



弛豫铁电体弥散相变与热滞效应的伊辛模型

黄建邦 南虎 张锋 张佳乐 刘来君 王大威

Diffuse phase transition and thermal hysteresis in relaxor ferroelectrics from modified Ising model

Huang Jian-Bang Nan Hu Zhang Feng Zhang Jia-Le Liu Lai-Jun Wang Da-Wei

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 110501 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20202019

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202019>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

周期驱动量子伊辛模型中非热统计的形成与抑制

Formation and suppression of nonthermal statistics in periodically driven quantum Ising models

物理学报. 2020, 69(14): 140501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191657>

铌酸锶钡陶瓷中氧空位对离子电导率和弛豫现象的影响

Oxygen vacancy effect on ionic conductivity and relaxation phenomenon of $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ ceramics

物理学报. 2019, 68(22): 227701 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190562>

自我质疑机制下公共物品博弈模型的相变特性

Phase transition properties for the spatial public goods game with self-questioning mechanism

物理学报. 2017, 66(19): 196401 <https://doi.org/10.7498/aps.66.196401>

基于虚拟源原理的源边界参数蒙特卡罗反演技术

Source boundary parameter of Monte Carlo inversion technology based on virtual source principle

物理学报. 2019, 68(23): 232901 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191095>

具有三角自旋环的伊辛-海森伯链的热纠缠

Thermal entanglement of Ising-Heisenberg chain with triangular plaquettes

物理学报. 2017, 66(23): 230304 <https://doi.org/10.7498/aps.66.230304>

平面团簇稳定结构的蒙特卡罗树搜索

Monte-Carlo tree search for stable structures of planar clusters

物理学报. 2017, 66(16): 163601 <https://doi.org/10.7498/aps.66.163601>

弛豫铁电体弥散相变与热滞效应的伊辛模型*

黄建邦¹⁾ 南虎¹⁾ 张锋¹⁾ 张佳乐¹⁾ 刘来君^{2)†} 王大威^{1)‡}¹⁾ (西安交通大学电子与信息学部微电子学院, 西安 710049)²⁾ (桂林理工大学, 有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室, 广西光电材料与器件重点实验室, 桂林 541004)

(2020 年 11 月 30 日收到; 2020 年 12 月 27 日收到修改稿)

弛豫铁电体材料在通讯、传感、超声、能量转换、航空航天等领域具有重要的应用. 与正常铁电体不同, 弛豫铁电体在冷却过程中出现弥散相变, 体系的宏观极化不会突然产生, 而是出现纳米极性微区, 体系的宏观晶体对称性没有明显的变化. 如何理解弥散相变及其与内部机制之间的相互影响是一个重要的问题. 本研究基于伊辛模型 (Ising model), 对自旋变量 (在研究中视为电偶极子) 引入能量势阱的作用, 并计算了这一系统的相变过程. 结果表明这一改进的伊辛模型使极化率的相变曲线显著变缓, 呈现出具有弥散相变的弛豫体特性. 研究显示, 弛豫现象出现的一个重要原因是系统内部偶极子受到势阱限制而出现反转受阻, 从而使极化率偏离常规铁电体. 利用这一改进的伊辛模型进一步研究了弛豫铁电体的热滞效应, 分析了热滞的起源, 并与实验结果进行了对比分析, 明确了弛豫体弥散相变和热滞的物理机制.

关键词: 弛豫铁电体, 伊辛模型, 弥散相变, 蒙特卡罗模拟**PACS:** 05.50.+q, 77.22.Gm, 77.80.B-, 77.80.Dj**DOI:** 10.7498/aps.70.20202019

1 引言

弛豫型铁电体是一类具有独特性能的铁电材料, 具有钙钛矿结构的弛豫型铁电体具有极大的介电常数和无滞后的电致伸缩系数, 而优异的压电系数使得其在诸如驱动器等领域具有重要的应用价值^[1-4]. 例如, 在 PbTiO_3 相关的固溶体准同型相界面处, 通过畴界工程设计的复合钙钛矿弛豫铁电体, 如 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PT}(\text{PMN-PT})$ 和 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PT}(\text{PZN-PT})$, 显示出超高的压电性能, 其压电系数 d_{33} 达到了 1500—2000 pC/N, 而机电耦合系数 $k_{33} > 0.9$ ^[1,2,4-8].

探究铁电体的弛豫极化现象对于其实际应用具有重要意义. 和普通铁电体不同, 弛豫铁电体在低频下 ($< 1 \text{ GHz}$) 表现出明显的介电弛豫现象,

其介电谱峰值对应的特征温度随激励电场频率的变化而变化^[4,9-11]. 为了解释弛豫铁电体在准同型相界面处表现出的优异压电性质, 研究人员提出了相关理论和模型来解释其物理机制^[11-14], 如准同型相界面附近电场诱发相变机制^[1]、低对称相中偶极子易于翻转的机制^[15]、自适应畴结构理论^[16]等, 尝试对实验结果进行阐释. 弛豫铁电体在纳米尺度通常与阳离子的无序性有关, 无序导致了其内部存在随机电场和局域低对称相等非均匀分布, 形成极性纳米微区 (polar nano regions, PNRs)^[17,18]. 被广泛接受的理论认为弛豫现象主要来自 PNRs 的动力学行为^[19-21]. Xu 等^[22]认为 PNRs 的存在软化了横向声学模式, Manley 等^[23]提出受极化电场影响的 PNRs 易于产生软模声子, 李飞等^[24]从实验上证实 PNRs 对弛豫铁电体介电和压电效应的贡献率在 50%—80%.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974268, 11574246) 和广西自然科学基金 (批准号: AA138162, AA294014, GA245006) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: ljliu2@163.com‡ 通信作者. E-mail: dawei.wang@xjtu.edu.cn

由于弛豫铁电体结构的复杂性,采用理论模拟来描述其物理现象非常困难.例如对于PNRs在弛豫过程的作用机理,一些理论模拟工作认为弛豫体现象主要由PNRs引起^[21,25,26],但也有部分工作不支持PNRs在弛豫现象中的作用机制^[27–29].对无铅弛豫铁电体Ba(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O₃特征温度移动现象的模拟到近期才有了比较合理的结果^[12].

