

## Влияние пирозлектрического эффекта на фазовый переход в сегнетоэлектрике

Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А.\* , Иванов В.Л.  
ifmoenergo@gmail.com

Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики  
Институт холода и биотехнологий

*\*Institute for Microelectronics, Technische Universität Wien, A-1040 Wien, Austria*

***В работе представлена математическая модель для описания температурного гистерезиса в сегнетоэлектрических материалах. Модель основана на учете пирозлектрического эффекта в модели Ландау. Получены уравнения, описывающие температурный гистерезис сегнетоэлектрика, зависимость поляризации от скорости изменения температуры, а также характер температурной зависимости для электрокалорического эффекта в сегнетоэлектрике. Учет пирозлектрического тока в феноменологической модели Ландау приводит не только к сглаживанию температурной зависимости спонтанной поляризации, но и к исчезновению фазового перехода второго рода в рассматриваемом материале.***

***Ключевые слова:*** сегнетоэлектрики, электрокалорический эффект, пирозлектрический эффект.

В работе рассматривается обобщенная модель описания температурного гистерезиса в сегнетоэлектрических материалах. Модель основана на учете пирозлектрического эффекта в модели Ландау. Получены уравнения, описывающие температурный гистерезис сегнетоэлектрика, зависимость поляризации от скорости изменения температуры, а также характер температурной зависимости электрокалорического эффекта.

Измерения, проведенные в последние годы, показывают наличие температурного гистерезиса для широкого класса сегнетоэлектриков. Поляризация, диэлектрическая проницаемость и теплоемкость [1-3] зависят не только от температуры, но и от того, увеличивается она или уменьшается. Более того, результаты зависят от скорости нагрева [4,5]. Подобное явление не может быть описано в рамках термодинамической модели Ландау. Цель нашего исследования – создание обобщенной модели, описывающей температурный гистерезис.

В случае собственного сегнетоэлектрического фазового перехода свободная энергия Гиббса имеет вид [6]

$$G = \frac{aP^2}{2} + \frac{bP^4}{4} + \frac{cP^6}{6} - EP. \quad (1)$$

Здесь  $P$  – поляризация,  $E$  – электрическое поле,  $a = a_0(T - T_c)$ ,  $a_0$ ,  $b$ ,  $c$  – не зависящие от температуры  $T$  постоянные,  $T_c$  – температура Кюри. Для фазового перехода первого рода  $b < 0$ , в трикритической точке  $b = 0$ . Для фазового перехода второго рода  $b > 0$  и слагаемым с  $P^6$  пренебрегают. Уравнение состояния  $\frac{\partial G}{\partial P} = 0$  имеет вид

$$aP + bP^3 + cP^5 - E = 0. \quad (2)$$

При учете динамических процессов уравнение (2) заменяют либо на уравнение Ландау-Халатникова [7]

$$\alpha \frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial G}{\partial P'} \quad (3)$$

либо на уравнение демпфированного осциллятора [6]

$$\mu \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} + \vartheta \frac{\partial P}{\partial t} = - \frac{\partial G}{\partial P}. \quad (4)$$

С точки зрения термодинамики неравновесных процессов соотношение (3) является естественным обобщением (2) на нестационарный случай. Уравнение (4) используется для описания колебаний подрешетки сегнетоэлектрика типа смещения. Коэффициент демпфирования  $\vartheta$  считается малой величиной, т.к. иначе колебания отсутствуют. В дальнейшем мы будем рассматривать только уравнение релаксации (3), поскольку для осцилляционного уравнения (4) формулы выводятся аналогичным образом.

Физическая интерпретация (3) такова. Изменение поляризации эквивалентно наличию тока  $j = \partial P / \partial t$ . Этот ток приводит к возникновению динамической напряженности поля  $E_{dyn} = \alpha j$ , где  $\alpha$  – «внутреннее» сопротивление. Величина  $\alpha / |a|$  определяет время релаксации. Наибольшей величиной  $\alpha$  обладают сегнетоэлектрики-релаксоры.

Будем рассматривать поляризацию  $P$  как функцию двух независимых переменных  $E$  и  $T$ . По формуле полной производной

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \frac{\partial P}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t}. \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части (5) есть обычный электрический ток, а второе – пироток, который ранее в модели Ландау не рассматривался. Влияние электрического тока в (5) на поляризацию изучено в [6], поэтому исследуем вклад пиротока. Будем считать, что напряженность электрического поля  $E$  – постоянна, а изменяется только температура  $T(t) = Vt + T_0$ , где  $V$  – скорость изменения температуры,  $T_0$  – начальная температура. В этом случае уравнение (3) принимает вид

$$\beta \frac{\partial P}{\partial T} = - \frac{\partial G}{\partial P'} \quad (6)$$

где  $\beta = \alpha V$ . Имеющиеся экспериментальные данные [5] указывают на существенно более сложный характер зависимости коэффициента  $\beta$  от скорости

V. По-видимому, это связано с необходимостью учета механических напряжений, что приводит к появлению третьего слагаемого в правой части (5) – пьезотока. В отличие от (2) уравнение (6) является дифференциальным и позволяет более точно описывать зависимости, полученные экспериментальным путем.

В большинстве случаев пироток является малым и можно выписать приближенное решение (6)

$$P \approx P_0 + P_{пир}, \quad (7)$$

Где  $P_0$  - квазиизотермическая поляризация (решение уравнения (2)), а  $P_{пир}$  - пирозлектрическая добавка к  $P_0$ .

$$P_{пир} = \frac{-\beta \frac{\partial P_0}{\partial T}}{\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}} \quad (8)$$

Т.к. коэффициент  $\beta$  для нагревания  $\beta^+$  и охлаждения  $\beta^-$  имеет разный знак, то разность поляризации при нагревании  $P^+$  и охлаждении  $P^-$  имеет вид [8]

$$P^+ - P^- = -\frac{(\beta^+ - \beta^-)a_0P_0}{(at3bP_0^2 + 5cP_0^4)^2}. \quad (9)$$

Отметим, что в осцилляционной модели (4) величина температурного гистерезиса от коэффициента  $\mu$  не зависит.

