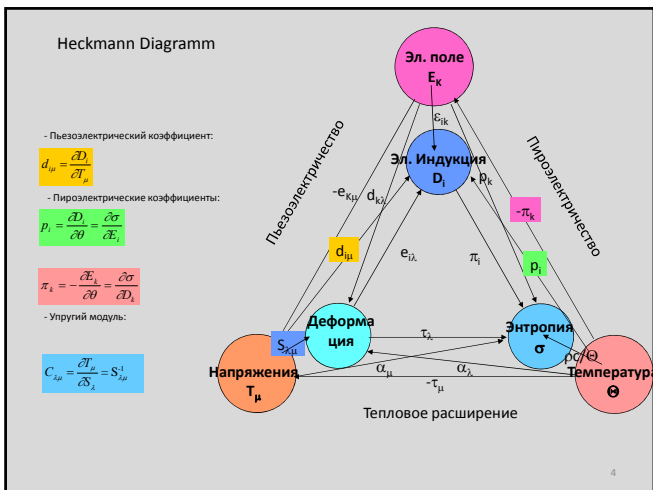


# Электронные, упругие и магнитные свойства в мультиферроиках и магнетиках

Сегнетоэлектрика

- 1. Сегнетоэлектрики и магнетоэлектрики
- 1.1. Сегнетоэлектрики
  - 1.1.1 Кристаллическая симметрия, пространственная симметрия, пироэлектрические группы
  - 1.1.2 фазовый переход в сегнетоэлектриках, спонтанная поляризация
  - 1.1.3 сегнетоэлектрические домены, процессы переключения
- 1.2 Связь поляризации и деформации, пьезоэлектричество, флексоэлектричество
- 2. Магнетизм и свойства магнетиков
  - 2.1 Магнитный момент, восприимчивость, диамагнетизм, парамагнетизм
  - 2.2 магнитное упорядочение, ферромагнетика, антиферромагнетика, ферримагнетика
    - 2.2.1 магнитная симметрия, магнитные группы
    - 2.2.2 магнитные взаимодействия
    - 2.2.3 упругие свойства магнетиков, магнитострикция, виды магнитострикции, инвар эффект
    - 2.2.4 магнитные домены, процессы переключения
    - 2.2.5 магнетизм без дальнего порядка, суперавтоматизм, спиновые стекла
  - 2.3 Магнетизм и электронный транспорт. Магнитосопротивление, колоссальное магнитосопротивление
- 3. Мультиферроники
  - 3.1 Магнетоэлектричество, симметричные ограничения на магнетоэлектрический эффект
  - 3.2.1 Мультиферроники I-го типа с независимо возникающими параметрами порядка
  - 3.2.2 Мультиферроники II-го типа с индуцированной поляризацией
  - 3.2.3 Мультиферроники с зарядовым упорядочением
  - 3.3. Искусственные мультиферроники, связь поляризации и намагниченности через стрикционные эффекты
  - 3.3.1. Плоскостные наноструктуры
  - 3.3.2. Вертикальные наноструктуры
  - 3.3.3. Возможность создания трехмерных нанокомпозитов
- 4. Методы исследования
  - 4.1 Прямые методы изучения намагниченности и поляризации, магнетометрия, измерение электрических и магнитных свойств висторически, диэлектрическая спектроскопия
  - 4.2. Оптические методы исследования сегнетоэлектрической и магнитной доменных структур
  - 4.2. Рассеяние нейтронов, как метод изучения магнитной структуры и намагниченности
  - 4.3. Магнитное рассеяние синхротронного излучения
  - 4.3.1. Магнитное рассеяние синхротронного излучения
  - 4.3.2. Магнитное рассеяние синхротронного излучения
  - 4.3.3. Магнитное рассеяние синхротронного излучения
- 4.5. Изучение электронной структуры мультиферроиков и магнетиков с колоссальным магнитосопротивлением. Фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (ARPES) и жесткая фотоэмиссионная спектроскопия с угловым разрешением (HARPES)

- Подготовка рефератов с последующей презентацией по направлениям:
  - Взаимодействие поляризации и намагниченности с деформацией: соединения с гигантским пьезоэффектом и гигантской магнитострикцией
  - Колоссальное магнитосопротивление
  - Мультиферроики с зарядовым упорядочением
  - Искусственные мультиферроики и их практическое применение
  - магнитная силовая микроскопия, силовая микроскопия пьезоотклика при низких температурах и в сильных магнитных полях
  - Развитие исследования электронной структуры в объеме материала (ARPES) и перспективы её развития на лазерах на свободных электронах



### Добавление магнетизма

### 9 типов ферроиков Из них 6 мультиферроиков

Роберт Э. Ньюнхем Свойства материалов. Анизотропия, симметрия, структура ISBN 978-5-93972-634-4; 2007 г.

### Ферротороики

#### Тороидный момент

а – соленоид, в – антиферромагнитное  
Расположение спинов

$$T = \frac{1}{2} \mu_B \sum_{\alpha} [\vec{r}^{\alpha} \times \vec{S}^{\alpha}]$$

Искусственный материал, состоящий из намагниченных частиц выполненных в виде шевронов "з". Цветом показано распределение намагниченности по шеврону (диаграмма цвет-направление приведена на рисунке). Такой средможно приписать эффективный «тороидный момент» и в ней будет проявляться независимые оптические эффекты, определяемые относительной ориентацией волнового вектора и вектора тороидного момента.

### Электрический тороидный момент

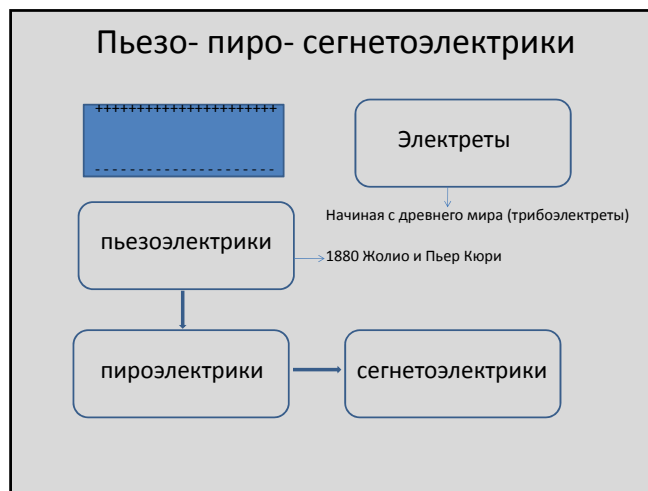
$$\vec{G} = \frac{1}{2N} \sum_{\alpha} [\vec{R}^{\alpha} \times \vec{P}^{\alpha}]$$

### СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ/ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

**Applications of Ferroelectric Single Crystals in Navy Sonar**  
Harold C. Robinson<sup>1</sup> and James M. Powers<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Naval Undersea Warfare Center (NUWC) Division Newport, Newport, RI  
<sup>2</sup>EDO Western Corporation, Salt Lake City, UT

			Coupling Factor	Dielectric Loss	Projector FOM Strain Energy Density (dB re PZT-8)	Sensor FOMs $g^2d$ (dB re PZT-5H) $g^2d/\tan \delta$ (dB re PZT-5H)	
		Mode					
PZT-8	ceramic	33	0.62	0.003	0.0	-3.3	4.9
PZT5H	ceramic	33	0.75	0.020	6.8	0.0	0.0
PZT5H	ceramic	15	0.68	0.020	6.0	2.8	2.8
PZT-4	ceramic	33	0.71	0.004	2.1	-1.8	5.2
PZT-4	ceramic	15	0.72	0.004	2.2	2.6	9.6
PMN-PT	crystal	33	0.92	0.003	11.1	6.5	14.7
PZN-8%PT	crystal	15	0.94	0.005	12.1	12.4	18.4
PZN-4.5%PT	crystal	15	0.97	0.005	16.1	16.0	22.0

Table 1. Comparison of sensor and projector material properties.



### Симметрия макроскопических свойств (немагнитных)

- При рассмотрении макроскопических физических свойств материала мы должны учитывать только его точечную группу – 32 точечных группы
- В случае поликристаллических, аморфных, стеклообразных материалов, жидких кристаллов и, в ряде случаев, жидкостей необходимо включать в рассмотрение группы Кюри

### Группы Кюри



1. Группа вращающегося конуса, предельная группа для групп поворотов  $C_n$ .  
 Формула –  $\infty C_n$ , означает наличие в конусе одной поворотной оси бесконечного порядка.  
 Геометрически изображается как конус, крутящийся вправо или влево.  
 2. Группа неподвижного конуса, предельная для групп с зеркальной плоскостью  $C_{nv}$ .  
 Формула –  $\infty C_{nv}$  (неполный вариант –  $\infty C_n$ ), означает наличие в конусе одной поворотной оси бесконечного порядка и бесконечного числа продольных (проходящих через эту ось) плоскостей симметрии.  
 Геометрически изображается как обычный конус.  
 3. Группа вращающегося цилиндра, предельная для групп с инверсионными и зеркальными осями и зеркальной плоскостью симметрии  $C_{nh}$ ,  $S_n$ ,  $C_{\infty h}$ .  
 Формула –  $\infty C_n$ , означает наличие в цилиндре одной поворотной оси бесконечного порядка и плоскости симметрии, перпендикулярной этой оси.  
 Изображается как цилиндр, вращающийся вправо или влево.  
 4. Группа скрученного цилиндра, предельная для групп с поворотными осями  $D_n$ .  
 Формула –  $\infty C_2$  (неполный вариант –  $\infty C_2$ ), означает наличие в цилиндре одной поворотной оси бесконечного порядка и бесконечного числа осей симметрии 2-го порядка, перпендикулярных этой оси.  
 У такого цилиндра верхний и нижний торцы изображаются закрученными в разные стороны.  
 5. Группа неподвижного цилиндра, предельная для групп с поворотными осями и горизонтальными/вертикальными плоскостями симметрии  $D_{nh}$ ,  $D_{\infty h}$ .  
 Формула –  $\infty C_{2v}$  (неполный вариант –  $\infty C_{2v}$ ). Означает наличие:  
 - одной поворотной оси бесконечного порядка и плоскости симметрии, перпендикулярной по отношению к этой оси;  
 - бесконечного числа осей симметрии 2-го порядка, перпендикулярных к оси бесконечного порядка;  
 - бесконечного числа вертикальных плоскостей симметрии, проходящих через ось бесконечного порядка (как бы разрезающих цилиндр).  
 Изображается как неподвижный цилиндр.  
 6. Группа сферического шара, все радиусы которого закручены в одну или другую сторону (если смотреть с его поверхности), предельная для групп с несколькими осями высшего порядка без инверсии  $O$  и  $T$ .  
 Формула –  $\infty C_{\infty}$ . Означает наличие бесконечного числа осей бесконечного порядка и бесконечного числа плоскостей, перпендикулярных этим осям.  
 Изображается в виде шара.  
 7. Группа обычного шара, предельная для групп с несколькими осями высшего порядка и инверсией  $O_h$ ,  $O_d$ ,  $T_d$ .  
 Формула –  $\infty C_{2v}$  (неполный вариант –  $\infty C_{2v}$ ). Означает наличие:  
 - бесконечного числа осей бесконечного порядка;  
 - бесконечного числа плоскостей симметрии;  
 - центра симметрии.



## Принципы Неймана и Кюри

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Группа симметрии любого физического свойства кристалла должна включать в себя элементы симметрии точечной группы кристалла</li> <li>• Если не монокристалл, то + предельная группа</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Кристалл под внешним воздействием изменяет свою точечную симметрию так, что сохраняет лишь элементы симметрии, общие с элементами симметрии воздействия</li> </ul>
--	---

$$T'_{ijk\dots} = a_{il} a_{jm} a_{kn} \dots T_{lmn\dots} = T_{ijk\dots}$$

### Простейший случай. Поляризация (индукция) – тензор 1-го ранга (вектор)

- $P'_i = \alpha_{ij} P_j = P_i$

Центр инверсии 
$$(P'_i) = \begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} = -(P).$$

Очевидный вывод: в центросимметричных группах поляризация запрещена.

Группа 32 Ось 3-го порядка Вдоль  $Z_3$  
$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ \sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1/2 + \sqrt{3}p_2/2 \\ -\sqrt{3}p_1/2 - p_2/2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

Ось 2-го порядка Вдоль  $Z_1$  
$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ -p_2 \\ -p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

Кварц – нецентросимметричный НЕПОЛЯРНЫЙ кристалл (пьезоэлектрик)

### Поляризация продолжение

Турмалин – 3m

Ось 3-го порядка  
Вдоль  $Z_3$

$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1/2 & \sqrt{3}/2 & 0 \\ -\sqrt{3}/2 & -1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1/2 + \sqrt{3}p_2/2 \\ -\sqrt{3}p_1/2 - p_2/2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

Плоскость  
Перпендикулярна  $Z_1$

$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

Заполяризованная сегнетокерамика –  $\infty m$

$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \theta & -\sin \theta & 0 \\ \sin \theta & \cos \theta & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \cos \theta - p_2 \sin \theta \\ p_1 \sin \theta + p_2 \cos \theta \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} p'_1 \\ p'_2 \\ p'_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -p_1 \\ p_2 \\ p_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ p_3 \end{pmatrix}$$

Ответ очевиден – поляризация  
только по оси  $Z_3$

Предположим, что внутри вещества диэлектрика не внесено извне никаких посторонних зарядов; это есть наиболее обычный и важный случай. Тогда полный заряд по всем объему диэлектрика остается равным нулю и после внесения его в электрическое поле:

$$\int_V \rho dV = 0.$$

Это интегральное соотношение, которое должно выполняться для тела любой формы, означает, что средняя плотность зарядов может быть написана в виде дивергенции некоторого вектора, который принято обозначать как  $-\mathbf{P}$ .

$$\rho = -\text{div } \mathbf{P}, \tag{6,3}$$

причем вне тела  $\mathbf{P} = 0$ . Действительно, интегрируя по объему, ограниченному поверхностью, охватывающей тело и проходящей везде вне его, получим

$$\int_V \rho dV = -\int_V \text{div } \mathbf{P} dV = -\oint \mathbf{P} df = 0.$$

Величина  $\mathbf{P}$  называется вектором *диэлектрической поляризации* (или просто поляризации) тела; диэлектрик, в котором  $\mathbf{P}$  отлично от нуля, называют *поляризованным*. Наряду с объемной плотностью  $\rho$  зарядов, распределенных по поверхности поляризованного диэлектрика. Если проинтегрировать формулу (6,3) по элементу объема, заключенному между двумя бесконечно близкими единичными площадками, примыкающими с обеих сторон к поверхности диэлектрика, и учесть, что на наружной стороне к поверхности диэлектрика, и учесть, что на наружной площадке  $\mathbf{P} = 0$ , то мы получим (ср. вывод формулы (1,9)):

$$\sigma = P_n, \tag{6,4}$$

где  $P_n$  – составляющая вектора  $\mathbf{P}$  по внешней нормали к поверхности.

### В конечном кристалле определение поляризации проблематично

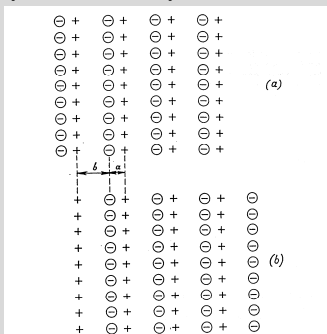


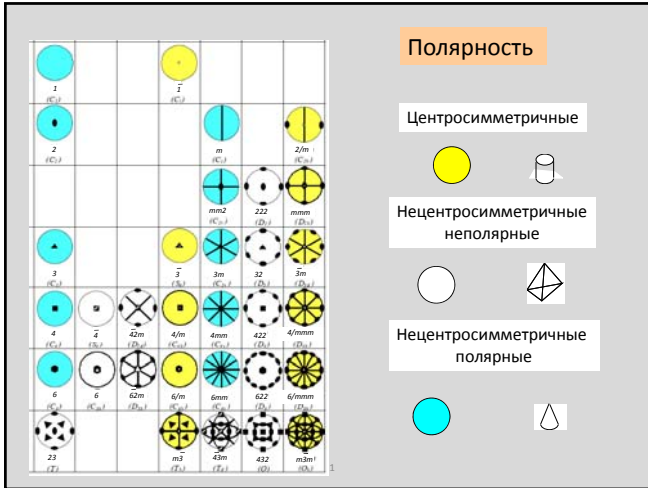
Figure 1 This scheme represents schematically three model structures:  $a = b$  for NaCl,  $a = b$  for ZnS, and  $a = b$  for GeTe, where  $l$  is shown but not equal to 1. Minus and plus signs stand for negative and positive ions, respectively. (a) and (b) figures show two ways of termination of the plane.

ся неизменными, то ясно, что пьезоэлектрическим может быть лишь такой кристалл, в котором существует направление, остающееся неизменным (в том числе не меняющееся на обратное) при всех преобразованиях симметрии; в этом направлении и будет лежать постоянный вектор  $\mathbf{D}_0$ .

Этому условию удовлетворяют лишь те группы симметрии, которые складываются из одной оси и проходящих через нее плоскостей симметрии. В частности, пьезоэлектрическими заведомо не могут быть кристаллы, обладающие центром симметрии. Перечислим те из 32-х кристаллических классов, в которых существует пьезоэлектричество:

- триклинная система:  $C_1$ ,
- моноклинная система:  $C_2, C_2v, C_s$ ,
- ромбическая система:  $C_{2v}$ ,
- тетрагональная система:  $C_4, C_{4v}$ ,
- ромбоэдрическая система:  $C_3, C_{3v}$ ,
- гексагональная система:  $C_6, C_{6v}$ .

Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред



Возможные изменения симметрии при сегнетоэлектрических переходах

Числовые значения для неполярной фазы P	Симметрия параэлектрической фазы				
	m3m (O <sub>h</sub> )	432 (O <sub>h</sub> )	43m (T <sub>d</sub> )	m3 (T <sub>d</sub> )	23 (T <sub>d</sub> )
точечные группы сегнетоэлектриков и числа эквивалентных направлений P					
а) классы кубической сингонии					
$\langle 100 \rangle$	4m (C <sub>4v</sub> ) N=6	4 (C <sub>4</sub> ) N=6	m3m2 (C <sub>2v</sub> ) N=6	m3m2 (C <sub>2v</sub> ) N=6	2 (C <sub>2</sub> ) N=6
$\langle 111 \rangle$	3m (C <sub>3v</sub> ) N=8	3 (C <sub>2</sub> ) N=8	3m (C <sub>2v</sub> ) N=4	3 (C <sub>2</sub> ) N=8	3 (C <sub>2</sub> ) N=4
$\langle 110 \rangle$	2 (C <sub>2v</sub> ) N=12	2 (C <sub>2</sub> ) N=12	m (C <sub>2</sub> ) N=12	m (C <sub>2</sub> ) N=12	1 (E) N=12
$\langle hkl \rangle$	m (C <sub>2</sub> ) N=24	1 (E) N=24	1 (E) N=24	m (C <sub>2</sub> ) N=12	1 (E) N=12
$\langle hkk \rangle$	m (C <sub>2</sub> ) N=24	1 (E) N=24	m (C <sub>2</sub> ) N=12	1 (E) N=24	1 (E) N=12
$\langle hkk \rangle$	m (C <sub>2</sub> ) N=24	1 (E) N=24	m (C <sub>2</sub> ) N=12	1 (E) N=24	1 (E) N=12
$\langle hkl \rangle$	1 (E) N=48	1 (E) N=24	1 (E) N=24	1 (E) N=24	1 (E) N=12

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ - кристаллические диэлектрики (полупроводники), обладающие в определённом диапазоне температур спонтанной поляризацией, которая существенно изменяется под влиянием внешних воздействий. Структуру сегнетоэлектриков можно представить как результат **фазового перехода кристалла** с искажением структуры (понижением симметрии) из неполярной структуры (параэлектрической фазы) в полярную (сегнетоэлектрическую фазу). В большинстве случаев это искажение структуры такое же, как и при воздействии электрического поля на кристалл в неполярной (параэлектрической) фазе.

