УДК 537.9:519.217.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-63-70

В.Н. Нечаев, А.В. Шуба

Спектр времен релаксации в ансамбле суперпараэлектрических частиц

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»; Россия, 394064, г. Воронеж, ул. Старых Большевиков, 54а; wladnic@mail.ru, shandvit@rambler.ru

С помощью теории марковских случайных процессов анализируются коллективное поведение ансамбля сегнетоэлектрических наночастиц и формирование спектра времен релаксации в нем. Показано, что число различных времен релаксации в ансамбле совпадает с количеством его частиц, а вклад наибольшего времени релаксации в среднее время релаксации монотонно возрастает с увеличением количества частиц.

Ключевые слова: *время релаксации, сегнетоэлектрическая наночастица, марковский процесс.*

Введение

Как известно [1], под сегнеторелаксатором понимают кристалл с размытым на некоторую температурную область сегнетоэлектрическим фазовым переходом, в которой диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер. При этом предполагается [2], что сегнеторелаксатор представляет собой ансамбль хаотически расположенных полярных взаимодействующих сегнетоэлектрических областей. Их образование связано как с атомным разупорядочением одной из подрешеток кристалла [3], так и с дефектами кристаллического строения [4]. Эти особенности структуры являются причиной необычных свойств сегнеторелаксаторов, таких как невыполнение закона Кюри–Вейсса, сильная частотная зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса диэлектрических потерь, аномально широкий спектр времен релаксации, закон Фогеля–Фулчера, аномально широкий температурный интервал размытия, неэргодическое поведение [5, 6].

Для объяснения аномалий физических свойств существует несколько моделей сегнеторелаксаторов, среди которых часто используется суперпараэлектрическая модель Э. Кросса [7]. В ней предполагается, что вблизи температуры фазового перехода полярных нанообластей существуют термоактивированные процессы переориентации вектора $\vec{P}$ локальной поляризации между несколькими эквивалентными состояниями через состояние с $\vec{P} = 0$. Приложение электрического поля $\vec{E}$ увеличивает время жизни вектора $\vec{P}$ в положении, сонаправленном с вектором $\vec{E}$. Так, в работе [8] численно-аналитически рассчитан вклад от таких областей в диэлектрическую проницаемость сегнеторелаксатора и делается предположение, что выгодные ориентации областей подчинены статистике Больцмана. При этом учет распределения областей по размерам и характер их взаимодействия с неполярной матрицей определяли профиль поляризации нанообласти вблизи температуры фазового перехода. Релаксация поляризации будет определяться наибольшим временем из спектра всех времен релаксации вблизи точки фазового перехода второго рода. Ширина данного спектра может быть связана с распределением областей по размерам, их взаимодействием друг с другом, а также с их количеством.

Упрощенная математическая модель полярной нанообласти может подразумевать одноосную сегнетоэлектрическую частицу в однодоменном состоянии с дипольным

моментом d без учета окружения. Цель работы состоит в изучении кинетики релаксации поляризации для ансамбля из произвольного числа мономерных сегнетоэлектрических наночастиц и выяснении вклада наибольшего времени релаксации в среднее время релаксации системы.

Методика расчета релаксации поляризации

Пусть имеется ансамбль одинаковых невзаимодействующих одноосных сегнетоэлектрических наночастиц, каждая из которых может менять ориентацию собственного дипольного момента под влиянием тепловых флуктуаций. Предположим также, что система сегнетоэлектрических частиц (СЭЧ) находится в слабом внешнем электрическом поле, недостаточном для силового переключения дипольного момента отдельной наночастицы. Если внешнее электрическое поле включено в момент времени $t \rightarrow -\infty$, то можно считать, что в начальный момент времени система СЭЧ пришла в состояние равновесия и поляризована по механизму Ланжевена. Если внезапно вектор $\vec{E}$ напряженности электрического поля изменит направление на противоположное, то в системе начнется релаксация поляризации к новому положению равновесия. Коллективное поведение ансамбля СЭЧ и формирование спектра времен релаксации системы удобно исследовать на основе теории марковских случайных процессов. Техника расчетов обсуждается на простом примере трех СЭЧ, далее результаты обобщаются на произвольный случай.

Рассмотрим систему из трех СЭЧ, каждая из которых может находиться в двух состояниях: условно, вектор дипольного момента направлен вниз или вверх (состояния « $-$ », « $+$ »). Смоделируем данную систему марковским случайным процессом с четырьмя состояниями: «0» – все частицы находятся в состоянии « $-$ »; «1» – одна из частиц находится в состоянии « $-$ », две другие – в состоянии « $+$ »; «2» – две частицы находятся в состоянии « $-$ », другая – в состоянии « $+$ »; «3» – все частицы находятся в состоянии « $+$ ». Другими словами, номер состояния соответствует числу частиц с направленным вверх дипольным моментом. Граф переходов такой системы изображен на рис. 1.