Полученные формулы, описывающие зависимость поляризации от скорости нагрева (7), (8) и температурный гистерезис (9), становятся непригодными, если

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right|_{P=P_0} = 0. \quad (10)$$

Для фазового перехода второго рода равенство (10) выполняется при  $T=T_C$ . Точное решение уравнения (6) для  $C=0$ , пригодное при всех значениях температуры, удастся получить при  $E=0$ . Спонтанная поляризация при  $\beta>0$  может быть записана как [8]

$$P_S(T) = \left(\frac{a_0\beta}{\pi b^2}\right)^{1/4} \frac{\exp\left[-a_0(T-T_C)^2/(2\beta)\right]}{\sqrt{1+\operatorname{erf}\left(\sqrt{a_0/\beta}(T-T_C)\right)}}, \quad (11)$$

где  $\operatorname{erf}(z)$  – интеграл вероятности.

Для фазовых переходов первого рода условие (10) выполнено при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , когда уравнение (2) имеет кратный корень (рис. 1). В случае нагрева, тогда для уравнения (2) поляризация при  $T=T_2$  меняется скачкообразно от значения  $P_2=P(T_2)$  до 0. Решение (6) вблизи температуры  $T_2$  будем искать в виде  $P=P_2+\delta P$ . Тогда  $\delta P$  должно удовлетворять уравнению

$$\beta \frac{\partial \delta P}{\partial t} = K_1 (\delta P)^2 + K_2 (T - T_2), \quad (12)$$

$$\text{где } K_1 = \left. \frac{\partial^3 G}{\partial P^3} \right|_{P=P_2} = 6bP_2 + 20cP_2^3, K_2 = \left. \frac{\partial^2 G}{\partial P} \frac{\partial T}{\partial P} \right|_{P=P_2} = a_0 P^2.$$

Решение (12) имеет вид

$$\delta P = \sqrt{\frac{\alpha K_2}{K_1^2}} \frac{u' \left( \sqrt{\frac{\alpha_2}{K_1 K_2}} (T_2 - T) \right)}{u \left( \sqrt{\frac{\alpha_2}{K_1 K_2}} (T_2 - T) \right)}, \quad (13)$$

где  $u(z)$  – функция Эйри.

Таким образом, для фазовых переходов первого рода ниже температуры  $T_2$  поляризация отличается от квазиизотермической на величину  $P_{\text{руг}}$  (8); в окрестности температуры  $T_2$  описывается через функции Эйри (13), и далее экспоненциально приближается к устойчивому значению.

В данной работе приводится обобщенная модель описания температурного гистерезиса в сегнетоэлектрических материалах. Учет пиротока в модели Ландау приводит к сглаживанию зависимости  $P(T)$ , т.е. к исчезновению фазового перехода второго рода. Уравнения (7)-(9) описывают температурный гистерезис и зависимость поляризации от скорости изменения температуры. Разность значений физических величин при нагревании и охлаждении пропорциональна параметру  $\beta$ . В свою очередь, для фазовых переходов второго рода в точке Кюри поляризация не обращается в 0, а отлична от нее в малой

окрестности порядка  $\sqrt{\beta/a_0}$ . Максимум электрокалорического эффекта смещается от точки Кюри в сторону более высоких температур.

Данная работа выполнена при поддержке государственной аналитической программы «Развитие потенциала высшей школы 2009–2011». Регистрационный номер 2.1.2/5063.

## Список литературы

1. T. M. Correia et al., Appl. Phys. Lett., 95(18), 182904 (2009).
2. M.E. Guzhva, V.V. Lemanov and P.A. Markovin, Phys. Solid State, 43 (11), 2146 (2001)
3. E.D. Yakushkin, Phys. Solid State, 46 (2), 335 2004.
4. F.Yan et al. Appl. Phys. Lett., 81 (24), 4580 (2002).
5. A.Dedyk et al., J. Vac. Sci. Technol. B, 29 (1), 01A501-1 (2010).
6. Гинзбург В. Л. Теория сегнетоэлектрических явлений // УФН. 1949. Т. 38. С. 490.
7. Ландау Л.Д., Халатников И.М. // ДАН СССР. 1954. Т. 96. С. 469

8. А. С. Старков, О. В. Пахомов, И. А. Старков, Письма в ЖЭТФ, 91:10 (2010), 556–560

## **Influence of pyroelectric effect on phase transition in a ferroelectric material**

Starkov A.S., Pakhomov O.V., Starkov I.A.\* , Ivanov V.L.  
ifmoenergo@gmail.com

*Saint-Petersburg National Research University of Information Technologies, Mechanics and Optics  
Institute of Refrigeration and Biotechnologies*

*\*Institute for Microelectronics, Technische Universität Wien, A-1040 Wien, Austria*

*In operation the mathematical model for the description of a temperature hysteresis in ferroelectric materials is provided. The model is based on the accounting of pyroelectric effect in Landau's model. The equations describing a temperature hysteresis of a ferroelectric material, dependence of polarization on the speed of change of temperature, and also nature of temperature dependence for electrocaloric effect in a ferroelectric material are received. The accounting of pyroelectric current in Landau's phenomenological model leads not only to smoothing of temperature dependence of spontaneous polarization, but also to second order phase change disappearance in a researched material.*

**Keywords:** ferroelectric material, electrocaloric effect, pyroelectric effect.