Физическая энциклопедия.

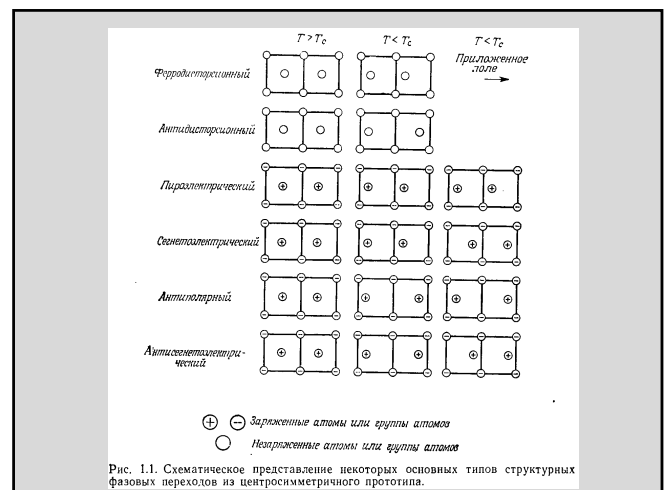


Рис. 1.1. Схематическое представление некоторых основных типов структурных фазовых переходов из центросимметричного прототипа.

### Сегнетоэлектрический фазовый переход

Фазовый переход из структуры с неполярной симметрией в структуру с полярной называется сегнетоэлектрическим

$PbTiO_3$   
 $m\bar{3}m \rightarrow 4mm$

Ice I  $\Rightarrow$  Ice IX  
 $6/mmm \rightarrow mm2$

### Тест на сегнетопереход

$PbTiO_3$

Возникновение пирозлектричества при  $T < T_c$

Пирозлектрический коэффициент

$$p = \frac{\partial P}{\partial T}$$

pyroelectric coefficient ( $\mu C/cm^2/K$ )

Temperature ( $^{\circ}C$ )

$p \neq 0$     $p = 0$

$T_c$

### Сегнето и пара- фазы

$PbTiO_3$

Сегнетоэлектрическая фаза

Параэлектрическая фаза

Температуру перехода  $T_c$

$\epsilon / 10^{10}$

$T, C^{\circ}$

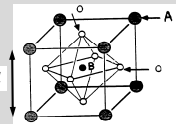
### Сегнетоэлектрики = материалы претерпевающие сегнетоэлектрический переход

Ключевые особенности сегнетоэлектриков

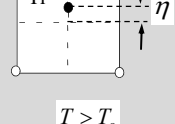
1. Спонтанная поляризация ( $P_0$ )
2. Сегнетоэлектрические домены
3. Переключение  $P_0$  электрическим полем
4. Петля гистерезиса
5. Диэлектрическая аномалия при температуре перехода
6. Аномалии ряда других величин

### Спонтанная поляризация

$Ba^{+2}Ti^{+4}O^{-2}_3$



$Pb^{+2}Ti^{+4}O^{-2}_3$



$P_z \equiv P = \frac{Ze\eta}{a^3}$

$Z \cong 4$

$T > T_c$

$\eta = 0$

$P_{at E=0} = 0$

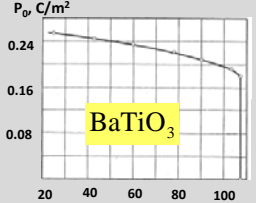
$T < T_c$

$\eta = \eta_0 \neq 0$

$P_{at E=0} = P_0 \neq 0$

**Спонтанная поляризация**

$P_0 = \frac{Ze\eta_s}{a^3}$

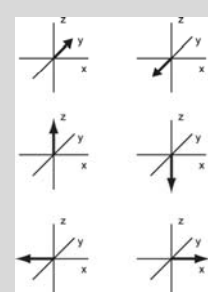


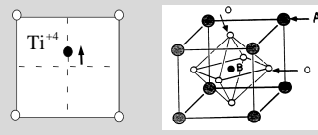
**BaTiO<sub>3</sub>**

### Домены

$m\bar{3}m \rightarrow 4mm$

6 возможных ориентаций доменных состояний





**BaTiO<sub>3</sub>**

**PbTiO<sub>3</sub>**

6 доменных состояний

Пусть кристалл имеет форму пластины, плоскость которой перпендикулярна направлению спонтанной поляризации. Нам будет интересно, кристалл без электродов, т. е. нужно специально учитывать поле, создаваемое поляризацией. Если поляризация однородна по объему кристалла, плотность термодинамического потенциала имеет вид

$$\varphi(P_z) = \frac{A}{2} \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4 - \frac{E_z P_z}{2}, \quad (7.19)$$

где последний член учитывает влияние деполаризующего поля, создаваемого самой поляризацией (см. (6.26)). Для однородно поляризованной пластины  $E_z = -4\pi P_z$ . Подставляя это выражение для поля в (7.19), находим

$$\varphi(P_z) = \frac{1}{2} (A + 4\pi a^2) \eta^2 + \frac{\beta}{4} \eta^4. \quad (7.20)$$

Таким образом, коэффициент при  $\eta^2$  не обращается теперь в нуль, т. е. основное условие фазового перехода не выполняется. Иными словами, в незакороченном (и

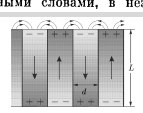
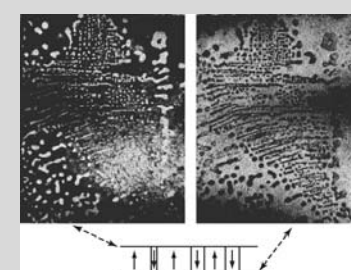


Рис. 11. Увеличение энергии деполаризующего поля сегнетоэлектрического образца конечных размеров при разбеге стенок доменов.  $L$  — размер кристалла вдоль поляризации,  $d$  — средняя ширина домена

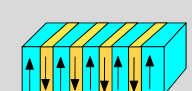
### Доменная картина в титанате бария

$m\bar{3}m \rightarrow 4mm$

**BaTiO<sub>3</sub>**



**Схематично**





### Домены в титанате свинца

$m\bar{3}m \rightarrow 4mm$

PbTiO<sub>3</sub> film

Schematic

"3" "4"

"1" "2"

4-х доменное состояние 90 + 180 градусные домены

33

### Переключение направления поляризации

1- Наиболее низкая энергия

2- Наиболее высокая энергия

Приложение поля позволяет перевести кристалл в однодоменное состояние

Сегнетоэлектрик помнит это состояние после выключения поля!

34

### Переключение поляризации полем

$E = 0$        $E > 0$        $E < 0$

$\Delta\Phi$        $\Delta\Phi$        $\Delta\Phi$

$\eta, P$        $\eta, P$        $\eta, P$

$\Delta\Phi$  - Свободная энергия, как функция поляризации

35

### Сегнетоэлектрический гистерезис

Идеальный гистерезис

Реальная петля

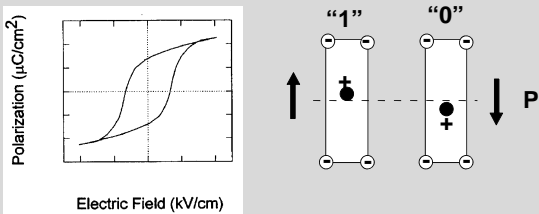
$E = E_c$

$E_c$       Коэрцитивное поле

$P(E = E_c) = 0$

36

Хранение информации сегнетоэлектриками

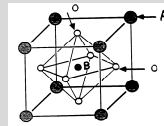


Ferroelectric Random Access Memory - FeRAM

37

Ferroelectric Random Access Memory

Material:  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  films (100-200 nm)



A = Pb

B = Zr, Ti

$E_c \cong 10 - 50 \text{ kV}/\text{cm}$

Coercive voltage

Film thickness

$$V_c = E_c \times d$$

Coercive field

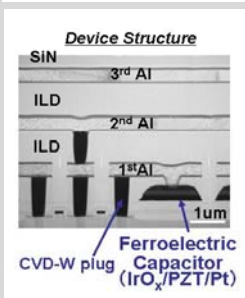
$$V_c = 10 \text{ kV}/\text{cm} \times 200 \text{ nm} = 0.2 \text{ V}$$

1 V is enough for switching

38

Ferroelectric Random Access Memory

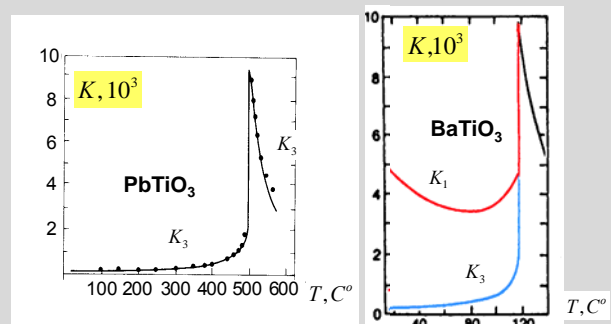
Fujitsu 0.35  $\mu\text{m}$  FRAM Technology



"Texas Instruments", Inc is working on FRAM for US passports

39

Диэлектрические аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе



40

### Dielectric anomaly at ferroelectric phase transition

$T < T_c$        $T > T_c$

$E = 0$        $E = 0$

$\Delta\Phi$  - energy (free energy) as function of Ti displacement (polarization)

### Диэлектрический отклик

**Равновесие сил при приложении поля**

$$eZE = G \eta$$

Кулоновская сила      Возвращающая сила

$$\Delta\Phi = \frac{G}{2} \eta^2$$

$$P = \frac{Ze\eta}{a^3}$$

$$\eta = \frac{eZE}{G}$$

$$P = \frac{Z^2 e^2}{a^3 G} E$$

$$\chi = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{Z^2 e^2}{a^3 G}$$

### Аномалия диэлектрического отклика

$$\Delta\Phi = \frac{G}{2} \eta^2$$

$$K = 1 + \frac{\chi}{\epsilon_0} = 1 + \frac{Z^2 e^2}{\epsilon_0 a^3 G}$$

$T > T_c$        $G > 0$

$T = T_c$        $G = 0$

$T < T_c$        $G < 0$

$G = 0$

### Фазовые переходы, феноменологический подход

### Переходы II рода

$$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha P^2 + 1/4\beta P^4 - EP$$

$$\alpha = \alpha_0(T - T_c)$$

$$\alpha P + \beta P^3 = E$$

$$T > T_c \rightarrow P_s = 0;$$

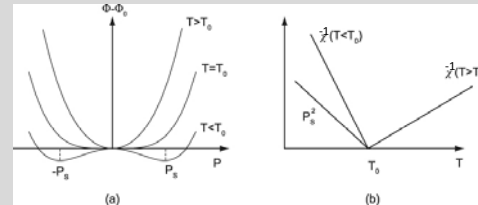
$$T < T_c \rightarrow P_s = \sqrt{-\alpha/\beta}(T - T_c)$$

$$\chi = \frac{dP_s}{dE} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2};$$

$$T > T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c)};$$

$$T < T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{-2\alpha_0(T - T_c)};$$

### Переходы II рода



### Переходы II рода E-P

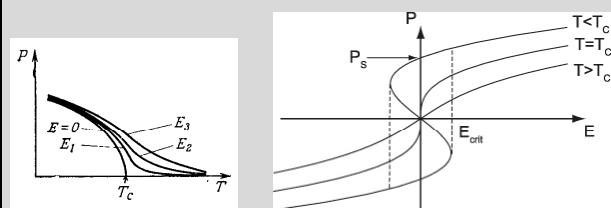
$E = 0 \rightarrow \Phi_F = \Phi_0 - \frac{\alpha_0^2}{4\beta}(T - T_c)^2$  - Одинаковая энергия для обоих доменов.

$$E \neq 0 \rightarrow \Phi^+ = \Phi_F - P_s E; \quad \Phi^- = \Phi_F + P_s E$$

Граница устойчивости из условия  $\chi = \infty$ , т.е.  $dE/dP = 0$ .

$$E_{crit} = \frac{2}{3\sqrt{3}} \left( \frac{\alpha_0^3}{\beta} \right)^{1/2} (T - T_c)^{3/2} = \frac{1}{3\sqrt{3}} \frac{P_s}{\chi}$$

### Петля гистерезиса



### Переходы I рода

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 - EP$$

$$\alpha \sim (T - T_c); \beta < 0; \gamma > 0$$

$$\alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = E$$

1)  $P_s = 0$ ; Соответствует минимуму при всех  $T > T_c$

Выгодно при  $T > T_1$

$$T_1 = T_c + \frac{3\beta^2}{16\alpha_0\gamma}$$

2)  $P_s^2 = \frac{\sqrt{\beta_2 - 4\alpha\gamma} - \beta}{2\gamma}$ ; Выгодно при всех  $T < T_c$

Стабильно до  $T = T_2$

$$T_2 = T_c + \frac{\beta^2}{4\alpha_0\gamma}$$

### Переходы I рода

$$\chi = \frac{1}{2P_s^2(\beta + 2\gamma P_s^2)}$$

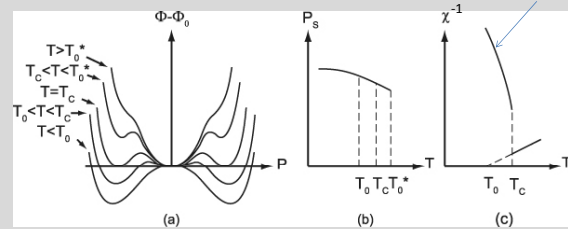


Рисунок из А.К. Tagantsev, L.E. Cross, J. Fousek "Domains in ferroic crystals and thin films", Springer 2010

Относительно предыдущего слайда:  $T_0 - T_c$ ;  $T_c - T_1$ ;  $T_0^* - T_2$

### E-P

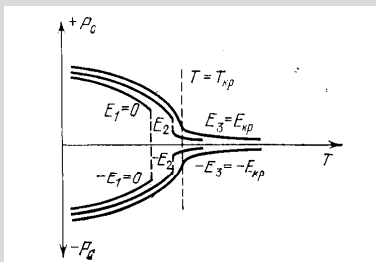


Рис. 3.20. Температурная зависимость спонтанной поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе I рода в электрическом поле  $E_1 = 0$ ,  $E_2$ ,  $E_3 \neq 0$ ;  $E_3 > E_2 > E_1$ ; поле  $E_3$  соответствует электрической критической точке. Верхняя и нижняя части рисунка соответствуют полям разного знака.

### Петли гистерезиса при фазовом переходе I рода

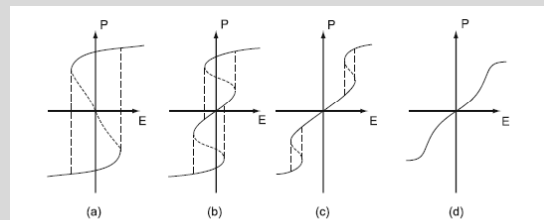


Fig. 2.3.4 Dependence of polarization on electric field at four different temperatures for a ferroelectric first-order phase transition: (a)  $T < T_0$ , (b)  $T_0 < T < T_0^*$ , (c)  $T_0 < T < T_0^*$ , and (d)  $T_0^* < T$

### Многокомпонентные параметры порядка (3-х комп. 4-й порядок)

$$\Phi(T, P_{si}) = \Phi_0 + \alpha(P_{sx}^2 + P_{sy}^2 + P_{sz}^2) + u(P_{sx}^4 + P_{sy}^4 + P_{sz}^4) + v(P_{sx}^2 + P_{sy}^2 + P_{sz}^2)^2$$

- I.  $v < 0$  Тетрагональная симметрия, 6 доменов,  $u' = u + v$
- II.  $v = 0$  Ориентация пп не определена
- III.  $v > 0$  Тригональная симметрия, 8 доменов,  $u' = u + (1/3)v$

Важно! 1 фазовый переход

### Многокомпонентный параметр порядка

$$\Phi(T, P_{si}) = \Phi_0 + \alpha_{ij} P_{si} P_{sj} + \omega_{ijk} P_{si} P_{sj} P_{sk} + \beta_{ijkl} P_{si} P_{sj} P_{sk} P_{sl} + \dots$$

Титанат Бария

$$\begin{aligned} \Phi(T, P_{si}) = & \Phi_0 + \alpha(P_{sx}^2 + P_{sy}^2 + P_{sz}^2) + \frac{1}{2} \beta_1 (P_{sx}^4 + P_{sy}^4 + P_{sz}^4) + \\ & + \beta_2 (P_{sx}^2 P_{sy}^2 + P_{sy}^2 P_{sz}^2 + P_{sx}^2 P_{sz}^2) + \frac{1}{3} \gamma_1 (P_{sx}^6 + P_{sy}^6 + P_{sz}^6) + \\ & + \gamma_2 (P_{sx}^4 (P_{sy}^2 + P_{sz}^2) + P_{sy}^4 (P_{sx}^2 + P_{sz}^2) + P_{sz}^4 (P_{sx}^2 + P_{sy}^2)) + \gamma_3 P_{sx}^2 P_{sy}^2 P_{sz}^2 - \\ & - (P_{sx} E_x + P_{sy} E_y + P_{sz} E_z) \end{aligned}$$

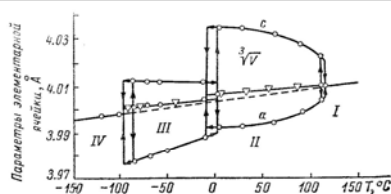
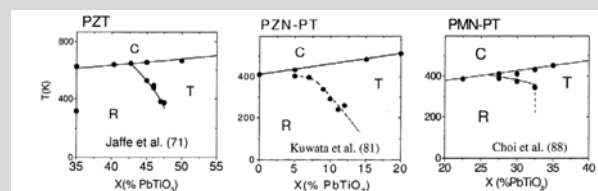
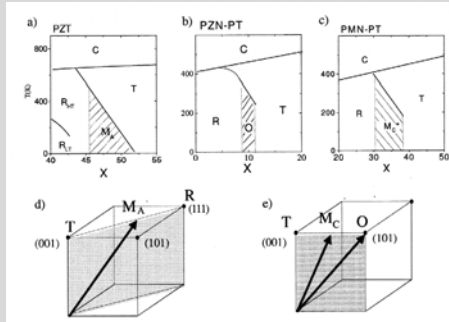


Рис. 2.5. Температурная зависимость параметров решетки и объема  $V$  элементарной ячейки  $\text{BaTiO}_3$  (По Кею и Вусдену [7]).  
I — кубическая фаза; II — тетрагональная; III — ромбоэдрическая; IV — ромбоэдрическая.