Рис. 1. Граф переходов системы из трех частиц

Уравнения Колмогорова в этом случае примут вид

$$\begin{cases} \frac{dp_0}{dt} = -3\lambda p_0 + \mu p_1, \\ \frac{dp_1}{dt} = 3\lambda p_0 - (2\lambda + \mu) p_1 + 2\mu p_2, \\ \frac{dp_2}{dt} = 2\lambda p_1 - (\lambda + 2\mu) p_2 + 3\mu p_3, \\ \frac{dp_3}{dt} = \lambda p_2 - 3\mu p_3, \end{cases} \quad (1)$$

где p_i – вероятности нахождения СЭЧ соответственно в состояниях $i = 0, 1, 2, 3$; λ, μ – интенсивности переходов, имеющие размерность частоты и равные

$$\lambda = B_1 e^{-\frac{\Delta U_1}{k_B T}}, \mu = B_2 e^{-\frac{\Delta U_2}{k_B T}},$$

где $\Delta U_1, \Delta U_2$ – высоты барьеров, разделяющих метастабильные состояния; k_B – постоянная Больцмана; B_1, B_2 – параметры, зависящие от температуры, вязкости материала и формы барьера и потенциальных ям. Вводя обозначения

$$\vec{p} = \begin{pmatrix} p_0 \\ p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}; \quad \hat{Q} = \begin{pmatrix} -3\lambda & \mu & 0 & 0 \\ 3\lambda & -2\lambda - \mu & 2\mu & 0 \\ 0 & 2\lambda & -\lambda - 2\mu & 3\mu \\ 0 & 0 & \lambda & -3\mu \end{pmatrix},$$

перепишем систему уравнений (1) в векторно-матричной форме

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \hat{Q}\vec{p}. \quad (2)$$

Как известно [9], решение системы уравнений (2) имеет вид

$$\vec{p}(t) = e^{\hat{Q}t} \cdot \vec{p}(0), \quad (3)$$

где $e^{\hat{Q}t}$ – матричная экспонента, $\vec{p}(0) = (1, 0, 0, 0)^T$ – вектор начальных условий, определяющий первоначальную ориентацию дипольных моментов. Для поиска матрицы $\hat{Q}$ используем спектральное разложение:

$$\hat{Q} = \hat{U} \cdot \hat{D} \cdot \hat{U}^{-1}, \quad (4)$$

где $\hat{D}$ – диагональная матрица из собственных чисел s_i матрицы $\hat{Q}$, а $\hat{U}$ – матрица, столбцы которой являются собственными векторами $\hat{U}^{(i)}$ матрицы $\hat{Q}$, $i = 1, 2, 3, 4$. Составляя характеристическое уравнение $\det(\hat{Q} - s\hat{E}) = 0$ для нахождения собственных векторов $\hat{U}^{(i)}$

$$(s + 3\lambda) \left[(s + 2\lambda + \mu) \left((s + \lambda + 2\mu)(s + 3\mu) - 3\lambda\mu \right) - 4\lambda\mu(s + 3\mu) \right] - \\ - 3\lambda\mu(s + 3\mu) \left[(s + \lambda + 2\mu)(s + 3\mu) - 3\lambda\mu \right] = 0,$$

получаем корни характеристического уравнения: $s_1 = 0$, $s_2 = -(\lambda + \mu)$, $s_3 = -2(\lambda + \mu)$, $s_4 = -3(\lambda + \mu)$. Нулевое значение первого корня характеристического уравнения является следствием линейной зависимости строк системы (1). Поэтому в системе трех СЭЧ имеется три характерных времени релаксации: $\tau_1 = |s_2^{-1}| = (\lambda + \mu)^{-1}$, $\tau_2 = |s_3^{-1}| = (2\lambda + 2\mu)^{-1}$, $\tau_3 = |s_4^{-1}| = (3\lambda + 3\mu)^{-1}$.

Установление равновесия в системе контролируется наиболее медленным процессом в ней. При учете только одного времени релаксации τ_1 зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты будет иметь характерный дебаевский вид. Далее, находя собственные векторы $\hat{U}^{(i)}$, образующие матрицу перехода

$$\hat{U} = \frac{1}{\lambda^3} \begin{pmatrix} \mu^3 & -\lambda\mu^2 & \lambda^2\mu & -\lambda^3 \\ 3\lambda\mu^2 & \lambda\mu(\mu-2\lambda) & \lambda^2(\lambda-2\mu) & 3\lambda^3 \\ 3\lambda^2\mu & \lambda^2(2\mu-\lambda) & \lambda^2(\mu-2\lambda) & -3\lambda^3 \\ \lambda^3 & \lambda^3 & \lambda^3 & \lambda^3 \end{pmatrix},$$