值得注意的是,上述研究中提出的理论大多数是关于出现弛豫现象机理的猜测,不容易进行模拟、计算.本文尝试以伊辛模型为基础,结合PNRs的特征提出一个易于模拟、计算的模型.另一方面,通过对相关论文的分析,可以发现所提出的关于弛豫铁电的机理、模型具有一些共同点:1)在弛豫铁电体内部存在着无序的非均一区域,例如单斜与三方相的共存结构、畴壁,或者PNRs等;2)这些特殊区域中的极化在特定条件下(例如电场诱导)可以发生转动,从而对介电和压电性能有巨大贡献.对这两点继续进行抽象、简化,可以认为在模型中引入非均一性,并且考虑非均一性对极化转动造成的影响,就有可能模拟并解释弛豫铁电体的主要特征.

文献^[9]以PNRs的特殊性为出发点,认为这类区域中的极化能否转动取决于温度是否足以激活这些区域,进而通过统计的方法提出了解析公式用以拟合介电常数随温度的变化.本文也尝试在伊辛模型中引入特殊区域(通过依据温度固定或激活格点上的自旋),从而构建体系的非均一性,获得了一个简化的弛豫铁电体模型.如前所述,如果一个模型能够恰当地在铁电材料中引入非均一性(无序等)以及各项异性,那么很有可能这一模型也能复现弛豫铁电体的一些相关现象,因而本文中提出的模型是描述弛豫铁电体的可能模型之一,其优点更多地在于其简洁性,仅对伊辛模型做了极少的改动.

伊辛模型(Ising model)是统计物理中广泛研究的模型之一.尽管模型结构简单,但可以揭示很多重要的物理内涵,比如有效地解释铁电相关现象^[30].Adam等^[30]使用伊辛模型研究了铁电体的微观机制,模拟结果较好地符合理论预期.但是直接使用伊辛模型对弛豫体现象的模拟仍然很少.考虑到弛豫铁电体的体系复杂,影响因素多,使用模拟计算结合统计模型来分析其物理机制是一个可行的方法.本研究通过改进伊辛模型并对其进行模拟,详细分析了弛豫体弥散相变和热滞的物理机制.

2 具有弛豫特性的伊辛模型

伊辛模型是统计力学中研究相变的一个重要模型.在对一般伊辛模型进行模拟时,在格点上的自旋变量翻转前后,系统的总能量会发生改变.按照蒙特卡罗模拟算法,如果翻转后系统的能量降低,使系统处于更加稳定的状态,则系统接受这次翻转;如果翻转后系统的能量升高,系统处于更不稳定的状态,则不会直接接受这个晶格的翻转,而是在此时产生一个判断,按照一定的概率接受这次翻转,以避免陷入局部最优的状态.不难理解,铁电体的极化在一定程度上也可以用格点上的自旋来进行描述.在本研究中,能够上下翻转的格点上的自旋被视为受限的电偶极子,用来研究相关铁电材料的相变特征.每个格点上的自旋仅有两个可能的取值,分别为-1, +1, 代表偶极子方向.

与一般伊辛模型相同,使用 J 表示电偶极子间由于相互作用产生的耦合能, J 的数值与具体的物质有关.如果 J 为正值,则所有电偶极子有同方向排列的趋势;如果 J 为负值,则所有电偶极子有相反排列的趋势.因此可以用耦合能来模拟铁电体的自发极化特征.不考虑外电场 E ,则体系的有效哈密顿量 H 表示为

$$H = -\frac{1}{2}J \cdot \sum_{i=1}^N S_i \cdot \sum_{\langle i,j \rangle} S_j, \quad (1)$$

其中 $\langle i,j \rangle$ 表示距格点 i 最临近的6个格点 j 的电偶极矩之和.(1)式中的 S_i 代表格点上的偶极子(+1或-1). $J > 0$ 代表可宏观极化的铁电体; $J < 0$ 代表不可极化的铁电体(或反铁电体).(1)式中的相互作用对最近邻的磁偶极子而言起源于它们之间的交换能;对电偶极子而言,为一般的近程相互作用,对其起源不做探讨.此外,这里只讨论 $J > 0$ 的情况,即长程或短程有序的情形(长程有序对应于铁电畴或正常铁电体;短程有序对应于PNRs,即弥散铁电相变或铁电弛豫体).

通过对伊辛模型模拟,能够获得的重要物理量包括系统的总电偶极矩 M :

$$M = \sum_i S_i, \quad (2)$$

对一个大小为 $N \times N \times N$ 的伊辛模型,其平均电极化强度 m 为

$$m = \frac{1}{N^3} \sum_i S_i, \quad (3)$$

平均电极化率 $\langle \chi_e \rangle$ 是偶极矩对电场的一阶导数, 可以在模拟中通过对电偶极矩的统计分析求得:

$$\langle \chi_e \rangle = \frac{\beta}{N^3} (\langle M^2 \rangle - \langle M \rangle^2) = \frac{N^3}{k_B T} (\langle m^2 \rangle - \langle m \rangle^2), \quad (4)$$

其中, $\beta = 1/(k_B T)$, 这里 k_B 是玻尔兹曼常数, 而 T 是温度. $\langle m \rangle$ 表示系统的平均电极化强度再对蒙特卡罗计算步数进行的平均^[31].

在对伊辛模型的数值模拟中, 蒙特卡罗算法是一个常用的方法. 在这种方法中, 连续抽取格点上的偶极子, 尝试对其做一个翻转, 并计算翻转前后系统的能量变化 ΔE . 如果 ΔE 为负, 则接受该格点上偶极子的新翻转, 然后继续下一步. 如果 ΔE 为正, 选择 0—1 之间的一个随机数, 并且仅当该数字小于 $\exp(-\frac{\Delta E}{k_B T})$ 时才接受新翻转. 随着步数的增加, 系统逐渐达到所设定温度的平衡态.

在上述的伊辛模型中, 每个偶极子是否翻转仅仅决定于它和最近邻偶极子的相互作用. 在 $J > 0$ 的情况下, 该模型会产生一个非常明确并且尖锐的相变, 而不会产生弛豫铁电体相关的弥散相变特性. 如何通过对伊辛模型进行最小的改变, 使其具有弛豫铁电体的特性是一个很重要的问题. 显然, 通过这样的最简模型才容易看出弛豫铁电体的本质特征.