### Ferroelectric Perovskites Morphotropic Phase Boundary Adventure



### MPB continued



From Beatrice Noheda

### Модель 12-го порядка

$$J_1 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2,$$

$$J_2 = P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2,$$

$$J_3 = P_x^2 P_y^2 P_z^2.$$

$$F = a_1 J_1 + a_2 J_1^2 + b_1 J_2 \quad \text{(2nd and 4th order terms)}$$

$$+ a_3 J_1^3 + d_{12} J_1 J_2 + c_1 J_3 \quad \text{(6th order terms)}$$

$$+ a_4 J_1^4 + d_{112} J_1^2 J_2 + b_2 J_2^2 + d_{13} J_1 J_3 \quad \text{(8th order terms)}$$

$$+ a_5 J_1^5 + d_{1112} J_1^3 J_2 + d_{122} J_1 J_2^2 + d_{113} J_1^2 J_3 + d_{22} J_2 J_3 \quad \text{(10th order terms)}$$

$$+ a_6 J_1^6 + d_{11112} J_1^4 J_2 + d_{1122} J_1^2 J_2^2 + b_3 J_2^3 + d_{1113} J_1^3 J_3 + d_{122} J_1 J_2 J_3 + c_2 J_3^2 \quad \text{(12th order terms)}$$

### Модель 12-го порядка прод.

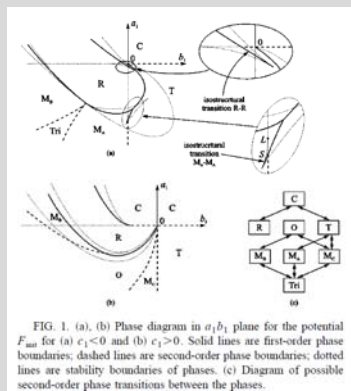


FIG. 1. (a), (b) Phase diagram in  $a_1 b_1$  plane for the potential  $F_{min}$  for (a)  $c_1 < 0$  and (b)  $c_1 > 0$ . Solid lines are first-order phase boundaries; dashed lines are second-order phase boundaries; dotted lines are stability boundaries of phases. (c) Diagram of possible second-order phase transitions between the phases.

Gufan PRB

### Вращение поляризации

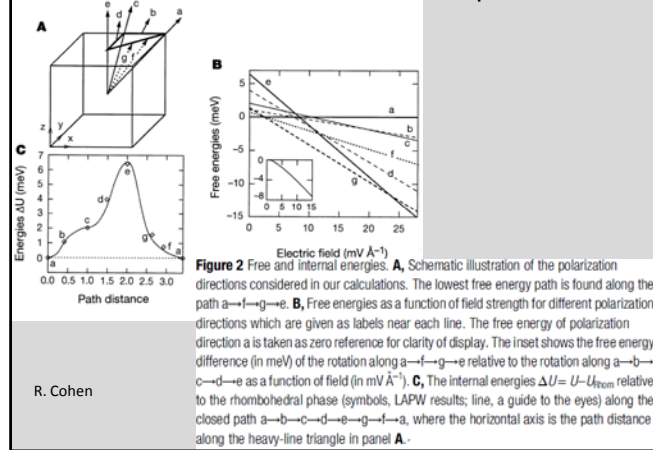


Figure 2 Free and internal energies. **A**, Schematic illustration of the polarization directions considered in our calculations. The lowest free energy path is found along the path a-f-g-e. **B**, Free energies as a function of field strength for different polarization directions which are given as labels near each line. The free energy of polarization direction a is taken as zero reference for clarity of display. The inset shows the free energy difference (in meV) of the rotation along a-f-g-e relative to the rotation along a-b-c-d-e as a function of field (in  $\text{mV \AA}^{-1}$ ). **C**, The internal energies  $\Delta U = U - U_{\text{rhom}}$  relative to the rhombohedral phase (symbols, LAPW results; line, a guide to the eyes) along the closed path a-b-c-d-e-g-f-a, where the horizontal axis is the path distance along the heavy-line triangle in panel **A**.

R. Cohen

### Классификация сегнетоэлектриков

- По типу поляризационного отклика:

- Смещения
- Порядок-беспорядок
  - С упорядочением водорода на связях

- По симметрии парафазы

- Кубические
- Одноосные

- По «кристаллохимии»

- Кислородно-октаэдрические
  - Перовскиты
  - Тетрагональные вольфрамовые бронзы
- Типа KDP

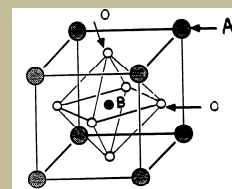


## Лекция 2

Диэлектрический отклик  
Сегнетоэлектрики-релаксоры

## Задача 1

- Кристалл  $\text{BiFeO}_3$  претерпевает ФП, связанный со смещением центрального иона в направлении  $[111]$ . Какая будет группа НТ фазы. Сколько будет структурных доменов? Будет ли она полярной?



1 $E$	1	(-1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	25 1	1	(-1, 0, 0)	(0, -1, 0)	(0, 0, -1)
2 $C_2^2$	2(100)	(1, 0, 0)	(0, -1, 0)	(0, 0, -1)	26 $a^2$	2(100)	(-1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)
3 $C_2^2$	2(010)	(-1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, -1)	27 $a^2$	2(010)	(1, 0, 0)	(0, -1, 0)	(0, 0, 1)
4 $C_2^2$	2(001)	(-1, 0, 0)	(0, -1, 0)	(0, 0, 1)	28 $a^2$	2(001)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	(0, 0, -1)
5 $C_3^3$	3(111)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	29 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, -1, 0)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)
6 $C_3^3$	3(111)	(0, 1, 0)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)	30 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, -1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)
7 $C_3^3$	3(111)	(0, -1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	31 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 1, 0)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)
8 $C_3^3$	3(111)	(0, -1, 0)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)	32 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 1, 0)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)
9 $C_3^3$	3(111)	(0, 0, 1)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)	33 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)	(0, -1, 0)
10 $C_3^3$	3(111)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	(0, -1, 0)	34 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 0, -1)	(1, 0, 0)	(0, 1, 0)
11 $C_3^3$	3(111)	(0, 0, -1)	(1, 0, 0)	(0, -1, 0)	35 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 0, 1)	(-1, 0, 0)	(0, 1, 0)
12 $C_3^3$	3(111)	(0, 0, -1)	(-1, 0, 0)	(0, 1, 0)	36 $S_6^{5/2}$	3(111)	(0, 0, 1)	(1, 0, 0)	(0, -1, 0)
13 $C_2^2$	2(110)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)	(0, 0, -1)	37 $a^{2/2}$	2(110)	(0, 1, 0)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)
14 $C_2^2$	4(001)	(0, -1, 0)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)	38 $S_4^2$	4(001)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)	(0, 0, -1)
15 $C_2^2$	4(001)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)	(0, 0, 1)	39 $S_4^2$	4(001)	(0, -1, 0)	(1, 0, 0)	(0, 0, -1)
16 $C_2^2$	2(110)	(0, 1, 0)	(1, 0, 0)	(0, 0, -1)	40 $a^{2/2}$	2(110)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)	(0, 0, 1)
17 $C_2^2$	2(011)	(-1, 0, 0)	(0, 0, -1)	(0, -1, 0)	41 $a^{2/2}$	2(011)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)	(0, 1, 0)
18 $C_2^2$	2(011)	(-1, 0, 0)	(0, 0, 1)	(0, 1, 0)	42 $a^{2/2}$	2(011)	(1, 0, 0)	(0, 0, -1)	(0, -1, 0)
19 $C_2^2$	4(100)	(1, 0, 0)	(0, 0, -1)	(0, 1, 0)	43 $S_4^2$	4(100)	(-1, 0, 0)	(0, 0, 1)	(0, -1, 0)
20 $C_2^2$	4(100)	(1, 0, 0)	(0, 0, 1)	(0, -1, 0)	44 $S_4^2$	4(100)	(-1, 0, 0)	(0, 0, -1)	(0, 1, 0)
21 $C_2^2$	2(101)	(0, 0, -1)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)	45 $a^{2/2}$	2(101)	(0, 0, 1)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)
22 $C_2^2$	4(010)	(0, 0, -1)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)	46 $S_4^2$	4(010)	(0, 0, 1)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)
23 $C_2^2$	2(101)	(0, 0, 1)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)	47 $a^{2/2}$	2(101)	(0, 0, -1)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)
24 $C_2^2$	4(010)	(0, 0, 1)	(0, 1, 0)	(-1, 0, 0)	48 $S_4^2$	4(010)	(0, 0, -1)	(0, -1, 0)	(-1, 0, 0)

## Задача 2

- Рассмотрим СЭ ФП II рода в присутствии электрического поля.
- Что произойдет с восприимчивостью в парафазе при наличии постоянного смещающего поля?
- Определите условия, при которых восприимчивость изменится в 2 раза.

$\Phi = \Phi_0 + 1/2\alpha P^2 + 1/4\beta P^4 - EP$   
 $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$   
 $\alpha P + \beta P^3 = E$

$\chi = \frac{dP_s}{dE} = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c) + 3\beta P_s^2}$

$T > T_c \rightarrow \chi = \frac{1}{\alpha_0(T - T_c)}$

$2\alpha = \alpha + 3\beta P^2$        $P_0^2 = \frac{\alpha}{3\beta}$

$E = \alpha P + \beta P^3 = \frac{4\alpha}{3\sqrt{3}} \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}$

### Задача 3

- Определим коэрцитивное поле следующим образом:
- При  $|E| < E_c$  возможны два значения поляризации различного знака. При  $|E| > E_c$  только одна ветвь устойчива (см. рисунок).
- Для случая идеальной петли в 1-мерной модели ФП II рода определить зависимость  $E(T)$

### Решение

$\Phi = \frac{\alpha}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 - PE$      $\alpha = (T - T_c)/(\epsilon_0 C_{sw})$

$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 - E = 0 \Rightarrow E = \alpha P + \beta P^3$

$\frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 = 0$

$P^2|_{E=E_{c,ideal}} = -\frac{\alpha}{3\beta}$      $E_{c,ideal} \propto \frac{(-\alpha)^{3/2}}{\beta^{1/2}}$

$E_{c,ideal} \propto (T_c - T)^{3/2}$

### Диэлектрический отклик

<p><b>Феноменология</b></p> <p><math>P_i = \chi_{ij} E_j</math></p> <p>Тензор диэлектрической восприимчивости</p> <p><math>\chi_{ij}</math></p> <p>Тензор диэлектрической проницаемости</p> <p><math>\epsilon_0 \epsilon_{ij} = \epsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}</math></p>	<p><b>Микроскопически</b></p> <p><math>\vec{P} = \frac{\sum_i q_i \vec{\alpha}_i}{V}</math></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. ионная</li> <li>2. ориентационная</li> <li>3. электронная</li> <li>4. доменная</li> </ol> <p><math>\chi = \chi_{el} + \chi_{ion} + \chi_{or} + \chi_{dom}</math></p>
---	--

### Диэлектрический отклик

$P_i = \chi_{ij} E_j$

или

$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i$        $D_i = \varepsilon_0 K_{ij} E_j$        $\varepsilon_0 K_{ij} = \varepsilon_0 \delta_{ij} + \chi_{ij}$

В вакууме       $P_i = 0$        $D_i = \varepsilon_0 E_i$        $K_{ij} = \delta_{ij}$

**Внутренняя симметрия** →  $K_{ij} = K_{ji}$

**Диэлектрическая проницаемость это Симметричный тензор 2-го ранга**

### Принцип Ньюмана

$K_{ij'} = a_{ij}(t_1) a_{j'j}(t_1) K_{ij}$   
 $K_{ij'} = a_{ij}(t_2) a_{j'j}(t_2) K_{ij}$   
 $K_{ij'} = a_{ij}(t_3) a_{j'j}(t_3) K_{ij}$   
 .....  
 $K_{ij'} = a_{ij}(t_n) a_{j'j}(t_n) K_{ij}$

$t_1, t_2, t_3, \dots, t_n$       - Элементы симметрии

**I**

**Нет элементов симметрии**

**Нет уравнений Ньюмана**

**Нет ограничений**

$$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ & K_{22} & K_{23} \\ & & K_{33} \end{pmatrix}$$

**6 независимых компонент**

**$\bar{1}$**

**1 элемент симметрии -инверсия**

**1 уравнение Ньюмана**

$$K_{ij'} = a_{ij} a_{j'j} K_{ij}$$

$$a_{ij} = -\delta_{ij}$$

**Никаких ограничений!**

**2**

**Уравнения Ньютона**

$$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{22} & K_{23} \\ K_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & -K_{13} \\ & K_{22} & -K_{23} \\ & & K_{33} \end{pmatrix}$$

**4 независимых компоненты**

$$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & 0 \\ & K_{22} & 0 \\ & & K_{33} \end{pmatrix}$$

**$m\bar{3}m$**

**47 элементов симметрии**

**47 уравнений**

$$K_{ij'} = a_{i'i} a_{j'j} K_{ij}$$

**$m\bar{3}m$**

$$K_{ij} = K\delta_{ij} = \begin{pmatrix} K & 0 & 0 \\ & K & 0 \\ & & K \end{pmatrix}$$

**1 независимая компонента**

**Симметрия свойства**

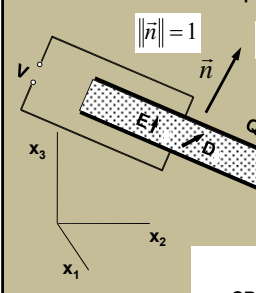
**$\infty\infty m$**

$\begin{pmatrix} K_{11} & K_{12} & K_{13} \\ K_{22} & K_{23} \\ K_{33} \end{pmatrix}$   
 $\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & K_{13} \\ K_{22} & 0 \\ K_{33} \end{pmatrix}$   
 $\begin{pmatrix} K_{11} & 0 & 0 \\ & K_{22} & 0 \\ & & K_{33} \end{pmatrix}$   
 $\begin{pmatrix} K_1 & 0 & 0 \\ & K_1 & 0 \\ & & K_3 \end{pmatrix} \leftarrow \begin{matrix} \infty \infty m \infty 2 \\ \infty / m \infty / nm \end{matrix}$   
 $\begin{pmatrix} K & 0 & 0 \\ & K & 0 \\ & & K \end{pmatrix} \leftarrow \infty\infty \infty m$

### Общепринятый выбор осей

Triclinic		произвольный
Monoclinic		$2, \bar{2} \parallel X_2$
Orthorhombic		Оси параллельны осям 2-го порядка; в $mm2 \parallel X_3$
Trigonal		$3 \parallel X_3$
Tetragonal		$4, \bar{4} \parallel X_3$
Hexagonal		$6, \bar{6} \parallel X_3$
Cubic		Оси параллельны осям куба

### Анизотропия диэлектрической проницаемости



$\|\vec{n}\| = 1$

**Анизотропный диэлектрик**  $K_{ij}$

$$C_{diel} = \frac{Q}{V} = \frac{Sn_i \epsilon_0 K_{ij} n_j E}{LE} = C_0 \times n_i K_{ij} n_j$$

$D_i$

Система координат, связанная с материалом

**Диэлектрический отклик анизотропен**

### Анизотропия диэлектрической проницаемости



$$K'_{11} = a_{11}^2 K_{11} + a_{12}^2 K_{22} + a_{13}^2 K_{33}$$

$$K'_{11} = K_{11} \cos^2 \phi \sin^2 \theta + K_{22} \sin^2 \phi \sin^2 \theta + K_{33} \cos^2 \theta$$


Fig. 9.11 The dielectric constant of  $KH_2PO_4$  plotted as function of direction.

### Визуализация анизотропии диэлектрического отклика

$$K_{ij} X_i X_j = 1$$

**“Поверхность 2-го порядка”**

**В главных осях тензора**



$$K_{eff}(\vec{n}) = n_i K_{ij} n_j$$

$$\rho(\vec{n}) = \frac{1}{\sqrt{K_{eff}(\vec{n})}}$$

### 3 типа диэлектрической анизотропии

<b>Тензор</b>	<b>Эллипсоид</b>	<b>анизотропия</b>
$K^{(1)} = K^{(2)} = K^{(3)}$	сфера	изотропный
$K^{(1)} = K^{(2)} \neq K^{(3)}$	Эллипсоид вращения	одноосный
$K^{(1)} \neq K^{(2)} \neq K^{(3)} \neq K^{(1)}$	Эллипсоид Общего вида	двуосный (общий)

21

### Ионный вклад

Produced polarization

$$P = \frac{eZ \delta R}{V_{cell}}$$

**NaCl**

**PbTiO<sub>3</sub>**

A = Pb  
B = Ti

22

### Ориентационный вклад

**NaNO<sub>2</sub> at 250 °C**

NO<sub>2</sub> groups can independently flip between positions

"up"      "down"

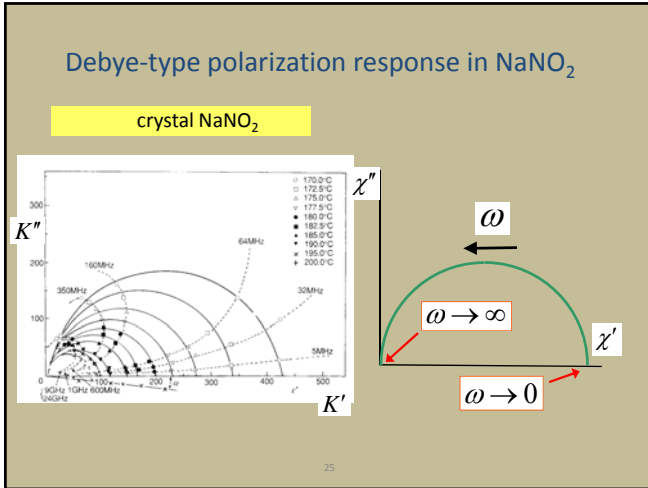
$E = 0$      $N_{up} = N_{down}$

$E \neq 0$      $N_{up} \neq N_{down}$

$$P = \frac{\sum q_i \delta x_i}{V} \neq 0$$

23





### Dispersion of orientational contribution

Debye dielectric relaxation

$$E = \chi^{-1} \left( P + \omega_r^{-1} \frac{\partial P}{\partial t} \right)$$

$$\chi = \frac{P_0^2}{k_B T V_{cell}} \quad \omega_r = \nu e^{-U/k_B T}$$

$\nu \cong 10^{13}$  Hz     $k_B T = 0.026$  eV

$U = 1$  eV     $f_r = 10^{-4}$  Hz  
 $U = 0.6$  eV     $f_r = 10^3$  Hz  
 $U = 0.3$  eV     $f_r = 10^8$  Hz

$$f_r = \frac{\omega_r}{2\pi}$$

$$E = \alpha P + \frac{dP}{dt}$$

Relaxation type of dispersion

### Ionic contribution

Equation of equilibrium

$$eZE = G(R - R_0)$$

Produced polarization

$$W_{p/atom} = W_{bond} + \frac{G}{2}(R - R_0)^2 + \dots$$

$$P = \frac{eZ(R - R_0)}{V_{cell}}$$

$$K - 1 = \frac{dP}{dE} = \frac{e^2 Z^2}{GV_{cell} \epsilon_0}$$

### Ionic contribution – primitive estimate

Primitive estimate of K for NaCl from  $c_{11}$

$$c_{11} \cong \frac{G}{R_0}$$

$$G \cong ac_{11}$$

$$V_{cell} = a^3$$

$$K \cong 1 + \frac{e^2 Z^2}{c_{11} a^4 \epsilon_0}$$

$$K_{NaCl, estimate} = 3.5$$

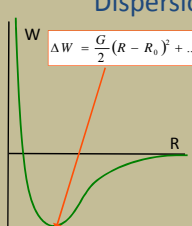
direct measurements

NaCl     $K = 6$

NaCl

$e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  C  
 $\epsilon_0 \cong 10^{-11}$  F/m  
 $a \approx 0.4$  nm  
 $c_{11} \cong 4 \cdot 10^{10}$  J/m<sup>3</sup>  
 $Z = 1$