согласно разложению (4), определяем матричную экспоненту $e^{\hat{Q}t} = \hat{U} \cdot e^{\hat{D}t} \cdot \hat{U}^{-1}$, подставляя которую в формулу (3), находим решение:

$$\vec{p}(t) = \frac{1}{(\lambda + \mu)^3} \begin{pmatrix} \mu^3 + 3\lambda\mu^2 e^{-(\lambda+\mu)t} + \lambda^3 e^{-2(\lambda+\mu)t} + 3\lambda^2\mu e^{-3(\lambda+\mu)t} \\ 3\lambda\mu^2 + 3\lambda\mu(2\lambda - \mu)e^{-(\lambda+\mu)t} - 3\lambda^3 e^{-2(\lambda+\mu)t} + 3\lambda^2(\lambda - 2\mu)e^{-3(\lambda+\mu)t} \\ 3\lambda^2\mu + 3\lambda^2(\lambda - 2\mu)e^{-(\lambda+\mu)t} + 3\lambda^3 e^{-2(\lambda+\mu)t} - 3\lambda^2(2\lambda - \mu)e^{-3(\lambda+\mu)t} \\ \lambda^3 - 3\lambda^3 e^{-(\lambda+\mu)t} - \lambda^3 e^{-2(\lambda+\mu)t} + 3\lambda^3 e^{-3(\lambda+\mu)t} \end{pmatrix}. \quad (5)$$

После приложения внешнего электрического поля противоположно дипольному моменту частиц происходит их переориентация по полю, и система переходит в состояние «3», тогда поляризация системы

$$\begin{aligned} \mathcal{P}(t) &= 3d(p_3(t) - p_0(t)) = \\ &= \frac{3d}{(\lambda + \mu)^3} \left[(\lambda^3 - \mu^3) - 3\lambda(\lambda^2 + \mu^2)e^{-(\lambda+\mu)t} - 2\lambda^3 e^{-2(\lambda+\mu)t} + 3\lambda^2(\lambda - \mu)e^{-3(\lambda+\mu)t} \right], \quad (6) \end{aligned}$$

а стационарное равновесное значение поляризации

$$\mathcal{P}_\infty = \mathcal{P}(\infty) = 3d \frac{\lambda^3 - \mu^3}{(\lambda + \mu)^3}, \quad (7)$$

где d – дипольный момент одной СЭЧ.

Из формулы (6) видно, что величина $\mathcal{P}(t)$ определяется тремя временами релаксации, при этом установление равновесия в системе контролируется наибольшим временем релаксации τ_1 . Релаксация приведенной поляризации $\mathcal{P}(t)/(3d)$ представлена на рис. 2, где пунктиром показан случай учета только наибольшего времени релаксации.

Рис. 2. Релаксация при переключении поляризации в системе из трех частиц для $\mu = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (цифры соответствуют интенсивностям переходов $\lambda, 10^8 \text{ s}^{-1}$, сплошная кривая учитывает все времена релаксации, пунктирная – наибольшее время τ_1)

Из рис. 2 видно, что учет всех времен релаксации (сплошные кривые) играет заметную роль только в начале процесса переключения поляризации ($\tau < 0.2 \text{ ns}$).

Релаксации поляризации для ансамбля из произвольного числа сегнетоэлектрических частиц

Продельвая аналогичные действия для четырех и более СЭЧ, отметим закономерности, характерные для n СЭЧ, граф состояний которых приведен на рис. 3.

Рис. 3. Граф переходов системы из n частиц

Число времен релаксации в системе совпадает с количеством СЭЧ в ней и определяется интенсивностями переходов между состояниями: $\tau_1 = (\lambda + \mu)^{-1}$, $\tau_2 = (2\lambda + 2\mu)^{-1}$, ..., $\tau_n = (n\lambda + n\mu)^{-1}$, при этом наибольшим (определяющим) является первое время релаксации $\tau_1 = (\lambda + \mu)^{-1}$. Зависимость поляризации от времени имеет вид

$$\mathcal{P}(t) = \frac{nd}{(\lambda + \mu)^n} \left[(\lambda^n - \mu^n) - n\lambda(\lambda^{n-1} + \mu^{n-1})e^{-(\lambda+\mu)t} + ((-1)^n - 1)\lambda^n e^{-2(\lambda+\mu)t} + \right. \\ \left. + \sum_{k=3}^n (-1)^{n+k} C_n^{n-k+2} \lambda^{n-k+2} (\lambda^{k-2} - (-1)^{n+k} \mu^{k-2}) e^{-k(\lambda+\mu)t} \right], \quad (8)$$

а стационарное значение поляризации

$$\mathcal{P}_\infty = \mathcal{P}(\infty) = nd \frac{\lambda^n - \mu^n}{(\lambda + \mu)^n}. \quad (9)$$

Релаксация при переключении поляризации в системе для разного количества n СЭЧ представлена на рис. 4.