刘佳等^[9] 在 2017 年提出的唯象理论模型为解决上述问题提供了重要线索. 该模型假设弛豫铁电体系统中的偶极子受到势阱的束缚, 一定温度下只有一部分偶极子能够克服这一束缚而自由地转动, 其出现概率符合玻尔兹曼分布 ((5) 式), 其余的偶极子陷入势阱而对极化率的贡献较小. 假设平均势阱深度为 E_B , 体系中动能超过势阱 E_B 的偶极子的数量为 $N_1(E_B, T)$ 、被势阱所束缚的偶极子数量为 $N_2(E_B, T)$, 如 (6) 式和 (7) 式所示^[9]:

$$f(E_{\text{kin}}) = 2N \sqrt{\frac{E_{\text{kin}}}{\pi}} \left(\frac{1}{k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{\text{kin}}}{k_B T}\right), \quad (5)$$

$$\begin{aligned} N_1(E_B, T) &= \int_{E_B}^{\infty} dE_{\text{kin}} f(E_{\text{kin}}) \\ &= N \sqrt{\frac{4}{\pi}} \sqrt{\frac{E_B}{k_B T}} \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right) + N \text{erfc}\left(\sqrt{\frac{E_B}{k_B T}}\right), \end{aligned} \quad (6)$$

$$N_2(E_B, T) = N - N_1(E_B, T), \quad (7)$$

其中, (5) 式中 $f(E_{\text{kin}})$ 为温度 T 下动能为 E_{kin} 的偶极子的数量, 则系统的极化率为

$$\chi = \chi_1 \frac{N_1}{N} + \chi_2 \frac{N_2}{N}, \quad (8)$$

其中 χ_1 和 χ_2 分别表示两种电偶极子的极化率, 可以进行一定的选取. 例如, 可以使用 (9) 式描述弛豫铁电体的极化率与温度的关系^[9], 结果将在后面进行讨论 (图 3):

$$\chi(T) = \frac{\chi_1}{1 + \left| \frac{T - T_0}{\theta} \right|^\gamma} P_1(E_B, T) + \chi_2 P_2(E_B, T), \quad (9)$$

其中, χ_1 , T_0 , θ , γ , χ_2 和 E_B 均为体系的物理参数. $1/(1 + \left| \frac{T - T_0}{\theta} \right|^\gamma)$ 是对 χ_1 的一个修正系数, 可以很好地模拟含铅体系的介电温度行为. $P_1(E_B, T)$ 和 $P_2(E_B, T)$ 分别表示被能量势阱束缚的偶极子与自由偶极子所占总偶极子数量的比例, 也即 N_1/N 和 N_2/N .

在之前的研究中发现^[9], (9) 式可以很好地描述弛豫铁电体的电极化率随温度变化的曲线, 说明该方程能描述弛豫铁电体的一些本质特征. (9) 式所展示的唯象模型启发我们, 可以对伊辛模型进行简单的改进, 使其能够用于弛豫铁电体的研究.

本文提出的模型可以结合 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 的 PNRs 来理解. 一般认为在居里温度附近和以下, 这一固溶体内部只有 BaTiO_3 的亚晶格上具有偶极子, 而 BaZrO_3 的亚晶格上没有偶极子. BaTiO_3 在某一区域聚集就会形成 PNRs. 在非常低的温度情况下, PNRs 内的偶极子互相耦合 (通过近邻相互作用, 以及偶极子之间的库仑相互作用), 会保持一个比较稳定的取向. 随着温度升高, 从统计上来说, 有些 PNRs 会被激活, 在电场作用下能够进行翻转, 从而对介电常数等有大的贡献. 我们前期对 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 固溶体介电温谱的研究证实了这个推测^[32]. 随着 Zr 含量的增加, BaTiO_3 的长程铁电有序被逐渐破坏, 铁电畴被分割为 PNRs, 之间被无极性的 BaZrO_3 隔开. Zr 含量的增加不仅减小了 PNRs 的尺寸, 也减小了 PNRs 的数量, 介电弥散程度逐渐增强, 导致 E_B 随 Zr 含量的增加逐渐减少.

由此可见, 无论是铅基体系还是无铅体系, 势阱的起源均来自于偶极子之间耦合 (近邻相互作用及库仑相互作用) 或者是由于电荷失配而造成的电

荷对偶极子的库仑作用, 这里的势阱分别针对的是 PNRs 以及其中的偶极子. 这里对由相互作用导致束缚的概念进行了进一步抽象, 简化为势阱作用, 认为势阱可以作用于伊辛模型中的所有偶极子上 (势阱的深度与其所处环境和大小有关), 而且随温度变化, 能够克服势阱束缚从而自由转动的偶极子数目按照玻耳兹曼分布逐渐增多, 从而出现弛豫铁电体的一些特征.

改进的模型假定系统中的偶极子均处于势阱之中, 它能否翻转除了受临近偶极子的作用之外, 还应当受到这个势阱的深度与系统所处的温度的影响. 当一个偶极子处于能量势阱之中时, 只有当这个偶极子自身的能量足够大, 可以克服势阱束缚的时候, 才能尝试进行翻转 (也即在伊辛模型中尝试进行翻转, 依然需要遵循 Metropolis 准则所规定的翻转几率). 如果自身的能量较小, 不能克服势阱的束缚, 则无法克服当前的状态进而改变为新的状态, 也即在伊辛模型的模拟中不应进行翻转尝试. 作用于格点上偶极子的势阱^[9]主要来源于固溶体或者化合物中离子的价态失配造成的局域电场有关 (例如 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$), 或者与固溶体的局部成分起伏引起的 PNRs 有关 (例如 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ ^[33,34]).