### Dispersion of ionic contribution



$\Delta W = \frac{G}{2}(R - R_0)^2 + \dots$

**Dynamic equation of motion**

$$eZE = G(R - R_0) + m_{ion} \frac{\partial^2 (R - R_0)}{\partial t^2}$$

$$P = eZ(R - R_0) / V_{cell}$$

**Complex form**  $\tilde{E}e^{-i\omega t}$   $\tilde{P}e^{-i\omega t}$

$$\chi(\omega) = \frac{\tilde{P}}{\tilde{E}} = \frac{\chi(0)}{1 - \omega^2 / \omega_0^2}$$

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{G}{m_{ion}}}$$

$\omega_0 \cong 1.7 \times 10^{13} \text{ s}^{-1} \Rightarrow f_0 = 2.7 \times 10^{12} \text{ Hz}$

**Resonance type of dispersion**

**NaCl**

$G \approx ac_{11} \approx 16 \text{ J/m}^2$

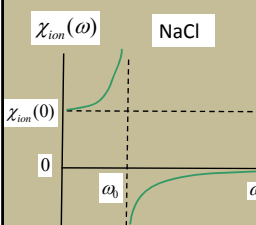
$m_{ion} \approx 30 \times 1.7 \times 10^{-27} \text{ kg}$

### Dispersion of ionic contribution

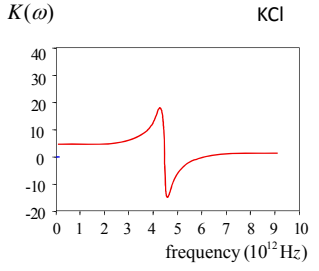
$\chi_{ion}(\omega) = \frac{\chi_{ion}(0)}{1 - \omega^2 / \omega_0^2}$

$\omega_0 = 2.7 \times 10^{12} \text{ Hz}$

**NaCl**



**KCl**



For  $\omega \gg \omega_0$  ions cannot follow the ac field

$\chi_{ion} \rightarrow 0$

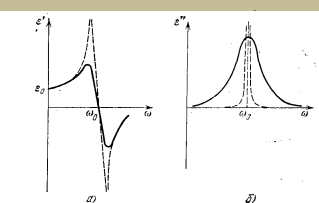
### Учет затухания

- При наличии затухания мы не можем пренебречь потерями. Восприимчивость становится комплексной:

$$\chi = \frac{C}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}$$

$$\chi' = \frac{C(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}$$

$$\chi'' = \frac{C\gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2} \text{ (Лоренциан при } \omega = \pm\omega_0)$$

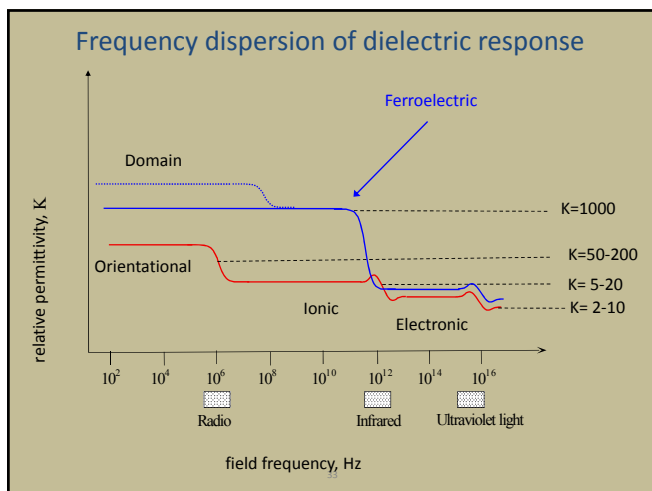


### Формула Лиддана-Сакса-Теллера

- В ионных кристаллах нам необходимо учесть электрическое поле создаваемое оптическими колебаниями. Это поле приводит к расщеплению продольных и поперечных ветвей.

$$\frac{\epsilon(0)}{\epsilon(\infty)} \approx \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2}$$





## Сегнетоэлектрики-релаксоры: Что это?

34

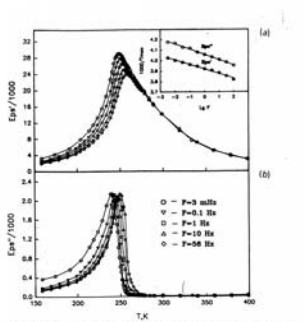
## Сложные перовскиты

- ВТСП
- Колоссальное магнетосопротивление
- Гигантская электрострикция, гигантский пьезоэффект – сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом - релаксоры

## Relaxor materials

- Cubic:
  1.  $\text{PbB}'_{1/3}\text{B}''_{2/3}\text{O}_3$   
 $\text{B}'=\text{Mg, Zn}; \text{B}''=\text{Nb, Ta}$   **$\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN)**
  2.  $\text{PbB}'_{1/2}\text{B}''_{1/2}\text{O}_3$   
 $\text{B}'=\text{In, Sc}; \text{B}''=\text{Nb, Ta}$
  3.  $\text{A}'_{1/2}\text{A}''_{1/2}\text{BO}_3$   
 $\text{Na}'_{1/2}\text{Bi}''_{1/2}\text{TiO}_3$
  4. Lead-Free Relaxors
- Uniaxial  
 $\text{Sr}'_{1-x}\text{Ba}'_x\text{Nb}_2\text{O}_6$
- Polymeric Relaxors

### Диэлектрическая проницаемость



- Значения  $\epsilon > 25000$
- Диэлектрическая дисперсия до mHz
- При низких температурах отсутствие искажений решетки

Figure 1. The temperature dependences of real (a) and imaginary (b) parts of the dielectric permittivity of PMN measured at different frequencies. The inset represents the frequency dependences of  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  maxima.

### Structure of dielectric spectrum in Relaxors

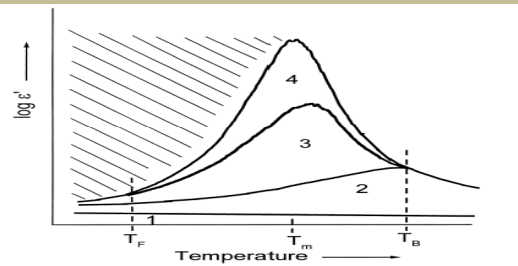


Fig. 5. Structure of the dielectric spectrum of relaxor ferroelectrics. The main dielectric contributions are caused by: 1 — optical polarization mechanism; 2 — phonon polarization mechanism; 3 — fluctuations of the polar cluster boundaries; 4 — polar clusters reversal. The dashed region corresponds to the contribution of infra low frequency processes.

From Bovtun et al. *J. Eur. Cer. Soc.* **21**,1307 (2001)

### Диэлектрическая проницаемость (I)

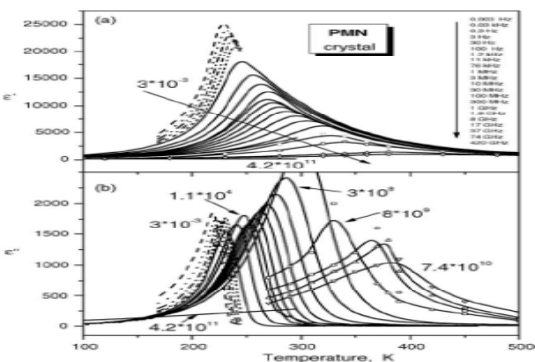
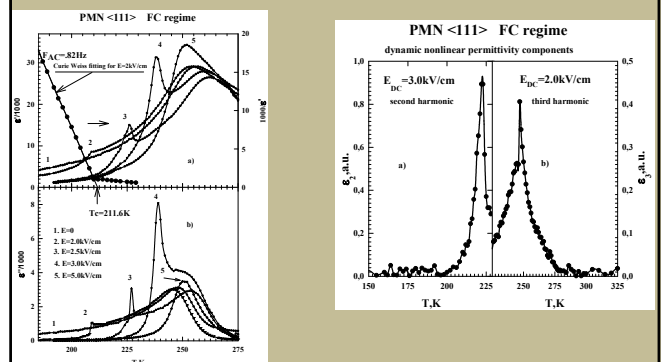
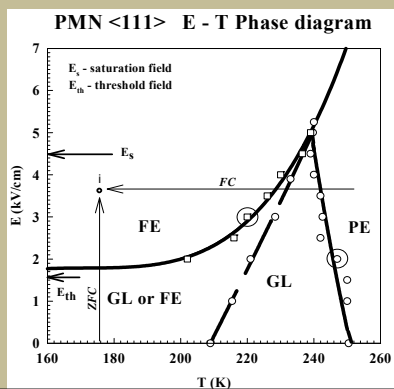


Fig. 1. Temperature dependences of dielectric permittivity  $\epsilon'$  and loss  $\epsilon''$  of PMN single crystal at various frequencies. The numbers near curves denote the frequency in Hz.

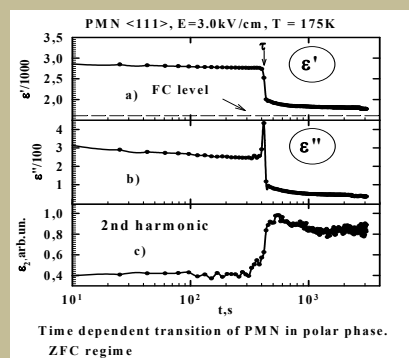
### Влияние сильных электрических полей



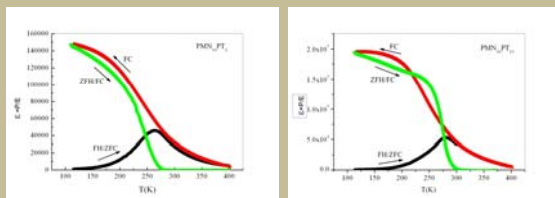
Влияние сильных электрических полей  
(I) – фазовая диаграмма



Долговременная релаксация



Dielectric Response of PMNPT6 & PMNPT10



*E.Yu. Koroleva, Z. Kutnjak unpublished  
(PMNPT6,  $E=100v/cm$ ; PMNPT10  $E=150v/cm$ )*

Влияние Электрического поля на структуру

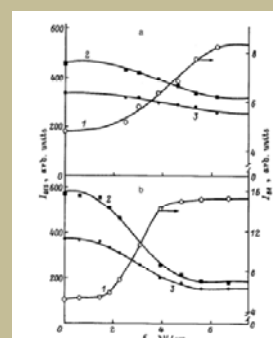


FIG. 3. Intensity of (1) Bragg and (2) diffuse scattering [for  $q=0.025\pi^*$  (1) and  $0.055\pi^*$  (2)] vs. applied field at 360 K (a) and 180 K (b) for the (110) plane.

### Влияние Электрического поля на структуру (I)

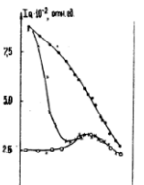


Рис. 8. Температурная зависимость интенсивности диффузного рассеяния нейтронов в PMN:  
 1 - без электрического поля;  
 2 - охлаждение и измерение в поле 6.5кВ/см (ZFC);  
 3 - охлаждение без поля, измерение в поле 6.5кВ/см (ZFC).

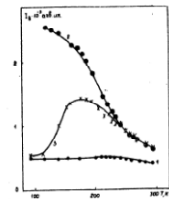
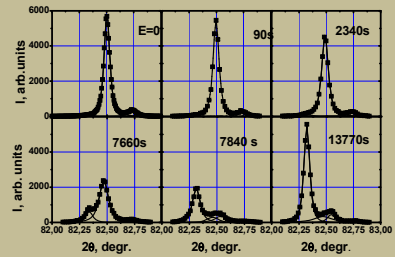


Рис. 9. Температурная зависимость интенсивности отражения (400) в PMN:  
 1 - без электрического поля;  
 2 - охлаждение и измерение в поле 6.5кВ/см (ZFC);  
 3 - охлаждение без поля, измерение в поле 6.5кВ/см (ZFC).

### Релаксация структуры в поле

#### ВРЕМЕННАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ОТРАЖЕНИЯ (222) В PMN В РЕЖИМЕ ( ZFC)



### PMN Structural relaxation

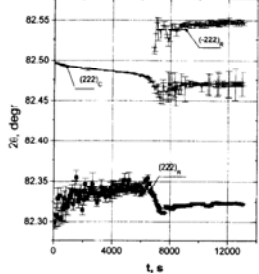


Fig. 2. Time dependence of the positions of different diffraction components: (2 2 2)<sub>C</sub>-(2 2 2) peak of the pseudo-cubic phase, (2 2 2)<sub>R</sub>-(2 2 2) peak of the rhombohedral field induced phase with trigonal axis parallel to the field, (-2 2 2)<sub>D</sub>-(2 2 2) peak of the differently oriented rhombohedral domains.

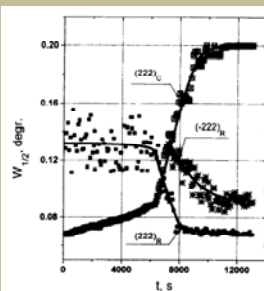


Fig. 4. Time dependencies of the widths of diffraction components.

### Влияние допирования

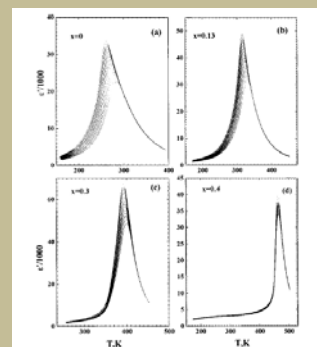


FIG. 1. The dielectric response at different frequencies (20–10<sup>6</sup> Hz) for PMN<sub>(1-x)</sub>PT<sub>x</sub> compositions.

Влияние допирования,  
Морфотропная фазовая граница

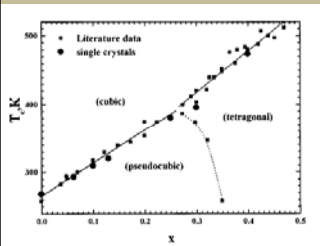
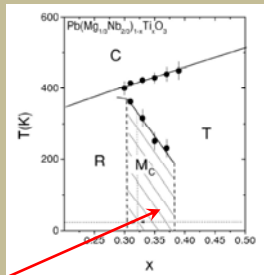
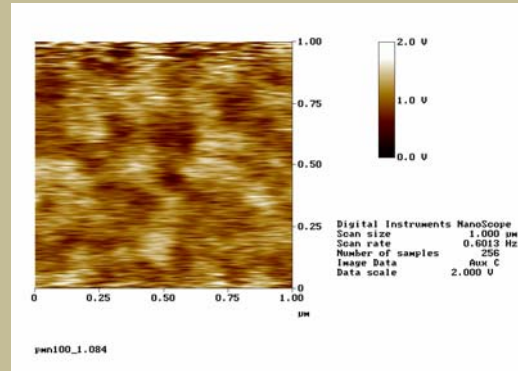


FIG. 3. The  $T-x$  phase diagram for  $(PMN)_{1-x}(PT)_x$  system.

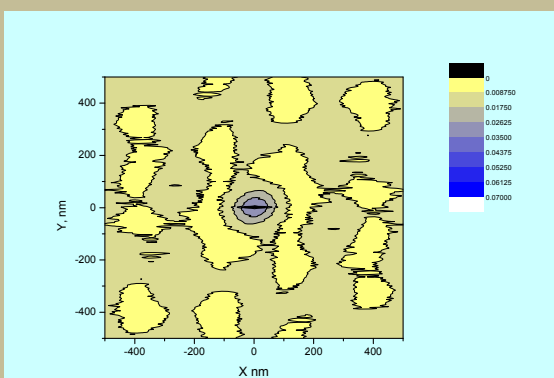


То за что платят деньги

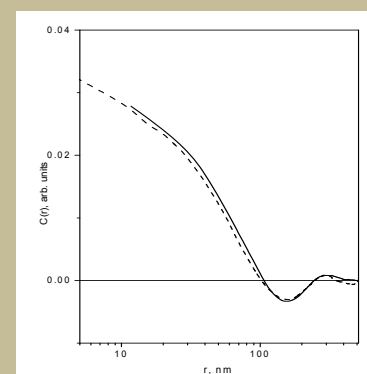
PFM image of PMNPT10

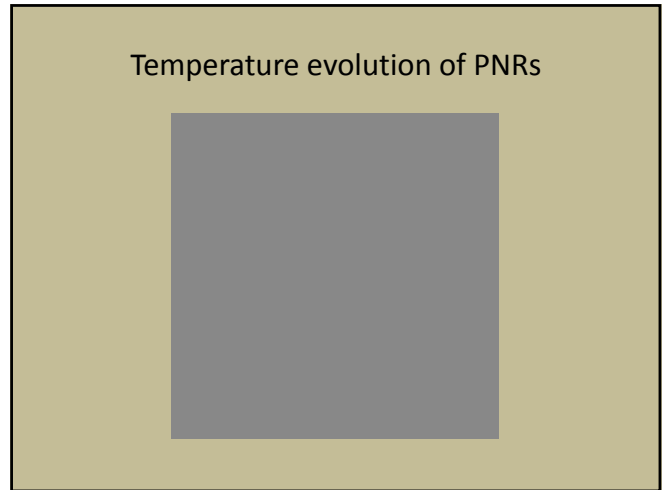
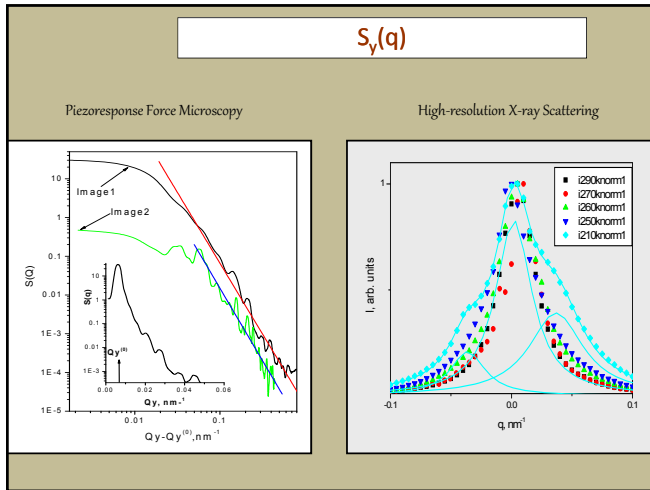


<PP> correlation function



Angular average of <P(0)P(r)>





## Поляризация - Деформация

## Примерный план

- Пьезоэлектричество
  - Симметрия
  - Рн член в разложении свободной энергии
  - Свободная и «зажатая» диэлектрическая проницаемость
  - Домены и их упаковка
- Электрострикция
- Флексоэлектричество

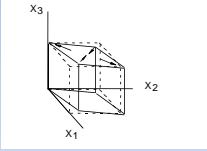
## Немного истории

- 1880 Жюли и Пьер Кюри - открытие
- 1921 – разработка первого кварцевого стабилизатора частоты на основе пьезорезонанса
- Конец 30-х 100% радиочастотных излучателей используют «кварцы»
- Перовскиты – PZT – актюаторы, ультразвук...

