of the theoretical calculation agreed well with the experimental measurement.

Keywords : ferroelectrics , ferroelectric domain , rate of the nucleation

PACC : 7780D , 6170T

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60878033), the Talents Foundation of Beijing Jiaotong University , China (Grant No. 2008RC058) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA03Z423).

[†] Corresponding author. E-mail: ylchen@bjtu.edu.cn