具体说来, 将能量势阱引入伊辛模型后, 偶极子在尝试翻转前需要按照如下的玻耳兹曼分布判断其是否陷入能量势阱中:

$$w(i) = \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right), \quad (10)$$

其中 E_B 表示晶格翻转遇到的能量势阱, $w(i)$ 表示格点 i 陷入能量势阱的概率. 具体模拟中, 可以通过在 $(0, 1)$ 区间产生随机数 α 和 $w(i)$ 进行比较, 如果 $\alpha > w(i)$, 表示该偶极子陷入能量势阱的束缚之中, 不再发生翻转; 如果 $\alpha < w(i)$, 表示该晶格能量是超过势阱能量 E_B 的自由电偶极子. 按照前文所述的规则执行蒙特卡罗计算, 再判断是否发生翻转. 当 T 足够大时, $w(i)$ 趋向于 1, 表示绝大多数格点上是自由电偶极子. 此外, 在模拟中还应当考虑历史效应, 即模型从一个温度升高或者降低而进入下一个温度时, 应当继承前一个温度下充分稳定后的偶极子构型, 也就是说, 新的温度下体系应当仍然坚持前一个温度下选定的受束缚偶极子为主, 只是进行相应的一些增减, 而不是被完全随机地重

新选定.

通过上述方式, 可以将能够自由翻转的偶极子和不能够进行翻转的偶极子确定下来. 根据自由偶极子数目占比 P_1 、陷入能量势阱之内的偶极子数目占比 P_2 随温度的变化, 可以看到两种电偶极子数目变化趋势相反 (见参考文献 [9] 中的图 1(a)). 在升温过程中, 超过势阱能量 E_B 的电偶极子数目 N_1 所占的比重从接近 0% 上升至接近 100%, N_2 反之. 在这个过程中, 被能量势阱束缚的电偶极子随着温度的升高, 被逐渐释放进而变成自由偶极子. 值得说明的是, 按照上述几率随机选择一定的偶极子进行翻转, 而其余的偶极子则固定不动, 这类似于在系统内部设置了一定数量的 PNRs, 而其中的偶极子的转动较为困难.

3 模拟结果及讨论

基于上述改进的伊辛模型, 设置 $20 \times 20 \times 20$ 的晶格进行模拟, 通过产生随机数 α 并以 $\alpha > \exp\left(-\frac{E_B}{k_B T}\right)$ 的标准随机选择该温度下的晶格作为陷入能量势阱的特殊格点. 这些被随机选择的晶格偶极子在翻转时被能量势阱所束缚无法自由翻转, 从而固定在其位置上, 而其他晶格上的偶极子是自由偶极子, 在翻转时仍然按照普通伊辛模型的方法进行翻转.

在模拟中采用 $J = 1$, $k_B = 1$ 的单位, 并使用约化温度, 以 J/k_B 为单位, 这样能够更好地显示出 E_B 的作用. 为了保证系统在模拟中达到平衡态, 先让系统的每个晶格上的偶极子翻转 n 次 (本文 $n = 40000$), 并且忽略掉前 m 次 (本文 $m = 10000$), 而选取剩余的次数中的系统构型获得平均的电偶极矩、电极化率等. 这样能够保证系统与恒温热库充分接触, 并忽略不平衡过程的数据, 统计出最后结果的平均值, 获得其物理性能. 为了研究弛豫铁电体的特性, 模拟过程可以选择升温过程或者降温过程; 并且在升温过程中可以考虑使用不同的初始状态, 例如低温下所有偶极子处于 +1 的状态 (长程有序铁电态) 或者所有偶极子处于随机取值的状态 (顺电态) 等作为初始态.

图 1(a) 给出从初始态为所有偶极子处于 +1 状态的升温结果, 图 1(b) 给出了偶极子从随机初始化的降温结果. 从图 1(a) 可以发现, 随着设置

的能量势阱 E_B 绝对值的增加 (0, 1, 2, 5), 平均电偶极矩随着温度的曲线发生了剧烈的变化, 和无外电场无能量势阱的情况相比, 能量势阱越大, 相变完成时的温度越高, 并且即便在很高的温度时极化也没有完全变为 0, 这与弛豫体特征比较接近, 即在居里温度以上很宽区域内仍然存在自发极化.

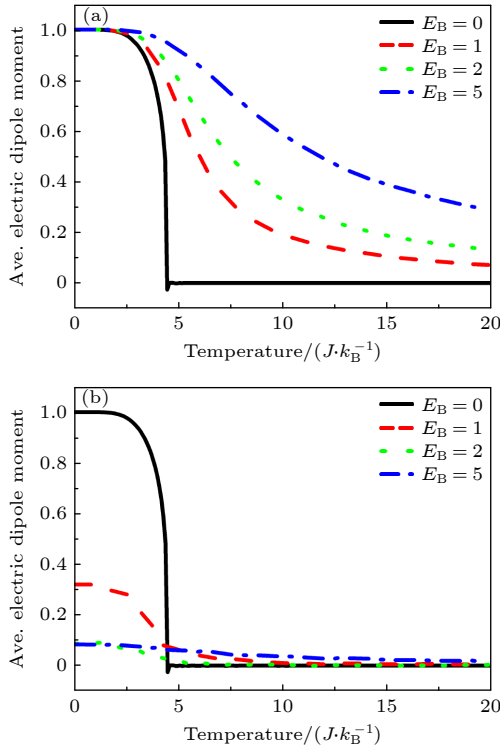


图 1 平均电偶极矩随温度的变化 (a) 初始态为极化状态的升温过程; (b) 初始态随机状态的降温过程

Fig. 1. Temperature dependence of the average electric dipole moment: (a) Heating process from the initial state with all dipoles being +1; (b) cooling process from the initial state with random dipoles.

总的看来, 设置能量势阱以后, 系统的相变呈现弥散现象, 相变不再发生在一个狭窄的温度范围内, 而是在一个较为宽泛的温度区间; 同时系统相变点变得不明显, 平均电偶极矩没有在某一个温度出现急剧下降. 也就是说, 通过给伊辛模型引入能量势阱, 确实能够再现弛豫体的一些特征现象. 图 1(a) 中曲线的形成是由于系统部分格点上的偶极子在较低温度下被能量势阱束缚, 无法自由翻转, 只能随着温度的升高缓慢地从能量势阱的束缚中释放出来, 因而增加了相变的弥散程度.

此外, 如图 1(b) 所示, 在降温过程中, 当温度从 $T = 20$ (以 J/k_B 为单位, 下同) 开始逐渐降低时,

在能量势阱存在的情况下, 平均电偶极矩逐渐增大. 但是与常规的伊辛模型不同, 即使在最低的温度下, 整个系统仍然不可以达到完全极化状态 (即偶极子按同方向整齐排列, 平均电偶极矩为 1). 这是因为能量势阱随着温度的降低, 束缚住更多的自由偶极子, 这些被束缚住的偶极子可能处于不同的状态 (+1, -1), 而这些偶极子被能量势阱束缚, 所以宏观上低温状态下平均电偶极矩依然不能为 1.