Category	Innovation field	Materials and shaping	Main application	Actuators	Sensors
Frequency control and signal processing	Frequency control standards	Quartz single crystal plates	Precise frequency control	Printers	Air ultrasound
	Mechanical frequency filters	Ceramic plates of specifically tailored PZT	Inexpensive frequency control and filtering	Motors and transformers	Printers
	Surface acoustic wave (SAW) devices	LiNbO <sub>3</sub> , LiTaO <sub>3</sub> Quartz single crystal substrates	Passive signal processing for wireless communication, identification, sensing, etc.	Bimorph actuators	Printers
Bulk acoustic wave (BAW) devices	Bulk acoustic wave (BAW) devices	Ceramic plates of hard PZT, AlN, ZnO thin films	High frequency control and filtering	Multilayer actuators	Air ultrasound
	Buzzer	Ceramic tapes of soft PZT	Sonic alerts	Injection systems	Printers
Sound and ultrasound (US)	Microphones and speakers	Ceramic tapes of soft PZT	Telephone, blood pressure	Acceleration sensors	Printers
	Ultrasonic (US) imaging	PZT or of PZT single crystals PZT thin films	Medical diagnostics	Pressure and shock-wave sensors	Air ultrasound
Hydrophonicity	Hydrophonicity	Hard PZT of various shapes soft PZT composites	Sources and detectors for sound location	Flow sensors	Air ultrasound
	High power transducers and shock wave	Ceramic discs of hard PZT	Machining, US cleaning, lithotripsy	Mass sensitive sensors	Air ultrasound
				Ignition	Air ultrasound
				Adaptives	Air ultrasound
				Adaptive devices	Air ultrasound

### Electromechanical response

Strained crystal



strain → displacements of the charges of the material

Question: "Do these displacements lead to the appearance of polarization?"

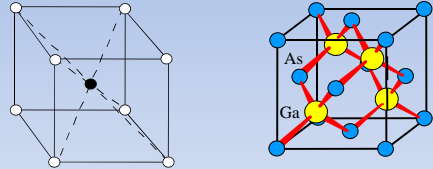
$$\vec{P} = \frac{\sum_i q_i \vec{\alpha}_i}{V}$$

"Is this sum not zero?"

5

### Electromechanical response

The answer depends on the structure of the material



$$\vec{P} = \frac{\sum_i q_i \vec{\alpha}_i}{V} = 0$$

$$\vec{P} = \frac{\sum_i q_i \vec{\alpha}_i}{V} \neq 0$$

6

### Piezoelectric response

$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$  or  $D_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$  at  $E_i = 0$

Piezoelectric tensor  
3<sup>rd</sup> rank, symmetric with respect to the last two suffixes

$$d_{ijk} = d_{ikj}$$

Neumann equations

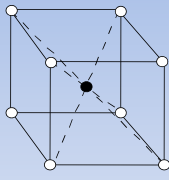
$$d_{i'j'k'} = a_{i'i}(t_1) a_{j'j}(t_1) a_{k'k}(t_1) d_{ijk}$$

$$d_{i'j'k'} = a_{i'i}(t_2) a_{j'j}(t_2) a_{k'k}(t_2) d_{ijk}$$

and so on

7

### Piezoelectric response – Neumann principle



$$d_{i'j'k'} = a_{i'i}(t_1) a_{j'j}(t_1) a_{k'k}(t_1) d_{ijk}$$

$t_1$  - inversion

$$a_{ij}(t_1) = -\delta_{ij}$$

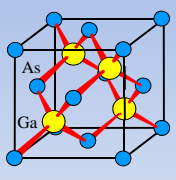
$$d_{i'j'k'} = -\delta_{i'i} \delta_{j'j} \delta_{k'k} d_{ijk} = -d_{i'j'k'} = 0$$

No piezoelectric effect!

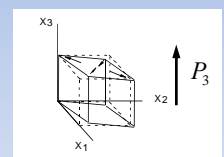
8



Piezoelectric response  
– Neumann principle



$d_{312}$       $\sigma_{12} \Rightarrow P_3$

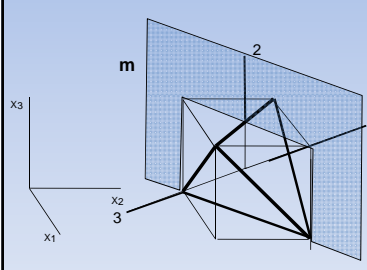


$\bar{4}3m$

9

Piezoelectric response  
– Neumann principle

$\bar{4}3m$  symmetry of tetrahedron



Generating elements of symmetry to test the component  $d_{312}$

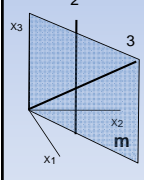
$3_{xyz}, 2_z, m_{xy}$

10

Piezoelectric response  
– Neumann principle

$\bar{4}3m$

Generating elements



	<b>2</b>	<b>3</b>	
$q'_3 = q_3$	$3 \rightarrow 3$	$q'_3 = q_1$	$1 \rightarrow 3$
$q'_2 = -q_2$	$2 \rightarrow -2$	$q'_2 = q_3$	$3 \rightarrow 2$
$q'_1 = -q_1$	$1 \rightarrow -1$	$q'_1 = q_2$	$2 \rightarrow 1$

**m**

$q'_3 = q_3$	$3 \rightarrow 3$
$q'_2 = q_1$	$1 \rightarrow 2$
$q'_1 = q_2$	$2 \rightarrow 1$

11

Piezoelectric response  
– Neumann principle

$\bar{4}3m$

Test for  $d_{312}$

<b>2</b>		<b>m</b>
$3 \rightarrow 3$		$3 \rightarrow 3$
$2 \rightarrow -2$	$d_{312} \rightarrow d_{312}$	$1 \rightarrow 2$
$1 \rightarrow -1$		$2 \rightarrow 1$
		$d_{312} \rightarrow d_{321}$

Works since  $d_{ijk} = d_{ikj}$

12

**$\bar{4}3m$**  Piezoelectric response – Neumann principle

Test  $d_{312}$

**3**  $3 \rightarrow 2$   
 $1 \rightarrow 3$   
 $2 \rightarrow 1$

$d_{312} \rightarrow d_{231}$

**3**  $3 \rightarrow 2$   
 $1 \rightarrow 3$   
 $2 \rightarrow 1$

$d_{231} \rightarrow d_{123}$

**3**  $3 \rightarrow 2$   
 $1 \rightarrow 3$   
 $2 \rightarrow 1$

$d_{123} \rightarrow d_{321} = d_{312}$

**Works for**  
 $d_{312} = d_{231} = d_{123}$

13

**$\infty\infty m$   $\infty / mm$**  Symmetry restrictions on piezoelectric effect

1. Forbidden for centrosymmetric structures since inversion  $d_{ijk} \rightarrow -d_{ijk}$

2. Allowed for non-centrosymmetric structures except for **432** and  **$\infty\infty$**

14

Matrix description

$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk}$

**Stress tensor**  $\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$

**Polarization**  $\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix}$

$\begin{pmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix}$

Matrix description

$\begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & d_{13} & d_{14} & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & d_{23} & d_{24} & d_{25} & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & d_{34} & d_{35} & d_{36} \end{pmatrix}$

$= \begin{pmatrix} d_{111} & d_{122} & d_{133} & 2d_{123} & 2d_{113} & 2d_{112} \\ d_{211} & d_{222} & d_{233} & 2d_{223} & 2d_{213} & 2d_{212} \\ d_{311} & d_{322} & d_{333} & 2d_{323} & 2d_{313} & 2d_{312} \end{pmatrix}$

16

### d tensor for all symmetries

centrosymmetric, 432, and  $\infty\infty$   $d_{ijk} = 0$

- zero component, • non-zero component,  $\bullet \rightarrow$  components numerically equal
- a component equal to minus 2 times the heavy dot component to which it is joined
- $\bullet \leftarrow$  components numerically equal, but opposite in sign

### Example- Quartz

**SiO<sub>2</sub>**    **32**    **non-centrosymmetric, non-polar**

18

### Example- Quartz

**Piezocoefficients (piezomodulae)**

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_6$
$P_1$	$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	0	0
$P_2$	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
$P_3$	0	0	0	0	0	0

Linked by reflection by the plane normal to  $X_1$

$\begin{pmatrix} 2.3 & -2.3 & 0 & 0.67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -0.67 & 4.6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} -2.3 & 2.3 & 0 & -0.67 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0.67 & -4.6 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{bmatrix} pC \\ N \end{bmatrix}$
---	--	---

19

### Example- Quartz

**How strong is the effect?**

$$P_1 = d_{11}\sigma_1$$

$$P_1 = \epsilon_0(K_{11} - 1)E_1$$

$$d_{11} = 2.3 \times 10^{-12} \text{ C/N}$$

$$K_{11} = 4.5$$

$\sigma_1 = 2 \text{ kg/cm}^2$   
equivalent to

$$E_1 = d_{11}\sigma_1 / \epsilon_0(K_{11} - 1) \approx 150 \text{ V/cm}$$

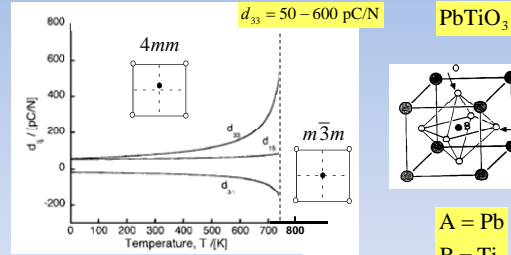
20

## Пьезокерамика

- Пьезокерамика, заполяризованная в направлении Z. Группа  $\infty m$ . 5 пьезокоэффициентов, 3 независимых

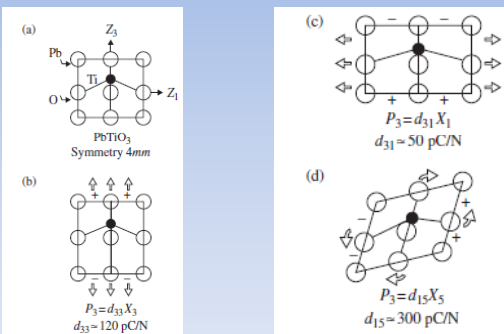
$$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

## Example- perovskites



22

## PZT вблизи морфотропной фазовой границы



## Пьезокерамика II

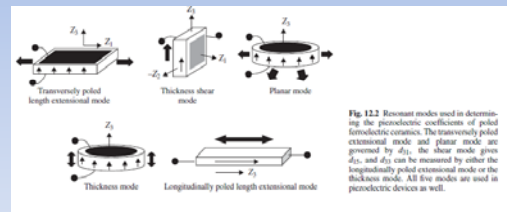
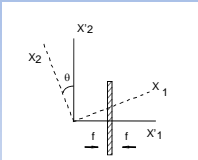


Fig. 12.2 Resonant modes used in determining the piezoelectric coefficients of poled ferroelectric ceramics. The transversely poled extensional mode and planar mode are governed by  $d_{31}$ , the shear mode gives  $d_{15}$ , and  $d_{33}$  can be measured by either the longitudinally poled extensional mode or the thickness mode. All five modes are used in piezoelectric devices as well.

### Anisotropy of piezoelectric effect



Effective "longitudinal" piezoelectric coefficient

$$P'_1 = d'_{111} \sigma'_{11}$$

$$P'_1 = P_1 \cos \theta - P_2 \sin \theta$$

$d'_{111}$

$$p'_1 (q'_1)^2 = (p_1 \cos \theta - p_2 \sin \theta)(q_1^2 \cos^2 \theta + q_2^2 \sin^2 \theta - 2q_1 q_2 \cos \theta \sin \theta)$$

25

### Anisotropy of piezoelectric effect

$$p'_1 (q'_1)^2 = p_1 q_1^2 \cos^3 \theta + p_1 q_2^2 \cos \theta \sin^2 \theta$$

$$-2p_1 q_1 q_2 \cos^2 \theta \sin \theta - p_2 q_1^2 \cos^2 \theta \sin \theta$$

$$-p_2 q_2^2 \sin^3 \theta + 2p_2 q_1 q_2 \sin^2 \theta \cos \theta$$

$$d'_{111} = d_{111} \cos^3 \theta + d_{122} \cos \theta \sin^2 \theta$$

~~$$-2d_{112} \cos^2 \theta \sin \theta - d_{211} \cos^2 \theta \sin \theta$$~~

~~$$-d_{222} \sin^3 \theta + 2d_{212} \sin^2 \theta \cos \theta$$~~

$$d_{111} = -d_{122} = -d_{212} = d_{11}$$

	$\sigma_1$	$\sigma_2$	$\sigma_3$	$\sigma_4$	$\sigma_5$	$\sigma_6$
$P_1$	$d_{11}$	$-d_{11}$	0	$d_{14}$	0	0
$P_2$	0	0	0	0	$-d_{14}$	$-2d_{11}$
$P_3$	0	0	0	0	0	0

$$d'_{111} = d_{11}(\cos^3 \theta - 3 \cos \theta \sin^2 \theta) = d_{11} \cos 3\theta$$

$$d_{112} = d_{211} = d_{222} = 0$$

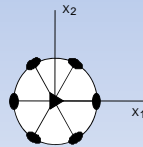
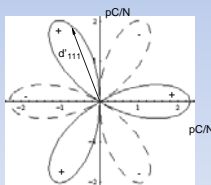
26

### Anisotropy of piezoelectric effect

Quartz

$$d_{11} = 2.3 \text{ pC/N}$$

$$d'_{11} = d_{11} \cos 3\theta$$



27

### Свободные и зажатые условия

- 1)  $E = 0$ , пьезоэлектрик электрически свободен, т.е. вся его поверхность эквипотенциальна. Именно это условие выполняется для поперечной оптической моды ТО. Точно так же при динамических исследованиях пьезоэлементов кристалл или текстура являются электрически свободными, например, для акустических волн с поперечной пьезоактивностью. При статических исследованиях реализовать условие  $E = 0$  можно полной металлизацией исследуемого пьезоэлектрика. На практике это условие можно осуществить «закорачиванием» электродов, нанесенных на пьезоэлектрик.
- 2)  $D = 0$ , пьезоэлектрик электрически «зжат». При статических исследованиях для реализации этого случая важно, чтобы электропроводность пьезоэлектрика была крайне мала: тогда пьезоэлектрическая поляризация  $P$  компенсируется индуцированным механически электрическим полем:  $\epsilon_p E = -P$ . В электрически разомкнутом кристалле  $D = \epsilon_p E + P = 0$ . При динамическом макроскопическом возбуждении пьезоэффекта условие  $D = 0$  выполняется, например, для акустических волн с продольной поляризацией пьезоактивности.

### Свободные и зажатые условия

- $X = 0$ , механически свободное состояние пьезоэлектрика, при котором все компоненты тензора напряжений равны нулю. При статических исследованиях это условие реализуется обеспечением полной свободы для деформации исследуемого пьезоэлектрика (который, например, может быть подвешен на гибких подвесках либо помещен на мягкий поролон, не препятствующий деформациям). В динамике условие  $X = 0$  осуществляется с такими же предосторожностями, а кроме того пьезоэлектрик исследуется на частотах ниже частоты пьезорезонанса. Весьма близки к выполнению условия механически свободного кристалла исследование низкочастотных продольных колебаний брусков или цилиндров.
- $x = 0$ , пьезоэлектрик механически «зжат». Теоретически для выполнения этого условия в статике пьезоэлектрик должен быть окружен «бесконечно жесткой» оболочкой и «жестко приклеен» к ней. Такие исследования или невозможны, или нецелесообразны. На практике механическое зажатие реализуется динамически при высокочастотных исследованиях, когда измерения производятся при частоте, намного превышающей частоту электромеханических резонансов кристалла.

### Электрострикция

- Взаимодействие деформации с квадратом поляризации (квадратом электрического поля).
- Разрешена для любой симметрии кристалла.

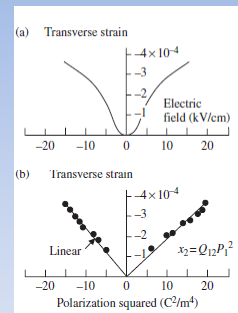
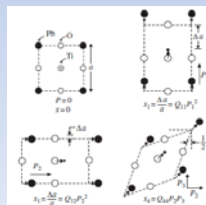
### Электрострикция

$$x_{ij} = d_{ijk} E_k + M_{ijkl} E_k E_l$$

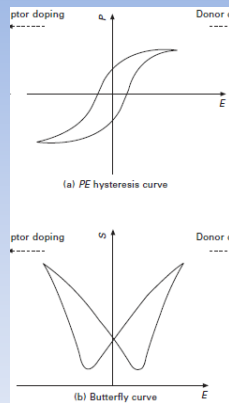
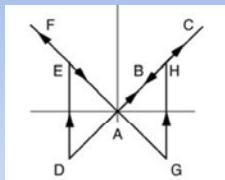
$$x_{ij} = Q_{ijkl} P_k P_l$$

В кубических кристаллах

$$\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \\ x_4 \\ x_5 \\ x_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{12} & Q_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P_1^2 \\ P_2^2 \\ P_3^2 \\ P_1 P_2 \\ P_1 P_3 \\ P_2 P_3 \end{pmatrix}$$



### Пьезоэлектрические петли гистерезиса



### ФП в одноосном сегнетоэлектрике без пьезоэффекта в парафазе

$$G = \frac{A}{2} P^2 + \frac{\beta}{4} P^4 - PE_y - g_1 \sigma_{xx} - r_1 P^2 \sigma_{xx} - \bar{g} P E_x \sigma_{yy}$$

Для свободного кристалла:

$$AP + \beta P^3 = E_y$$

$$u_{xx} = -\frac{\partial G}{\partial \sigma_{xx}} = r_1 P^2$$

$$P_y = E_y / A$$

В парафазе:

$$u_{xx} = \frac{r_1}{A^2} E_y^2$$

### ФП в одноосном сегнетоэлектрике без пьезоэффекта в парафазе

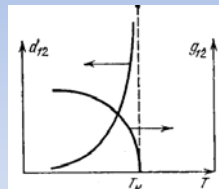
Ф НТ фазе:

$$\Delta P = -E_y / (2A)$$

$$\Delta u_{xx} = u_{xx} - u_{xx}^0; u_{xx}^0 = r_1 P^2$$

$$\Delta u_{xx} = -r_1 P_s \frac{E}{A} + \frac{r_1}{4A^2} E_y^2$$

$$u_{xy} = g_{12} P E_x$$



### Кубический перовскит

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} \alpha_0 (T - T_0) (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_{11}}{4} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \frac{\beta_{12}}{2} (P_x^2 P_y^2 + P_y^2 P_z^2 + P_x^2 P_z^2) + \frac{\gamma_{11}}{6} (P_x^6 + P_y^6 + P_z^6) + \gamma_{112} [P_x^4 (P_y^2 + P_z^2) + P_y^4 (P_x^2 + P_z^2) + P_z^4 (P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_{123} P_x^2 P_y^2 P_z^2 - \frac{1}{2} \delta_{11} (\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \sigma_3^2) - \delta_{12} (\sigma_1 \sigma_2 + \sigma_1 \sigma_3 + \sigma_2 \sigma_3) \quad (2.3.34) - \frac{1}{2} \delta_{44} (\sigma_4^2 + \sigma_5^2 + \sigma_6^2) - Q_{11} (\sigma_1 P_x^2 + \sigma_2 P_y^2 + \sigma_3 P_z^2) - Q_{12} [\sigma_1 (P_y^2 + P_z^2) + \sigma_2 (P_x^2 + P_z^2) + \sigma_3 (P_x^2 + P_y^2)] - 2Q_{44} [\sigma_4 P_y P_z + \sigma_5 P_x P_z + \sigma_6 P_x P_y]$$

cubic phase:  $P_x = P_y = P_z = 0$ ,  
 tetragonal phase:  $P_x = P_y = 0, |P_z| = P_S$  and possible permutations of  $P_x, P_y$ , and  $P_z$ ,  
 orthorhombic phase:  $P_z = 0, |P_x| = |P_y| = P_S/\sqrt{2}$  and possible permutations of  $P_x, P_y$ , and  $P_z$ ,  
 rhombohedral phase:  $|P_x| = |P_y| = |P_z| = P_S/\sqrt{3}$ .