Рис. 4. Релаксация при переключении поляризации в системе из n частиц для $\mu = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (цифры соответствуют интенсивностям переходов $\lambda, 10^8 \text{ s}^{-1}$, сплошная кривая учитывает все времена релаксации, пунктирная – наибольшее время τ_l)

Из рис. 4 видно, что с ростом числа СЭЧ в системе растет различие между кривыми, учитывающими весь спектр времен релаксации, и кривыми, построенными только по наибольшему времени релаксации. Для выяснения относительного вклада τ_l в общее время релаксации системы по аналогии с [10] введем интегральную характеристику – среднее время релаксации системы

$$\bar{\tau} = \frac{1}{P(0) - P(\infty)} \int_0^{\infty} P(t) dt. \quad (10)$$

Отношение $\bar{\tau}$ ко времени релаксации τ_l для ансамбля с разным числом частиц при варьировании интенсивностью перехода λ представлены на рис. 5.

Рис. 5. Относительный вклад τ_1 в среднее время релаксации $\bar{\tau}$ для разного количества частиц в системе, $\mu = 5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$ (цифры соответствуют интенсивностям переходов $\lambda, 10^8 \text{ s}^{-1}$)

Из рис. 5 видно, что вклад наибольшего времени релаксации τ_1 в среднее время релаксации $\bar{\tau}$ увеличивается с увеличением количества частиц в ансамбле.

Выводы

1. Число времен релаксации при переключении ансамбля из нескольких сегнетоэлектрических частиц определяется количеством частиц в ансамбле.
2. Релаксация поляризации при переключении ансамбля сегнетоэлектрических частиц на начальной стадии ($t < \mu^{-1} \text{ ns}$) контролируется количеством его частиц.
3. Вклад наибольшего времени релаксации в среднее время релаксации ансамбля монотонно возрастает с увеличением количества его частиц.

Литература

1. Smolensky G. Ferroelectrics with diffuse phase transition // *Ferroelectrics*. – 1984. – V. 53. – P. 129–135.
2. Burns G. and Dacol F.H. Glassy polarization behavior in ferroelectrics compounds $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ and $\text{Pb}(\text{Zr}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ // *Solid State Commun.* – 1983. – V. 48, № 10. – P. 853–856.
3. Korotkov L.N., Gridnev S.A., Rogova S.P., Pavlova N.G. and Belousov M.A. Relaxor behaviour of $(1-x) [0.7\text{PbZrO}_3-0.3(\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3]-x\text{SrTiO}_3$ solid solutions // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2005. – V. 38. – P. 3715–3721.
4. Gridnev S.A. Dielectric relaxation in disordered polar dielectrics // *Ferroelectrics*. – 2002. – V. 266(1). – P. 507–545.
5. Samara G.A. The relaxational properties of compositionally disordered ABO_3 perovskites // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2003. – V. 15. – P. R367–R411.
6. Nechaev V.N. and Shuba A.V. Stochastic model of relaxors // *Ferroelectrics*. – 2019. – V. 543:1. – P. 67–74.
7. Cross L.E. Relaxor ferroelectrics: an Overview // *Ferroelectrics*. – 1994. – V. 151 (1). – P. 305–320.
8. Нечаев В.Н., Шуба А.В. О диэлектрической проницаемости сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом // *Известия РАН. Сер. физическая*. – 2006. – Т. 70, № 8. – С. 1141–1144.

9. Лаппо-Данилевский И.А. Применение функций от матриц к теории линейных систем обыкновенных дифференциальных уравнений. – М.: Гос. изд. тех.-теор. лит., 1957. – 456 с.

10. Pankratov A.L. On certain time characteristics of dynamical systems driven by noise // Phys. Lett. A. – 1997. – V. 234. – P. 329–335.

Поступила в редакцию 24 февраля 2020 г.

UDC 537.9:519.217.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2020-35-3-63-70

Relaxation Time Spectrum in an Ensemble of Superparaelectric Particles

V.N. Nechaev, A.V. Shuba

Military Educational and Scientific Centre of the Air Force N.E. Zhukovsky and Y.A. Gagarin Air Force Academy; Russia, 394064, Voronezh, Old Bolsheviks st., 54a; wladnic@mail.ru, shandvit@rambler.ru

Using the theory of Markov random processes, the collective behavior of the ensemble of ferroelectric nanoparticles and the formation of the relaxation time spectrum are analyzed. The study has shown that the number of different relaxation times in the ensemble coincides with the number of its particles, and the contribution of the longest relaxation time to the average relaxation time monotonously increases with increasing the number of particles.

Keywords: *relaxation time, ferroelectric nanoparticle, Markov process.*

Received 24 February 2020