从电极化率的角度看, 引入能量势阱之后系统的相变确实发生在一个很宽泛的温度范围内, 如图 2(b) 和图 2(c) 所示. 可以确定的是, 随着能量势阱绝对值的变大, 系统极化率最高点对应的温度提高了, 并且能量势阱越大, 其居里温度越不明确, 发生的相变越弥散. 这和无能量势阱下的相变曲线 (图 2(a)) 完全不同.

图 2 中的电极化率随温度的变化显示出了弛豫铁电体的特点, 提供了一系列重要信息. 首先, 随着 E_B 的变大, 系统的极化率总体上是下降的, 并且从尖锐的相变变成了弥散的相变. 图 2(b) 显示从初始的极化状态 (所有偶极子都为 +1) 的升温过程, 其电极化率在一段温度范围内变化比较小, 而之后会有一个平缓的上升与下降的过程. 图 2(c) 为降温过程中极化率随温度的变化, 初始状态为随机取向的偶极子, 温度逐渐降低的过程也显示为一个平缓的曲线. 对比升温 and 降温的极化率曲线发现, 电极化率的最高点、发生最大极化率的对应温度均不相同. 这是因为在升温或者降温过程的模拟中, 对当前温度的模拟继承了上一个温度的偶极子构型. 每一温度下陷入势阱内的偶极子是上一个温度时陷入势阱的偶极子的简单增加或者减少, 而被选择增减为冷冻偶极子的晶格状态可能很不一样, 因而可以造成不同的后果. 此外, 初始状态为随机极化时的升温过程也不太一样, 我们随后讨论.

对初始状态为随机状态的体系进行升温模拟如图 3(a) 所示, 可以发现, 其极化率的数值大于从极化初始态升温过程 (图 2(b)), 而最大极化率所对应的温度 T_m 更小. 这一结果很可能是因为在升温过程中, 这种情况下格点上的偶极子已经完全杂乱排列, 导致在低温时未被束缚的偶极子能够更容易地进行自由的翻转, 造成较大的极化率.

电极化率的模拟结果可以通过 (9) 式进行很好的拟合, 如图 3 所示, 说明通过能量势阱的设置确实体现出了弛豫铁电体的特性. 在具体的拟合中

发现, χ_2 可能会是一个极小的负值, 为了适应实际情况, 这里直接将 χ_2 设置为 0, 也即略去了陷入能量势阱的偶极子对极化率的贡献. 这样拟合的参数和曲线几乎不变, 得到的拟合参数列在表 1 中. 值得指出的是, 拟合数据显示出所设置的 E_B 和拟合出的 E_B 存在正相关的关系. 由于模型模拟和理论公式是从两个角度对弛豫体现象的理解, 所以 E_B 的大小并不一致, 它们之间的数值上联系还需要进一步研究.

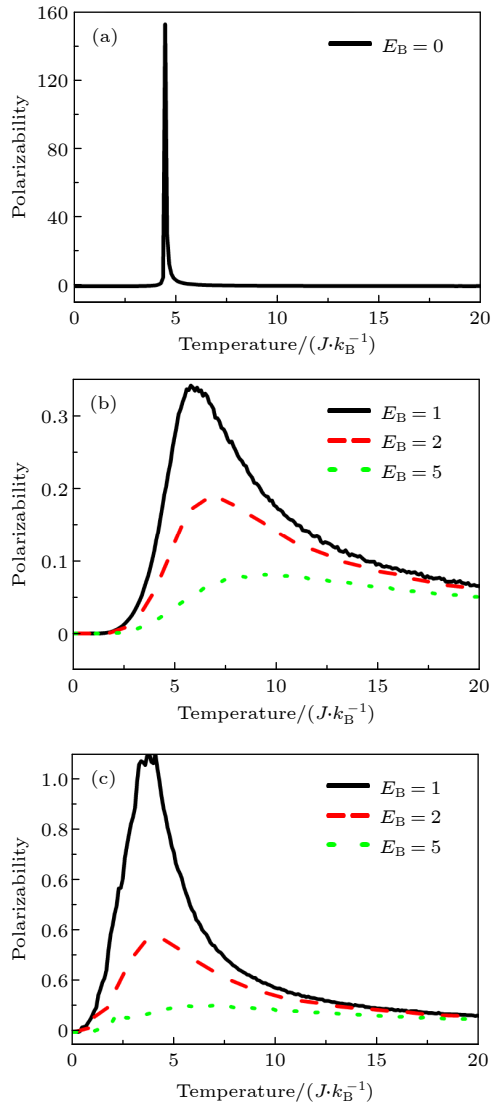


图 2 不同能量势阱下电极化率随温度的变化 (a) 无能量势阱, 初始态为极化态的升温过程; (b) 存在能量势阱, 初始态为极化态的升温过程; (c) 存在能量势阱, 初始态为随机态的降温过程

Fig. 2. Polarizability versus temperature with different E_B : (a) Heating process from an initial state with all dipoles being +1 for $E_B = 0$; (b) heating process from an initial state with all dipoles being +1 with nonzero E_B ; (c) cooling process from an initial state with random dipoles with nonzero E_B .

降温过程模拟的平均电偶极矩的变化如图 3(b) 所示. 约化温度从 $T = 20$ 逐渐降低, 在能量势阱存在的情况下, 其极化率的变化规律和温度逐渐升高过程的变化规律是一致的, 均发生了明显的弛豫体现象. 极化率的尖峰出现在不同的温度处: $E_B = 1$ 时, 特征温度 $T_m \approx 3.63$; $E_B = 2$ 时, 特征温度 $T_m \approx 3.7$; $E_B = 5$ 时, 特征温度 $T_m \approx 6.0$. 同样可以使用 (9) 式很好地拟合降温过程的模拟结果, 得到的拟合参数如表 1 所列.

表 1 使用 (9) 式拟合电极化率的参数结果

Table 1. Polarizability fitting parameters with using Eq. (9).