### Тетрагональная фаза

- Несмотря на то, что в парафазе пьезоэлектричество отсутствует в сегнетофазе кристалл оказывается сегнетоэластиком и разбивается на упругие **домены**

$$\begin{pmatrix} Q_{11} & & \\ & Q_{12} & \\ & & Q_{12} \end{pmatrix} P_S^2, \begin{pmatrix} Q_{12} & & \\ & Q_{11} & \\ & & Q_{12} \end{pmatrix} P_S^2, \begin{pmatrix} Q_{12} & & \\ & Q_{12} & \\ & & Q_{11} \end{pmatrix} P_S^2$$

### Индукцированный пьезоэффект

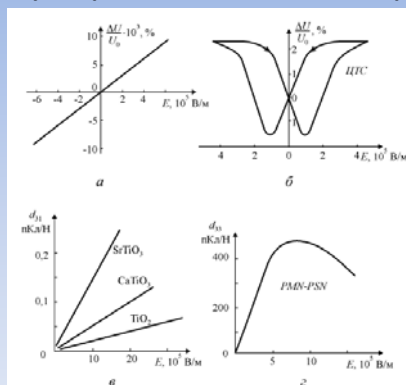
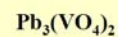


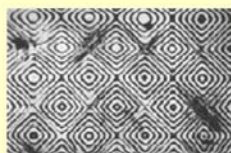
Рис. 7.10. Электроупругий пьезоэлектрический эффект. а) кристалл изобита згита, приложенный в направлении осей хххххх. б) кристалл изобита згита, приложенный в направлении осей хххххх. в) кристалл изобита згита, приложенный в направлении осей хххххх. г) кристалл изобита згита, приложенный в направлении осей хххххх.

### Доменные структуры в сегнетоэлектриках: базисные концепции и реальные системы

А.К. Таганцев



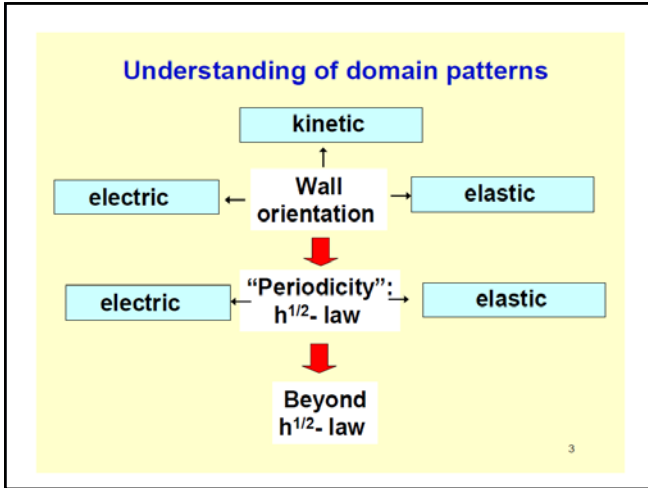
“Forsbergh pattern”



Forsbergh (1949)  
Nakamura *et al* (1979)  
Kirpichnikova *et al* (1995)

Monolikas & Amelincks (1980)





### Wall orientation: elasticity

$m\bar{3}m \Rightarrow 4mm$

**a-domains**

**c-domains**

**PbTiO<sub>3</sub> Vlooswijk (2008)**

**BaTiO<sub>3</sub> Hatano et al (1973)**

5

### Mechanical compatibility

$\hat{u}^{(a)}$   $\hat{u}^{(c)}$   $\vec{X}$

Fousek & Janovec (1969)

$$\vec{X}(\hat{u}^{(c)} - \hat{u}^{(a)})\vec{X} = 0$$

$m\bar{3}m \Rightarrow 4mm$       90°-domain walls are flat and parallel to {110}

6

### Mechanical compatibility

**Pair (1,2)**  $\vec{X}(\hat{u}^{(1)} - \hat{u}^{(2)})\vec{X} = 0$

(i) Any orientation

(ii) Two possible orientations  $90^\circ$

Orientations of permissible walls are not necessarily crystallographically favorable

(iii) No permissible walls

7

## Совместимость подробнее

### 1. Полная совместимость:

- Стыковка двух доменов

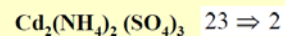
$$\Delta_{ij} = u_{ij}(A) - u_{ij}(B)$$

### 2. Совместимость в среднем.

- Стыковка многих доменов

$$\Delta_{ij} = \sum_{\alpha=1}^l u_{ij}^{\alpha}(A) - \sum_{\beta=1}^m u_{ij}^{\beta}(B)$$

## Mechanical compatibility: R-cases



No permissible  
walls at all

180° walls → permissible

90° walls → forbidden

23 ⇒ 222

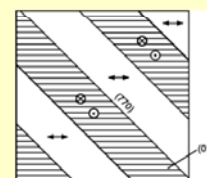
$m\bar{3} \Rightarrow mmm$

$m\bar{3} \Rightarrow mm2$

$\bar{3} \Rightarrow 1$

$3 \Rightarrow 1$

$\bar{3} \Rightarrow \bar{1}$



Glagorova  
& Fousek  
(1972)

Matching on average

10

## Кубическая в Тетрагональную

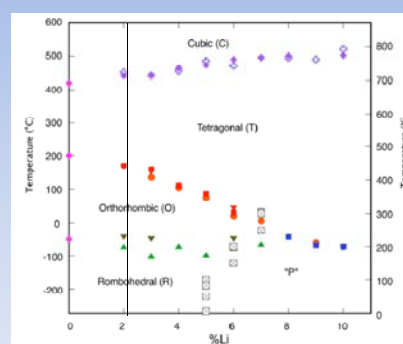
$$\varepsilon_S^{(1)} = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_c \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_S^{(2)} = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_c & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{bmatrix}, \quad \varepsilon_S^{(3)} = \begin{bmatrix} \varepsilon_c & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_a \end{bmatrix},$$

$$\varepsilon_c = (c - a_0)/a_0 > 0 \text{ and } \varepsilon_a = (a - a_0)/a_0 < 0$$

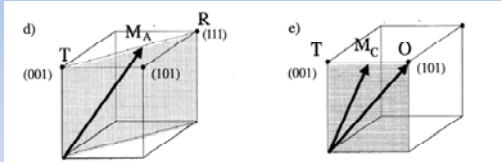
$$\bar{\varepsilon}_{Sij} = (1 - \alpha)\varepsilon_{Sij}^{(1)} + \alpha\varepsilon_{Sij}^{(2)} \quad \alpha = \varepsilon_c / (\varepsilon_c - \varepsilon_a)$$

$$\bar{\varepsilon}_S = \begin{bmatrix} \varepsilon_a & 0 & 0 \\ 0 & \varepsilon_a + \varepsilon_c & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

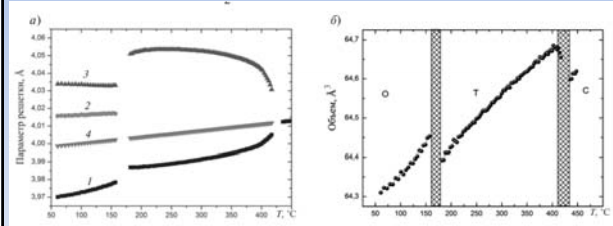
## KNN(Li) phase diagram



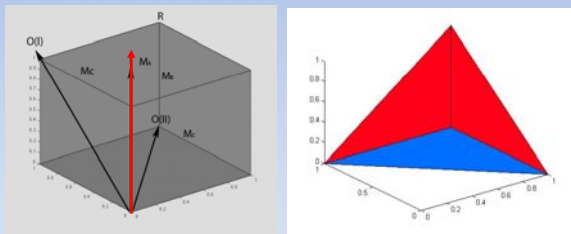
Typical polarisation rotation in Perovskites



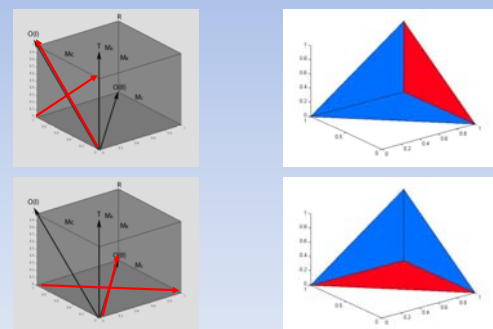
KNNL Temperature evolution of lattice parameters and cell volume



Schematic picture of DS in tetragonal phase



Schematic picture of DS in orthorhombic phase



### Стыковка доменов Т-О<sup>II</sup>

$$u_1^O = \begin{pmatrix} u_{11} & u_{12} & 0 \\ u_{12} & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{pmatrix} \quad u_2^O = \begin{pmatrix} u_{11} & -u_{12} & 0 \\ -u_{12} & u_{11} & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} \end{pmatrix}$$

$$u_1^T = \begin{pmatrix} u_1 & 0 & 0 \\ 0 & u_1 & 0 \\ 0 & 0 & u_3 \end{pmatrix}$$

$$\Delta = \begin{pmatrix} u_{11} - u_1 & (2a - 1)u_{12} & 0 \\ (2a - 1)u_{12} & u_{11} - u_1 & 0 \\ 0 & 0 & u_{33} - u_3 \end{pmatrix}$$

## Флексоэлектричество в кристаллах

1

## Простые задачи

- Покажите, что в полярных материалах гидростатическое давление индуцирует пьезоэлектричество, т.е. изменение гидростатического давления приводит к изменению поляризации

$$P_i = d_{ijk} \sigma_{jk} \quad \sigma_{jk} = -p \delta_{jk}$$

$$P_i = -p d_{ijk} \delta_{jk} = b_i p$$

В полярном материале есть одно направление, неизменное под действием всех операций симметрии, именно в этом направлении - поляризация

Т.тело

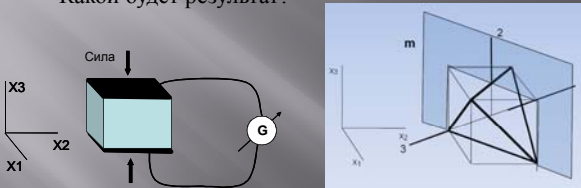
$$\sigma_{ij} = -p \delta_{ij}$$

Жидкость

2

## Простые задачи 2

- Арсенид галлия (группа  $\bar{4}3m$ ) тестируется на пьезоэлектричество в приведенной конфигурации. Какой будет результат?



$$\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_4 = \sigma_5 = \sigma_6 = 0$$

$$\sigma_3 \neq 0 \quad d_{33} = d_{333} = 0$$

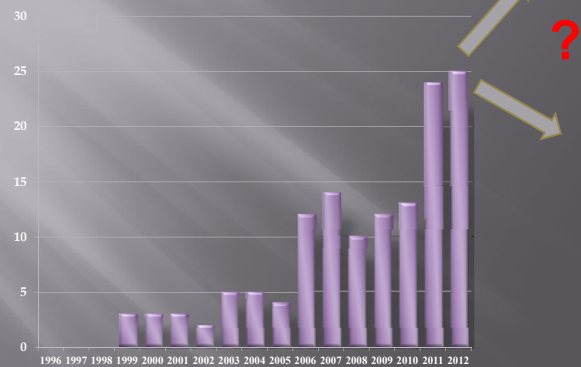
$$D_3 = d_{33} \sigma_3$$

$3_{xyz}, 2_z, m_{xy}$

В группе  $\bar{4}3m$  единственные ненулевые члены  $d_{312} = d_{231} = d_{123}$

3

## Flexoelectric/NOT: liquid, lipid



4

### Elementary vision (statics)

#### Piezoelectricity

$$P = e\varepsilon$$

#### Flexoelectricity

$$P = \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

5

### Elementary vision (dynamics)

$$\varepsilon = a \cos(kx - \omega t)$$

#### Piezoelectricity

$$P = ea \cos(kx - \omega t)$$

#### Flexoelectricity

$$P = -\mu ak \sin(kx - \omega t)$$

6

### Elementary vision (theory)

$$P_i(\vec{x}) = \int h_{ijk}(\vec{x} - \vec{x}') \varepsilon_{jk}(\vec{x}') d^3 x' =$$

$$e_{ijk} \varepsilon_{jk} + \mu_{klij} \frac{\partial \varepsilon_{kl}}{\partial x_j} + \dots$$

#### Piezoelectricity

$$e_{ijk} = \int h_{ijk}(\vec{x}) d^3 x$$

#### Flexoelectricity

$$\mu_{jkil} = \int h_{ijk}(\vec{x}) x_l d^3 x$$

E. V. Bursian, N.N. Trunov, *Sov. Phys. Solid State*, 16, 760 (1974)

7

### Простейший взгляд

$$\mu = \begin{pmatrix} \mu_{1111} & \mu_{1122} & \mu_{1222} & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{1122} & \mu_{1111} & \mu_{1222} & 0 & 0 & 0 \\ \mu_{1122} & \mu_{1222} & \mu_{1111} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mu_{1232} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_{2121} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \mu_{1232} \end{pmatrix}$$

Figure 1. The flexoelectric effect: an electric polarization is induced by a non-zero strain gradient. a) When a slab of material with thickness  $l$  is bent, a non-zero strain gradient results due to compressive (red arrows) and tensile (blue) strains, leading to a flexoelectric-induced polarization  $P$ . b) For an ionic crystal, a non-zero dipole moment results from a misalignment of the centers of gravities of the positive and negative ions. The arrows indicate the direction of the gradient-induced polarization. Panel b is reproduced with permission<sup>100</sup> Copyright 2006, American Physical Society.

8

Why is it of interest?

**Physics**

Soft-mode-acoustic-phonon coupling.  
Mechanism for formation  
of incommensurate phase

J. D. Axe, J. Harada, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* . 1, 1227 (1970)

9

Why is it of interest?

**Physics**

Piezoelectricity      Flexoelectricity

**Bulk**      **Bulk static**      **Surface**

**Bulk dynamic**

A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* 34, 5883 (1986)

10

Why is it of interest?

**Physics**

Piezoelectricity      Flexoelectricity

**Bulk**      **Bulk static**      **Surface**

**Bulk dynamic**

A. K. Tagantsev, *Phys. Rev. B* 34, 5883 (1986)

11

Why is it of interest?

**Ferroelectric thin films**

Bending-induced ferroelectric switching

as-grown

(a) (b)

(d) (e) (f) (g) (h)

PZT  $2\mu$

Amp.

Phase

A. Gruverman, B. J. Rodriguez, A. I. Kingon, R. J. Nemanich, A. K. Tagantsev, J. S. Cross, and M. Tsukada, *Appl. Phys. Lett.* 83, 728 (2003)

12

Why is it of interest?  
**Ferroelectric thin films**  
**BaTiO<sub>3</sub> Mechanical switching**

Fig. 2. (A) Sketch of the strain gradient and associated ferroelectric field (arrow) induced by the AFM tip pushing on the surface of the  $\text{BaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$  heterostructure. (B) Calculation of the ferroelectric voltage in the film region under the tip, assuming a compressive uniaxial stress of 3.2 GPa, equivalent to 3  $\mu\text{N}$  of force over a circular area of 10 nm in radius. The field is perpendicular to the voltage gradient and reaches a strength of  $\sim 2$  MV/cm near the surface. (C) Free-energy calculations for the spatially clamped  $\text{BaTiO}_3$  film without any tip pressure (blue curve), with homogeneous compressive stress of 3.2 GPa (red curve), and with the calculated ferroelectricity from the tip-induced strain gradient (green curve). Ferroelectricity tilts the double wells, forcing polarization switching toward the stable downward state.

H. Lu, C.-W. Bark, D. Esque de los Ojos, J. Alcalá, C. B. Eom, G. Catalan, and A. Gruverman, *Science*, 336(6077):59 (2012).

Why is it of interest?  
**Ferroelectric thin films**

Polarization rotation

G. Catalan, A. Lubk, A. H. G. Vlooswijk, E. Snoeck, C. Magen, A. Janssens, G. Rispens, G. Rijnders, D. H. A. Blank, and B. Noheda. *Nature Materials*, 10:963967 (2011).

Why is it of interest?  
**Nano science**

Small scales  $\rightarrow$  Large strain gradients

$P = e\epsilon$  and  $P = \mu \frac{\partial \epsilon}{\partial x}$  can compete

Why is it of interest?  
**New materials**

“Piezoelectric” element made of non-piezoelectric

Non-piezoelectric with high dielectric constant

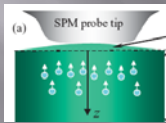
J. Y. Fu, W. Zhu, N. Li, N. B. Smith, and L. E. Cross, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007)



Why is it of interest?

### Non-ferroelectrics

Electromechanics of moderate ionic/electronic non-piezoelectric conductors



Essentially controlled by converse flexoelectric effect

A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. K. Tagantsev, S. L. Bravina, Long-Qing Chen, and S. V. Kalinin, *Physical Review B*, 83, 195313 (2011).