	E_B (设置值)	χ_1	γ	θ	E_B (拟合值)	χ_2	T_0
升温 过程	1	2.200	1.78	1.899	2.314	0	2.681
	2	0.653	1.40	3.169	2.653	0	3.092
	5	0.299	1.39	6.080	6.915	0	2.408
降温 过程	1	1.67	1.490	1.65	2.660	0	3.537
	2	0.63	1.354	3.07	3.400	0	3.621
	5	0.16	1.740	11.32	4.280	0	2.290

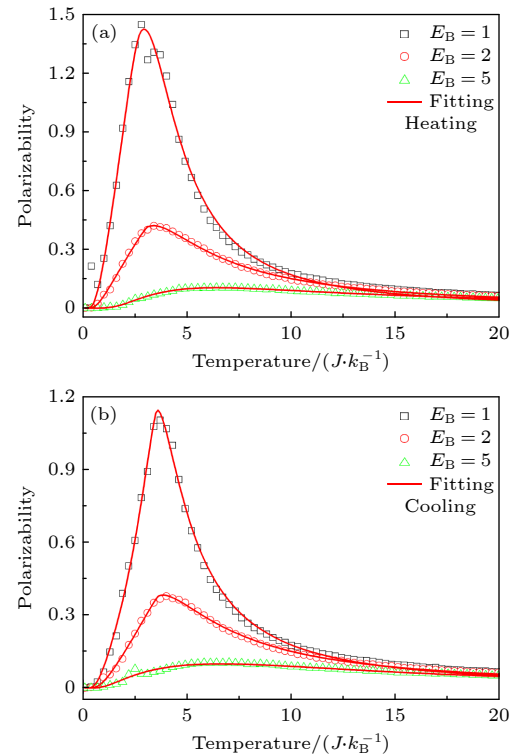


图 3 升温过程与降温过程电极化率随温度变化的拟合, 实线为 (9) 式的拟合结果 (a) 升温过程; (b) 降温过程

Fig. 3. The fitting of the electrical polarization with the temperature during the heating process and the cooling process, the solid line is the fitting result of Eq. (9): (a) Heating process; (b) cooling process.

从图3的升温 and 降温结果的对比可以发现, 能量势阱大小与温度变化的方向都可能造成电极化率随温度变化曲线的不同, 如图4所示. 对相同 E_B 不同情况的模拟结果进行对比可以发现明显的热滞效应, 也即系统的极化率随升温或降温而发生了变化. 更进一步, 在升温过程中, 弛豫铁电体所处的初始状态也能对升温曲线造成重要的影响. 值得注意的是, 随着 E_B 变大, 热滞效应越来越不明显. 这些结果显示出了弛豫铁电体丰富的特性, 也说明改进了的伊辛模型能够复现相当复杂的情况.

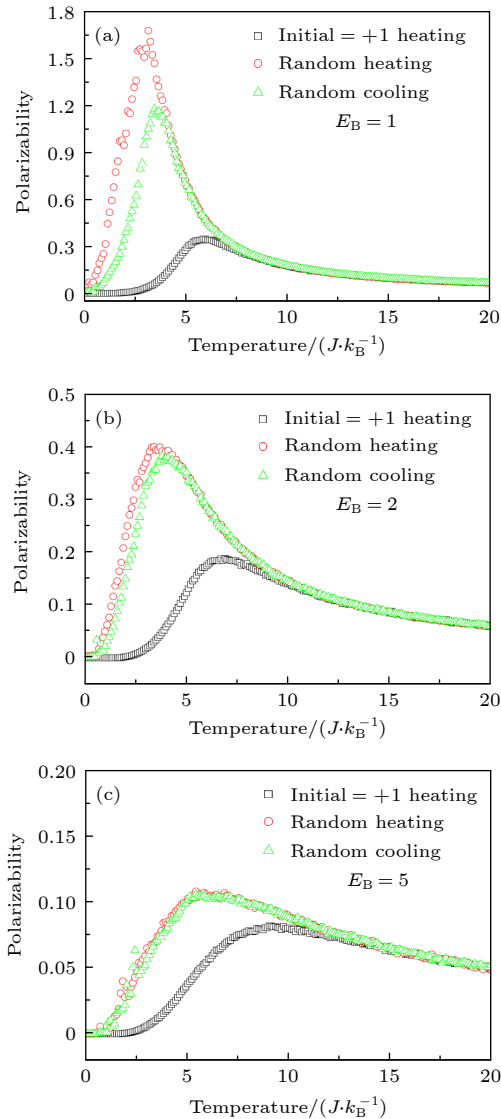


图4 升温和降温过程极化率随温度变化的对比

Fig. 4. Polarizability as a function of temperature in heating/cooling processes.

改进的伊辛模型很好地再现出了弛豫铁电体的热滞效应. 以图4(a) $E_B = 1$ 的模拟结果为例, 其包括一个从随机极化状态和完全极化状态升温的

过程, 以及降温的过程. 从完全极化状态升温时, 被能量势阱束缚的电偶极子取值为+1, 所以在逐渐释放成自由偶极子的过程中, 平均电偶极矩强度随温度的变化非常平滑, 从1“滑降”到0(图1(a)). 升温与降温过程中极化率曲线分离的情况显示出的热滞过程在弛豫铁电体中普遍存在^[35,36], 这两条曲线在高温区开始重合的温度很可能与 Burns 温度 (Burn's temperature) 相关, 而高温区间的情况可以用居里-外斯 (Curie-Weiss) 公式进行描述^[37].

另一方面, 从随机极化的初始状态进行升温的模拟结果显示, 其极化率的数值甚至可以比降温过程的更大, 而且极化率最大值所对应的温度 T_m 更小, 产生这一结果的原因很可能是在升温过程中, 晶格上的偶极子已经完全杂乱排列, 导致在低温时未被束缚的偶极子能够自由地翻转, 造成较大的极化率. 更为重要的是, 对于同一种弛豫铁电体, 热滞现象可正可负 (也即升温曲线可以在降温曲线的右侧或左侧). 这一现象在实验中进行了仔细的研究^[38], 这里的模拟结果揭示了这一现象的可能起源.

尽管是基于伊辛模型的简单改进, 该模型依然蕴含着丰富的物理, 特别是当 $0.1 < E_B < 1.0$ 时. 图5给出了 $E_B = 0.5$ 时三种情况下的平均极化与极化率随温度变化的曲线. 模拟发现, 从随机化的初始状态升温、降温的平均电偶极矩、极化率变化起伏较大, 似乎具有一定的随机特性, 特别是升温的极化率曲线甚至出现了劈裂的现象, 在前面的模型中未被观察到过. 这一现象可能是由随机选取的受能量势阱束缚的偶极子取向不确定而其数目又会随温度发生较大变化造成的.

相比于完全唯象的理论模型^[9], 伊辛模型能够引入偶极子间的相互作用, 并且能够进行数值模拟, 因而有很多优势. 之前的理论研究发现, 可以引入 E_B 再现弛豫现象^[9], 但是不能同时覆盖铁电相变和弥散相变, 进而沟通正常铁电体和弛豫铁电体. 本文实现了这两种铁电体在一个模型下的统一描述, 通过变化 E_B 能够使得极化随温度的变化从尖锐的铁电相变转变为弛豫体所特有的弥散相变, 甚至不发生明确的相变. 因而本文提出的改进后的伊辛模型可以连接正常铁电体和弛豫铁电体, 从理论以及模拟计算角度对复杂体系形成的具有复杂特征的相变进行探索.

与随机场模型^[39]不同, 在改进的伊辛模型中, 同样温度下的平均电偶极矩、电极化率均受到了初始条件的影响从而导致结果不同. 从低温到高温,

当大部分电偶极子处于被束缚的状态时, 如果初始状态偶极子同向排列, 那么偶极子间的相互作用 (J) 使得那些少数自由的偶极子也很难翻转, 导致电极化率在一个较大的低温范围内也为 0, 这在一定程度上体现出弛豫铁电体的局域内建电场 (例如在 $\text{Pb}(\text{Mg}, \text{Nb})\text{O}_3$ 中由于离子电荷不同而形成的电场) 或者纳米极性微区 (例如在 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ 中由于成分聚集而形成) 的作用. 但是降温时情况不同, 温度降低后被束缚的电偶极子并不一定是同向排列的, 很难形成一个统一的作用, 因而导致不同的极化率曲线. 同样由于这个原因, 电极化强度、平均电偶极矩也难以达到饱和值, 比如在 $E_B = 1$ 时, 平均电偶极矩低温状态下仅为 0.3 (图 1(b)), 而这一数值在无能量势阱束缚的情况下, 接近于 1, 如图 1(b) 所示.

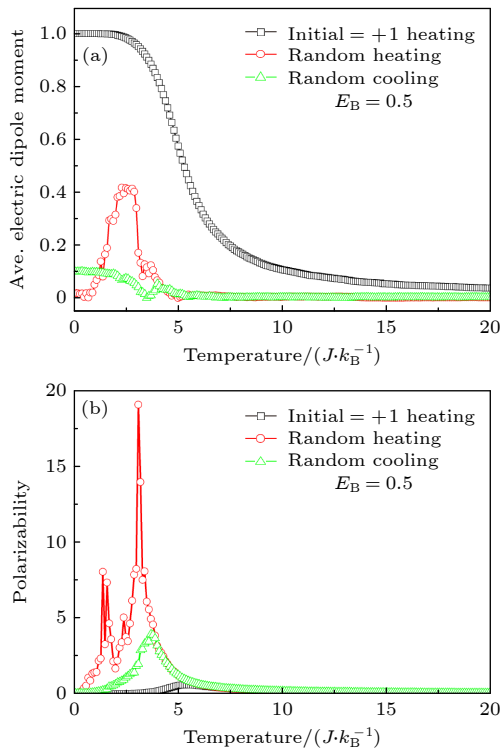


图 5 $E_B = 0.5$ 时, 不同过程中平均电偶极矩 (a) 极化率 (b) 随温度变化的对比

Fig. 5. Average electric dipole moments (a) and polarizability (b) as functions of temperature during different processes for $E_B = 0.5$.

4 结 论

伊辛模型是研究相变的一个有力工具, 本文通过引入能量势阱 E_B 形成改进了的伊辛模型, 使得模拟弛豫体所特有的弥散相变成为可能. 这一改进

的伊辛模型是连接正常铁电体和弛豫铁电体的一个纽带, 可以从理论和模拟计算角度对复杂体系形成的奇特相变特征进行研究. 在这一模型中, 同样温度下的平均电偶极矩、电极化均受到了初始条件的影响而结果不同, 从而揭示了热滞效应的可能起源. 通过使用统计模型获得的公式对模拟结果进行拟合, 表明本文提出的模型能有效描述弛豫铁电体的重要特征. 我们认为, 相比普通的随机场模型, 本文提出的模型能更好地体现出弛豫铁电体随温度变化的特性, 能够成为研究弛豫铁电体的一个重要工具.

参考文献

- [1] Park S E, Shrout T R 1997 *J. Appl. Phys.* **82** 1804
- [2] Service R F 1997 *Science* **275** 1878
- [3] Zhang S J, Li F 2012 *J. Appl. Phys.* **111** 031301
- [4] Bokov A A, Maglione M, Ye Z G 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 092001
- [5] Fu H X, Cohen R E 2000 *Nature* **403** 281
- [6] Zhang S J, Li F, Jiang X N, Kim J, Luo J, Geng X C 2015 *Prog. Mater. Sci.* **68** 1
- [7] Sun E W, Cao W W 2014 *Prog. Mater. Sci.* **65** 124
- [8] Ye Z G 2009 *MRS Bull.* **34** 277
- [9] Liu J, Li F, Zeng Y, Jiang Z, Liu L, Wang D, Ye Z G, Jia C L 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054115
- [10] Colla E V, Koroleva E Y, Okuneva N M, Vakhrushev S B 1992 *J. Phys. Condens. Matter* **4** 3671
- [11] Manley M E, Lynn J W, Abernathy D L, Specht E D, Delaire O, Bishop A R, Sahul R, Budai J D 2014 *Nat. Commun.* **5** 3683
- [12] Wang D, Bokov A A, Ye Z G, Hlinka J, Bellaiche L 2016 *Nat. Commun.* **7** 11014
- [13] Sherrington D 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 227601
- [14] Sherrington D 2014 *Phys. Rev. B* **89** 064105
- [15] Noheda B 2002 *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **6** 27
- [16] Jin Y M, Wang Y U, Khachatryan A G, Li J F, Viehland D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 197601
- [17] Kleemann W 2014 *Phys. Status Solidi B* **251** 1993
- [18] Jeong I K, Darling T W, Lee J K, Proffen T, Heffner R H, Park J S, Hong K S, Dmowski W, Egami T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 147602
- [19] Hiraka H, Lee S H, Gehring P M, Xu G Y, Shirane G 2004 *Phys. Rev. B* **70** 184105
- [20] Xie L, Li Y L, Yu R, Cheng Z Y, Wei X Y, Yao X, Jia C L, Urban K, Bokov A A, Ye Z G, Zhu J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 014118
- [21] Akbarzadeh A R, Prosandeev S, Walter E J, Al-Barakaty A, Bellaiche L 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 257601
- [22] Xu G, Wen J, Stock C, Gehring P M 2008 *Nat. Mater.* **7** 562
- [23] Manley M E, Abernathy D L, Sahul R, Parshall D E, Lynn J W, Christianson A D, Stonaha P J, Specht E D, Budai J D 2016 *Sci. Adv.* **2** 1501814
- [24] Li F, Zhang S J, Yang T N, Xu Z, Zhang N, Liu G, Wang J J, Wang J L, Cheng Z X, Ye Z G, Luo J, Shrout T R, Chen L Q 2016 *Nat. Commun.* **7** 13807
- [25] Tinte S, Burton B P, Cockayne E, Waghmare U V 2006