17

### Outline

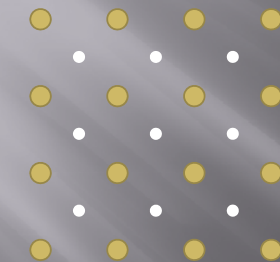
- “Static-dynamic” difference
- Bulk static contribution
  - Landau theory and experiment
  - Converse effect problem
- Surface contribution
- Modern developments and open questions

18

“Static-dynamic” difference

19

Centrosymmetric crystal



$$\delta R_i = \varepsilon_{ij} R_j$$

External strain

External strain fully describes atomic displacements

20

Piezoelectric crystal

$\Delta \propto \varepsilon_{ij}$

$\delta R_{i,\alpha} = \varepsilon_{ij} R_j + \Delta_{i,\alpha}$

"External" strain Internal strain

21

Piezoelectricity

Internal strain

$\delta R_{i,\alpha} = \varepsilon_{ij} R_j + \Delta_{i,\alpha}$

$\delta P_i = \frac{1}{v} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \Delta_{i,\alpha}$   $\Delta \propto \varepsilon_{ij}$

22

Strain gradient

Centro-symmetric crystal

$\Delta \propto \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k}$

$\delta R_{i,\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} R_j R_k + \Delta_{i,\alpha}$

23

Static bulk flexoelectricity

Internal strain

$\delta R_{i,\alpha} = \frac{1}{2} \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k} R_j R_k + \Delta_{i,\alpha}$

$\delta P_i = \frac{1}{v} \sum_{\alpha} q_{\alpha} \Delta_{i,\alpha}$   $\Delta \propto \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_k}$

A. K. Tagantsev, Phys. Rev. B 34, 5883 (1986)

24

$m_1 = m_2$

Static  $\delta_s \propto \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \propto \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$

25

$m_1 \neq m_2$

Dynamic:  $\delta_D \propto (m_1 - m_2) \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}$   
Static

$\delta_D \propto \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$

$\rho \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \propto \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$

A. K. Tagantsev, Phys. Rev. B 34, 5883 (1986)

26

Dynamic flexoelectricity

$P = \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$

$\varepsilon = a \cos(kx - \omega t)$

$P = -(\mu + \mu_d)ak \sin(kx - \omega t)$

27

Экспериментальные исследования флексоэлектричества

$P_3 = \tilde{\mu}_{11} \frac{\partial u_{11}}{\partial x_1}$

$P_3 = \tilde{\mu}_{11} \frac{\partial u_{11}}{\partial x_1}$

**Figure 5**  
Methods most commonly used to quantify the flexoelectric response. (a) The cantilever bending method used to measure the effective transverse flexoelectric coefficient  $\tilde{\mu}_{12}$ . (b) The pyramid-compression method used to obtain the effective longitudinal flexoelectric coefficient  $\tilde{\mu}_{11}$ . Metallic electrodes are shaded in gray.

$P_3 = \tilde{\mu}_{12} \frac{\partial u_{11}}{\partial x_1}$

$\tilde{\mu}_{12} = -\nu \mu_{11} + (1 - \nu) \mu_{12}$

$P_3 = \tilde{\mu}_{11} \frac{\partial u_{11}}{\partial x_1}$

$\tilde{\mu}_{11} = \mu_{11} - 2\nu \mu_{12}$

28

### Bulk static flexoelectric effect

29

### Piezoelectric effect

$$F = \frac{1}{2\chi} P^2 + \frac{c}{2} \varepsilon^2 - \lambda P \varepsilon$$

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E$$

$$\frac{\partial F}{\partial \varepsilon} = \sigma$$

$$P = \chi E + e \varepsilon$$

$$e = \chi \lambda$$

$$\sigma = -e E + c_E \varepsilon$$

$$c_E = c - \lambda^2 \chi$$

30

### Bulk static flexoelectric effect

$$F = \frac{1}{2\chi} P^2 + \frac{c}{2} \varepsilon^2 - \frac{f}{2} \left( P \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad \Phi = \int F dV$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = E$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \varepsilon} = \sigma$$

$$P = \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

$$\mu = f \chi$$

$$\sigma = c \varepsilon + f \frac{\partial P}{\partial x}$$

31

### Direct and converse bulk static flexoelectric effects

$$\mu = f \chi$$

$$P = \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

direct

$$\sigma = c \varepsilon + f \frac{\partial P}{\partial x}$$

converse

$$P = \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

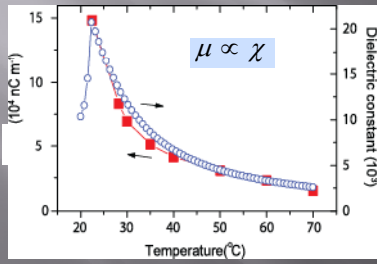
$$P \approx \chi E$$

$$\sigma \approx \mu \frac{\partial E}{\partial x} + c \varepsilon$$

J. Y. Fu, W. Y. Zhu, N. Li, and L. E. Cross, *Journal of Applied Physics* 100, 024112 (2006)

32

### Experiment: direct effect



$$f \equiv \frac{\mu}{\chi}$$

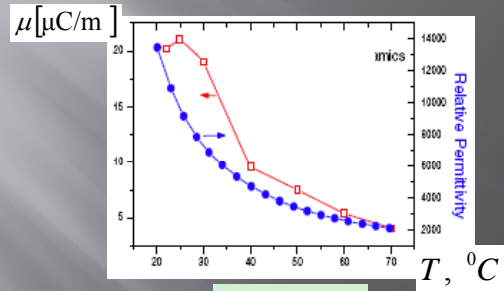
$$f = 850 \text{ V}$$

$$f_{\text{theor. est}} \cong 1-10 \text{ V}$$

L. E. Cross, Journal of Materials Science 41, 53 (2006).

33

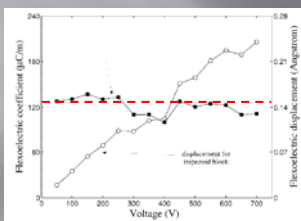
### Experiment: direct effect



L. E. Cross, Journal of Materials Science 41, 53 (2006).

34

### Experiment: converse effect



$\mu$  - from direct effect

J. Y. Fu, W. Y. Zhu, N. Li, and L. E. Cross, Journal of Applied Physics 100, 024112 (2006)

35

Converse effect problem

36

Membrane device:  
Microphone

$$P = \chi E + \mu \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = G = \frac{1}{R}$$

37

Membrane device:  
Loudspeaker ?

$$\sigma = c\varepsilon + f \frac{\partial P}{\partial x} \quad ???$$

38

Membrane device

Thermodynamics:  
any sensor must be an actuator!

$$G = \frac{1}{R} \quad U(P, G) \quad \frac{\partial^2 U}{\partial P \partial G} = \frac{\partial^2 U}{\partial G \partial P}$$

E. V. Bursian, N.N. Trunov, *Sov. Phys. Solid State*, 16, 760 (1974)

39

Why is it loudspeaker ?

$$\sigma_1 = c_{11}\varepsilon_1 + f_{13} \frac{\partial P_3}{\partial z}$$

$$c_{12} = 0$$

$$\int_{-h/2}^{h/2} \sigma_1 z dz = \int_{-h/2}^{h/2} c_{11} \varepsilon_1 z dz$$

Mechanical bending moment  $\rightarrow M = D_m G$

Plate flexural rigidity

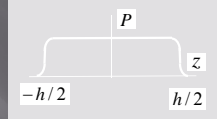
40

Why is it loudspeaker ?

$$\sigma_{11} = c\varepsilon + f \frac{\partial P}{\partial z} \quad \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{11} z dz = \int_{-h/2}^{h/2} c\varepsilon z dz + f \int_{-h/2}^{h/2} \frac{\partial P}{\partial z} z dz$$

$$M = D_m G - h \cdot f \cdot P$$

Flexoelectric bending moment

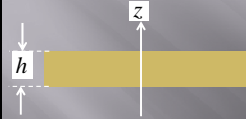


A. K. Tagantsev and A. S. Yurkov, *J. App. Phys.*, 112:044103 (2012).

41

Flexoelectricity in symmetrically bent plate

$$F = \frac{1}{2\chi_f} P^2 + \frac{1}{2} c_{ijkl} \varepsilon_{ij} \varepsilon_{kl} - \frac{1}{2} f_{ijkl} \left( P_k \frac{\partial \varepsilon_{ij}}{\partial x_l} - \varepsilon_{ij} \frac{\partial P_k}{\partial x_l} \right)$$



$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = zG$$

$$\varepsilon_{33} = -2 \frac{c_{12}}{c_{11}} zG$$

$$\Phi = \frac{h}{2\chi_f} P^2 + \frac{1}{2} D_m G^2 - 2h\tilde{f}PG$$

$$\tilde{f} = f_{13} - \frac{c_{12}}{c_{11}} f_{11}$$

A. K. Tagantsev and A. S. Yurkov, *J. App. Phys.*, 112:044103 (2012).

E. V. Bursian, N.N. Trunov, *Sov.Phys. Solid State*, 16, 760 (1974)

42

Flexoelectricity in symmetrically bent plate

$$\Phi = \frac{h}{2\chi_f} P^2 + \frac{1}{2} D_m G^2 - 2h\tilde{f}PG$$

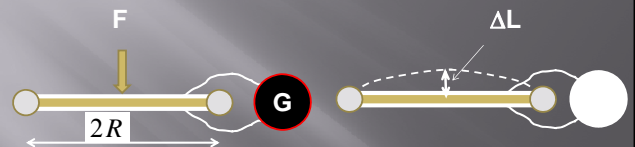
$$P = 2\tilde{\mu}G$$

$$G = 2\tilde{\mu} \frac{h}{D_m} E$$

$$\tilde{\mu} = \chi_f \tilde{f}$$

43

Flexoelectric membrane sensor-actuator



$$d^{\text{sensor}} = \frac{Q}{F}$$

$$d^{\text{actuator}} = \frac{\Delta L}{V}$$

$$d^{\text{sensor}} = d^{\text{actuator}} = d^{\text{eff}} = \tilde{\mu} \frac{R^2}{D_m}$$

A. K. Tagantsev and A. S. Yurkov, *J. App. Phys.*, 112:044103 (2012).

44

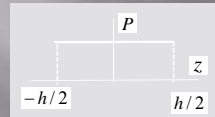
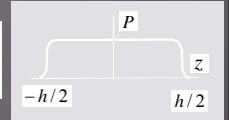
Confusing story:  
Mechanical boundary conditions

45

Driving force for converse effect

Flexoelectric bending moment

$$\propto \int_{-h/2}^{h/2} \frac{\partial P}{\partial z} z dz$$



No bending?

No converse response?

Eliseev et al *Phys.Rev B*, 79, 165433 (2009)

Modification of mechanical boundary conditions is needed

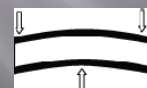
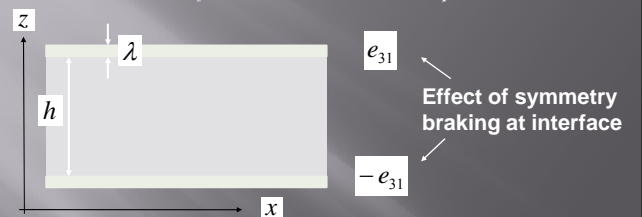
A. S. Yurkov, *JETP Letters*, 94, 455 (2011).

46

Surface contribution

47

Contribution of surface piezoelectricity



$$\frac{\partial \varepsilon_{11}}{\partial z}$$

$$P_{\lambda}^{\text{top}} = P_{\lambda}^{\text{bott}} \cong e_{13} \varepsilon_{11} = e_{13} \left( \frac{h}{2} G \right)$$

$$G \cong \frac{M}{D_m} \approx \frac{(e_{13} E_{\lambda}) \cdot \lambda \cdot h}{D_m}$$

48



Symmetrically bent plate.  
Contribution of surface piezoelectricity

$$P = 2\mu^{\text{surf}} G$$

$$G = 2\mu^{\text{surf}} \frac{h}{D_m} E$$

$$\mu^{\text{surf}} = \lambda \frac{\epsilon_f}{\epsilon_\lambda} \left( e_{13} - \frac{c_{12}}{c_{11}} e_{11} \right)$$

$$\frac{\lambda}{h} \ll \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_f}$$

A. K. Tagantsev and A. S. Yurkov, J. App. Phys., 112:044103 (2012).

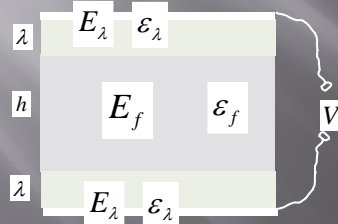
49

Enhancement of surface contribution

$$G = 2\mu^{\text{surf}} \frac{h}{D_m} E$$

$$\mu^{\text{surf}} \propto \frac{\epsilon_f}{\epsilon_\lambda}$$

$$\frac{\lambda}{h} \ll \frac{\epsilon_\lambda}{\epsilon_f}$$



$$E_f \approx E \approx \frac{V}{h}$$

$$\frac{E_\lambda}{E_f} \approx \frac{\epsilon_f}{\epsilon_\lambda}$$

50

“Bulk vs. surface” in plate

Static bulk flexoelectricity

Contribution of surface piezoelectricity

$$P = 2\mu G$$

$$G = 2\mu \frac{h}{D_m} E$$

$$\mu^{\text{bulk}} = \chi \left( f_{13} - \frac{\nu}{1-\nu} f_{11} \right)$$

$$\mu^{\text{surf}} = \lambda \frac{\epsilon_f}{\epsilon_\lambda} \left( e_{13} - \frac{c_{12}}{c_{11}} e_{11} \right)$$

Rough estimate  $\rightarrow \mu^{\text{surf}} \cong \mu^{\text{bulk}} \quad e \cong 1 \text{ C/m}^2$   
 $\lambda = 0.4 \text{ nm}$

51

The fact that the flexoelectric effect in a sample scales as

**its permittivity**

does not mean at all that this is a bulk effect!

52

### Converse effect in plate

$$\mu = \varepsilon_f \left( f_{13} - \frac{\nu}{1-\nu} f_{11} \right)$$

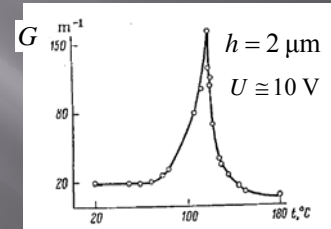
$$G = \mu \frac{h}{D_m} E$$

$$D_m = \frac{h^3 Y}{12(1-\nu^2)}$$

$$G \propto \frac{\varepsilon_f}{h^2} E$$

53

### Bending converse effect: experiment



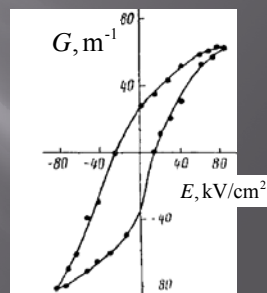
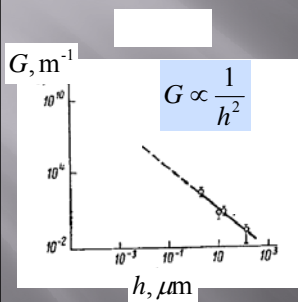
$$G \propto \frac{\varepsilon_f}{h^2}$$

E. V. Bursian, Zaikovsk.O I, *Sov. Phys. Solid State*, 10, 1121 (1968)

54

### Bending converse effect: experiment

E. V. Bursian, Zaikovsk.O I, *Soviet Physics: Solid State*, 10, 1121 (1968)



Also predicted by Eliseev et al  
*Phys.Rev B*, 79, 165433 (2009)

55

Modern developments  
and  
open questions

56

### Electromechanics of non-piezoelectric conductors



$$\sigma = c\varepsilon + \mu \frac{\partial E}{\partial x} \quad \frac{\partial E}{\partial x} = \delta\rho / \varepsilon_0$$

$$\sigma = 0 \quad \Rightarrow \quad \varepsilon = -\frac{\mu \delta\rho}{c \varepsilon_0}$$

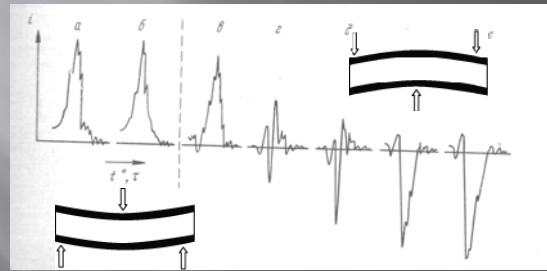
$$\delta h = \int_0^h \varepsilon dz = -\frac{\mu}{c\varepsilon_0} \delta Q$$

A. N. Morozovska, E. A. Eliseev, A. K. Tagantsev, S. L. Bravina, Long-Qing Chen, and S. V. Kalinin, *Physical Review B*, 83, 195313 (2011).

57

### Bending-induced switching

#### Pyroelectric current (BaTiO<sub>3</sub> crystal)

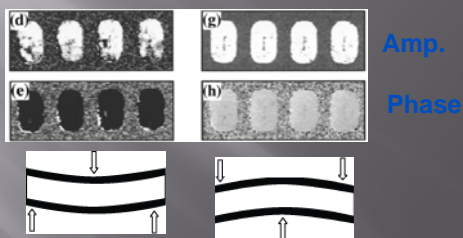


E. V. Bursian, Zaikovsk.Oi, and K. V. Makarov, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR Ser. Fiz.* 33, 1098 (1969)

58

### Bending-induced switching

#### PFM (PZT film)



A. Gruverman, B. J. Rodriguez, A. I. Kingon, R. J. Nemanich, A. K. Tagantsev, J. S. Cross, and M. Tsukada, *Appl.Phys.Lett.* 83, 728 (2003)

59

### Bending-induced switching. Problem.

For both PZT films and BaTiO<sub>3</sub> crystals

$$E^{eff} = \frac{\mu}{\chi R} \cong 10 \text{ V/m}$$

Too small for any switching !!!!!

60

### Conclusions (1)

Flexoelectricity involves interesting physics

Though expected to be weak, the effect  
may affect  
phenomena of practical interest

61

### Conclusions (2)

Measured effect is often 100-1000 times  
larger than the theoretical estimates.

**Implication:**

current understanding of the  
effect is limited.

62

### Conclusion (3)

**No miracle!**

Any flexoelectric sensor is also an actuator

63

### Conclusion (4)

**Miracle!**

The surface contribution scales as the  
bulk dielectric constant

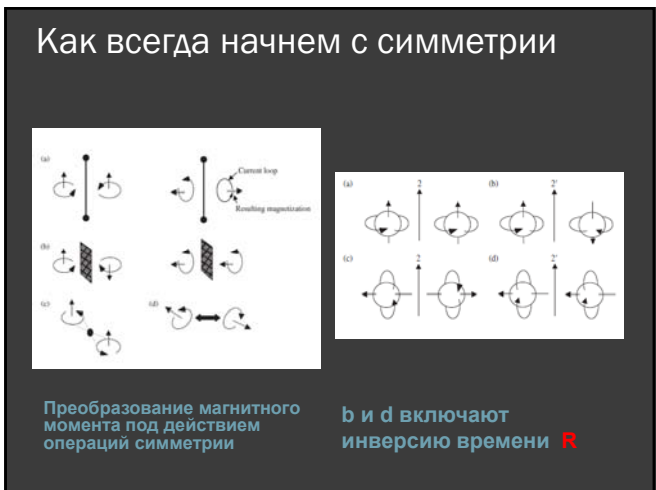
No guaranty that the flexoelectric response in  
a ferroelectric sample  
is controlled by the bulk contribution

64

Thank you!