- Phys. Rev. Lett.* **97** 137601
- [26] Pasciak M, Welberry T R, Kulda J, Kempa M, Hlinka J 2012 *Phys. Rev. B* **85** 224109
- [27] Takenaka H, Grinberg I, Rappe A M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 147602
- [28] Grinberg I, Shin Y H, Rappe A M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 197601
- [29] Sepliarsky M, Cohen R E 2011 *J. Phys. Condens. Matter* **23** 435902
- [30] Adam L, Tsuyoshi H, Dorota L 1995 *Phys. Rev. Lett.* **74** 3888
- [31] Newman M E J, Barkema G T 1999 *Monte Carlo Methods in Statistical Physics* (Oxford: Oxford University Press) p17
- [32] Liu L, Ren S, Zhang J, Peng B, Fang L, Wang D 2018 *J. Am. Ceram. Soc.* **101** 2408
- [33] Prosandeev S, Wang D, Akbarzadeh A R, Bellaiche L 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 223202
- [34] Prosandeev S, Wang D, Akbarzadeh A, Dkhil B, Bellaiche L 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 207601
- [35] Liu Y, Phillips L C, Mattana R, Bibes M, Barthelemy A, Dkhil B 2016 *Nat. Commun.* **7** 11614
- [36] Moya X, Kar-Narayan S, Mathur N D 2014 *Nat. Mater.* **13** 439
- [37] Burns G, Dacol F H 1983 *Phys. Rev. B* **28** 2527
- [38] Liu Y, Haibibu A, Xu W H, Han Z B, Wang Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2000648
- [39] Westphal V, Kleemann W, Glinchuk M D 1992 *Phys. Rev. Lett.* **68** 847

Diffuse phase transition and thermal hysteresis in relaxor ferroelectrics from modified Ising model*

Huang Jian-Bang¹⁾ Nan Hu¹⁾ Zhang Feng¹⁾ Zhang Jia-Le¹⁾

Liu Lai-Jun^{2)†} Wang Da-Wei^{1)‡}

1) (*School of Microelectronics, Faculty of Electronics and Information Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

2) (*Key Laboratory of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials, Ministry of Education,*

Guangxi Key Laboratory of Optical and Electronic Materials and Devices, College of Materials Science and

Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

(Received 30 November 2020; revised manuscript received 27 December 2020)

Abstract

Relaxor ferroelectric is a very special type of ferroelectric material, which has important applications in communication, sensor, ultrasound, energy conversion, and aerospace industry. Unlike normal ferroelectric, a relaxor undergoes a diffuse phase transition in the cooling process, and its macroscopic polarization does not occur suddenly, but polar nano region appears while the macro-symmetry does not change significantly. As the transition from the paraelectric to the ferroelectric phase is a gradual process with a broad dielectric peak, relaxor ferroelectric has no definite Curie temperature (T_C), and the temperature corresponding to the maximum dielectric constant (T_m) and the Burns temperature (T_B) are often used as their characteristic temperatures.

Here, in order to understand the diffuse phase transition and its internal mechanism, we build a modified Ising model by introducing an energy potential well that affects the spin variable (which is regarded as electric dipole in this research) and simulate the phase transition process using this model, which results in significantly smoothed phase transition with respect to temperature, exhibiting relaxor characteristics with diffuse phase transitions. More precisely, it is found that by applying the energy potential well to the dipoles in the system, the ferroelectric phase transition can be significantly broadened, that is, a diffused phase transition appears, showing strong relaxation characteristics that, as the temperature gradually increases, the average electric dipole moment does not change abruptly while the peak value of its permittivity decreases with the energy potential well. Moreover, at a temperature much higher than the transition temperature of the usual Ising model, the system can still maintain a certain polarization, which is in line with relaxor characteristics. By comparing to a previously proposed statistical model, it is found that the relaxation phenomenon is due to the fact that dipoles in the system are constrained by the given potential well, therefore difficult to flip, making the overall polarizability deviate from that of conventional ferroelectrics. Our results therefore show that the existence of dipole energy potential well is an important factor in the relaxation phenomenon of ferroelectric.

This modified Ising model, which accounts for the constrained dipoles statistically, is then used to investigate the thermal hysteresis effect of relaxor ferroelectrics in order to understand its origin. By comparing to experimental results, we are able to clarify the physics of the thermal hysteresis of relaxor ferroelectric, deepening our understanding from the theoretical and simulation perspective.

Keywords: relaxor ferroelectrics, Ising model, diffuse phase transition, Monte-Carlo simulations

PACS: 05.50.+q, 77.22.Gm, 77.80.B-, 77.80.Dj

DOI: 10.7498/aps.70.20202019

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974268, 11574246) and the Natural Science Foundation of Guangxi, China (Grant Nos. AA138162, AA294014, GA245006).

† Corresponding author. E-mail: ljliu2@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: dawei.wang@xjtu.edu.cn