65

Лекция 5  
**МАГНЕТИКИ**



### Преобразование полярных и аксиальных векторов

$$p_i^* = M_{ij} p_j \quad (\text{polar}).$$

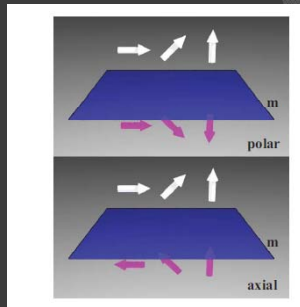
$$\mu_i^* = \det[M] M_{ij} \mu_j \quad (\text{axial}).$$

$$M(E) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}; \quad M(2) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix};$$

$$M(m) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}; \quad M(i) = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}.$$

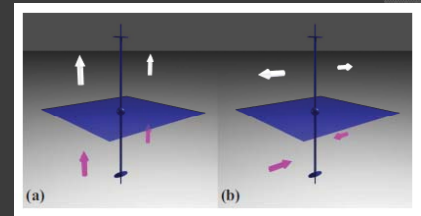
$$p_0 = \det[M(O)].$$

$$\mu_i^* = p_0 M_{ij} \mu_j.$$



### Инверсия времени

$$O' = OR = RO$$

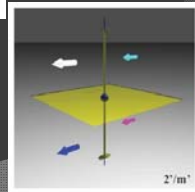
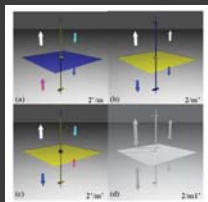


### Преобразование магнитного момента

$$\mu_i^* = p_0 p_R M_{ij} \mu_j.$$

- (+, +) → 1, 2, 3, 4, 6, ...
- (+, -) → R, 2', 4', 6', ...
- (-, +) → m, 4, 2, 4, ...
- (-, -) → m', 4', 2', 4', ...

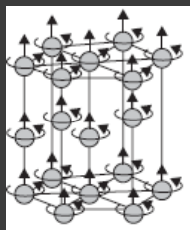
- [(+, +)]
- [(+, -)]
- [-, +]
- [-, -]



### Простейший случай: Пиромагнетизм

- ⊙  $\Delta M_s = Q \Delta T$
- ⊙  $\Delta M_i = p_0 p_R a_{ij} M_j = p_0 p_R a_{ij} Q_j \Delta T$
- ⊙  $Q'_j = p_0 p_R a_{ij} Q_j$

### Пример



$m \perp Z_3$

$$(Q') = (+1)(-1) \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \quad (Q) = \begin{pmatrix} -Q_1 \\ -Q_2 \\ Q_3 \end{pmatrix}$$

$m' \perp Z_1$

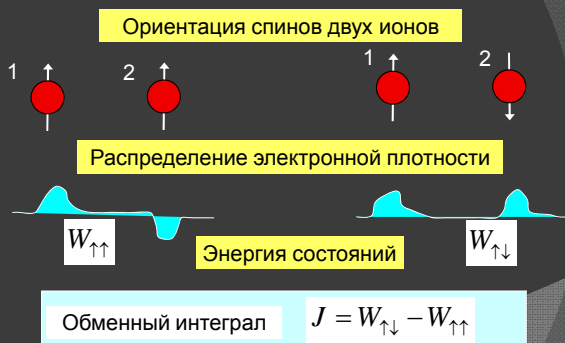
$$(Q') = (-1)(-1) \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (Q) = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ Q_3 \end{pmatrix}$$

Co  $5/m\bar{m}'m'$   
 $6 \parallel Z_3, m \perp Z_3 \quad m' \perp Z_1$

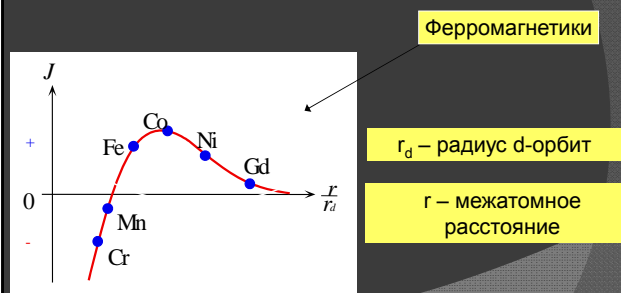
### Пирромагнитные точечные группы

Magnetic point groups	Pyromagnetic matrix
1, $\bar{1}$	$(Q_1, Q_2, Q_3)$
$2', m', 2'/m'$	$(Q_1, 0, Q_3)$
2, m, $2/m$	$(0, Q_2, 0)$
$2'2'2, m'm'2, m'2'm,$ $m'm'm, 3, \bar{3}, 32', 3m',$ $\bar{3}m', 4, \bar{4}, 4/m, 42'2',$ $4m'm', 42'm', 4/mn'm', 6,$ $6, 6/m, 62'2', 6m'm', 6m'2',$ $6/mn'm', \infty, \infty/m, \infty2', \infty m',$ $\infty/mn'm'$	$(0, 0, Q_3)$
All others	$(0, 0, 0)$

### Обменное взаимодействие



### Обменное взаимодействие d-электронов переходных металлов



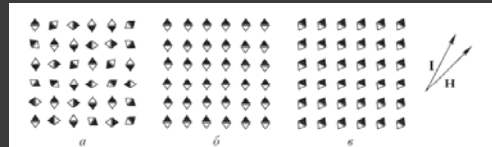


## Анизотропия

**Обменное взаимодействие изотропно!**

- ⊙ *Магнито-кристаллическая анизотропия:*
  - Намагниченность ориентируется вдоль кристаллических осей.
- ⊙ *Анизотропия формы*
  - Влияние формы образца на направление намагниченности.
- ⊙ *Индукцированная магнитная анизотропия*
- ⊙ *Упругая анизотропия (магнитоупругость)*
- ⊙ *Поверхность и интерфейсы*

## Анизотропия



## 2 Magnetic anisotropy

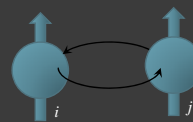
### 1. Magneto-crystalline anisotropy

crystal symmetry; anisotropy energy; anisotropy fields; magnetization reversal;

### 2. Magneto-elastic coupling

magneto-elastic energy; magnetostrictive materials and their applications

## Exchange interaction



between ions  
with partially filled *d*- or *f*- shell

$$H_{ex} = -2JS_i \cdot S_j$$

Direct exchange  
Double exchange  
RKKY exchange

Exchange interaction is isotropic

## Magnetic anisotropy

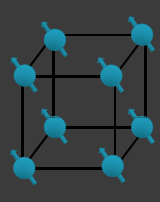
Experiments show that:

- 1) It is easy to magnetize along some specific direction (**easy axes of magnetization**)
- 2) It is hard to magnetize along other specific direction (**hard axes of magnetization**)
- 3) These directions strongly correlate with the crystal symmetry

↓

### Magneto-crystalline anisotropy

*Phenomenological approach: M + crystal symmetry*



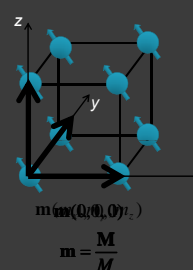
## Magneto-crystalline anisotropy

$$U_{an} = \sum_{n_1, n_2, n_3} K_{n_1 n_2 n_3} m_x^{n_1} m_y^{n_2} m_z^{n_3}$$

$$n_1 + n_2 + n_3 = 2l \quad (l = 1, 2, 3, \dots)$$

Anisotropy energy  $U_{an}$  includes even powers of magnetization, like:  
 $m_x^2 \dots m_x m_y \dots m_x^4 \dots m_x^2 m_z^2 \dots m_x^2 m_y^2 m_z^2$  etc.  
 with corresponding anisotropy coefficients

**Easy axis:** minimum  $U_{an}$   
**Hard axis:** maximum  $U_{an}$



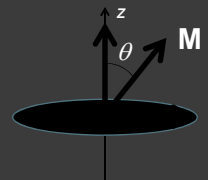
## Magneto-crystalline anisotropy

### Uniaxial anisotropy

$$K_2 m_z^2 + K_4 m_z^4 + K_6 m_z^6 \dots$$

First term

$$U_{an} = -K_2 m_z^2 = -K_2 \cos^2(\theta)$$



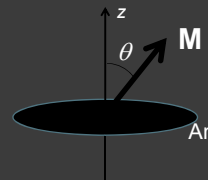
$K_2 < 0 \rightarrow$  Easy plane ( $\mathbf{M} \perp z$ )

$K_2 > 0 \rightarrow$  Easy axis ( $\mathbf{M} \parallel z$ )

## Magneto-crystalline anisotropy

### Uniaxial anisotropy

$$U_{an} = -K_2 m_z^2 = -K_2 \cos^2(\theta)$$



Anisotropy field (uniaxial)

$$H_2 = \frac{2K_2}{\mu_0 M_s}$$

↓

$$U_{an} = -\frac{\mu_0 M_s}{2} H_2 \cos^2(\theta)$$

### Magneto-crystalline anisotropy

Cubic anisotropy

$$U_{an} = -\frac{\mu_0 M_s}{2} H_4 (m_x^4 + m_y^4 + m_z^4) = -\frac{\mu_0 M_s}{2} H_4 \left( \cos^4 \theta - \frac{1}{4} \sin^4 \theta (3 + \cos 4\varphi) \right)$$

$H_4 < 0 \rightarrow$  Easy axis  $\mathbf{M} \parallel [100]$   
 $H_4 > 0 \rightarrow$  Easy axis  $\mathbf{M} \parallel [111]$

### Magnetization curve

$$\Phi_M(\theta) = -\underbrace{\frac{\mu_0 H_{2a} M_s}{2} \cos^2(\theta)}_{\text{Anisotropy energy}} - \underbrace{\mu_0 H M_s \cos(\theta_B - \theta)}_{\text{Zeeman energy}}$$

$H_{2a} > 0$  (z - easy axis)

$B=0$

### Magnetization curve

$$\Phi_M(\theta) = -\frac{\mu_0 H_{2a} M_s}{2} \cos^2(\theta) - \mu_0 H M_s \cos(\theta_B - \theta)$$

$H_{2a} > 0$  (z - easy axis)

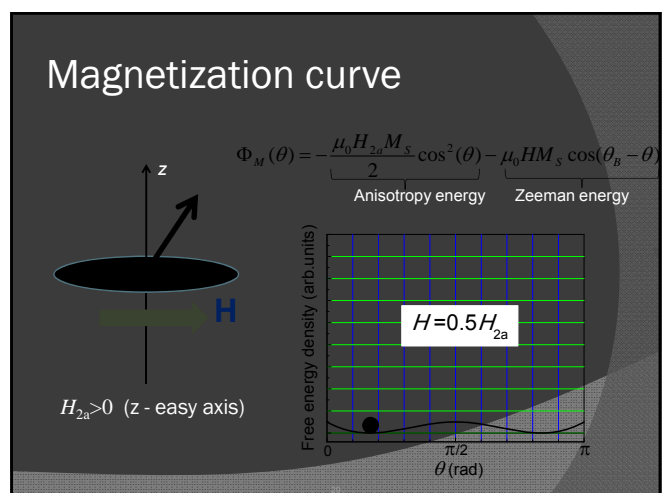
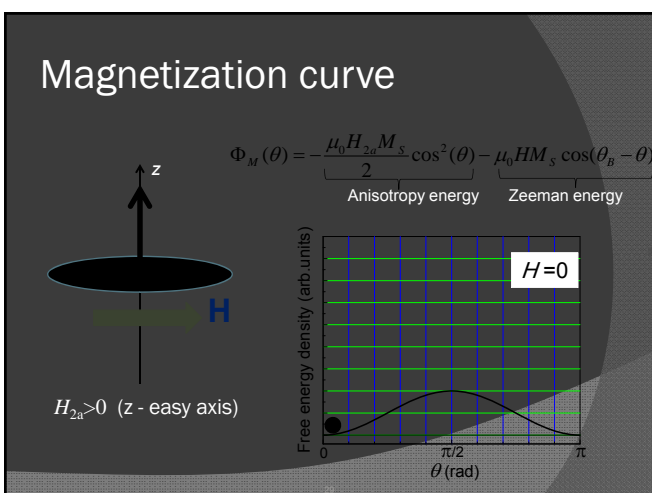
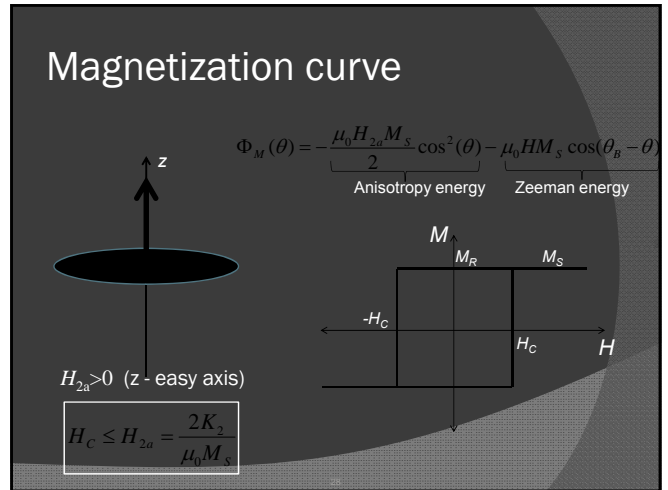
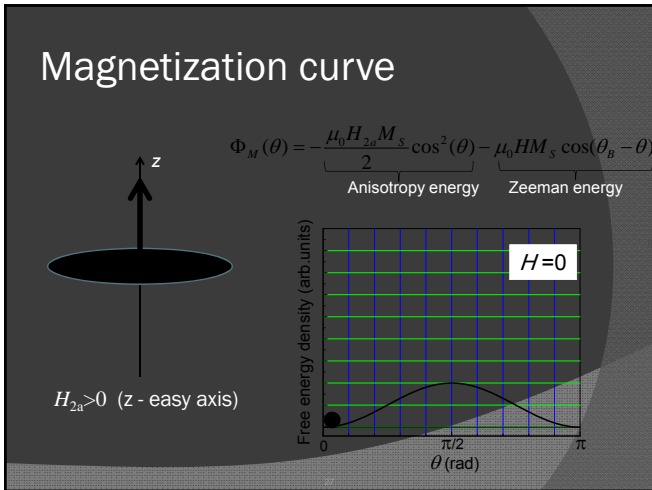
$H = 0.5 H_{2a}$

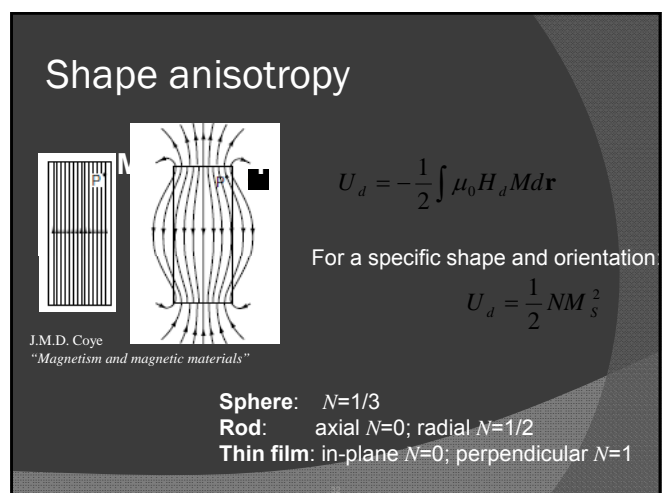
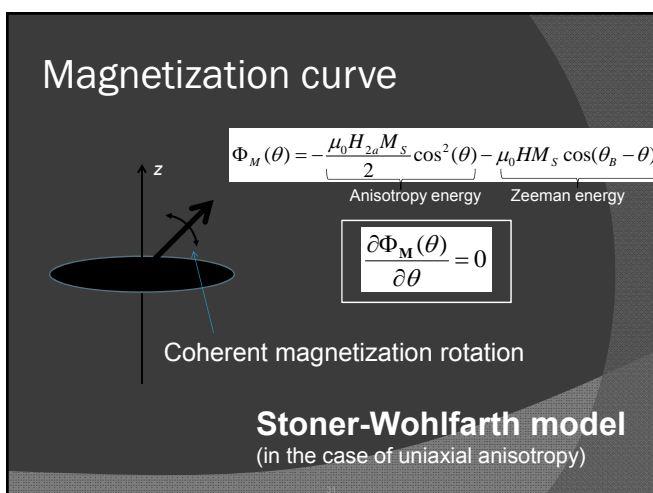
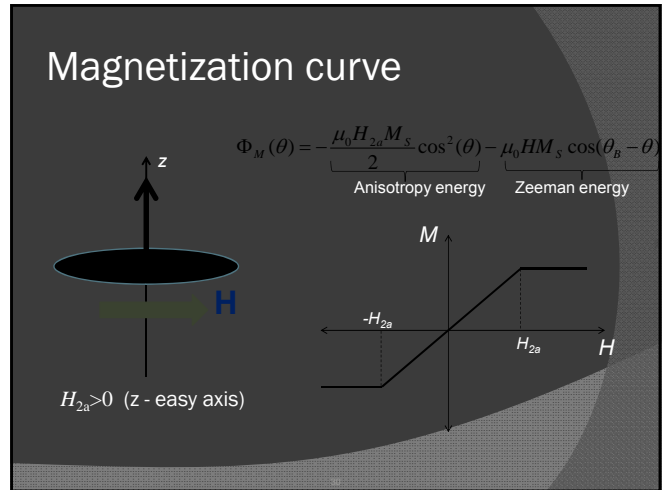
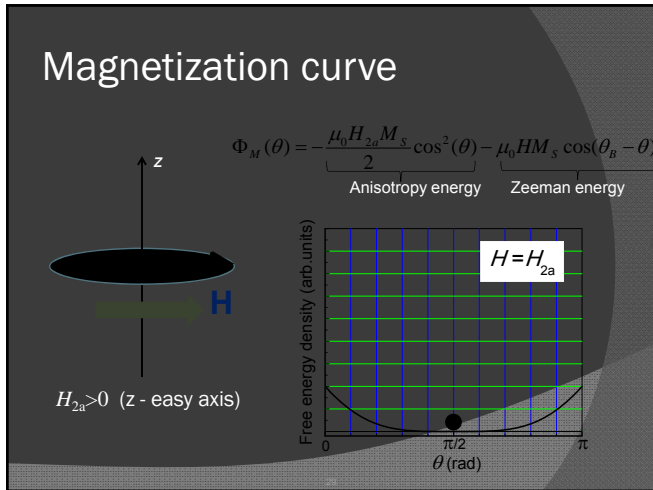
### Magnetization curve

$$\Phi_M(\theta) = -\frac{\mu_0 H_{2a} M_s}{2} \cos^2(\theta) - \mu_0 H M_s \cos(\theta_B - \theta)$$

$H_{2a} > 0$  (z - easy axis)

$H = H_{2a}$





### Magnetic domains

Easy axis

Magnetic domains

Domain walls

Neil wall

Slow process!!

The movement of domain walls determines the magnetizing process in a multidomain ferromagnet

### Effective field

Magnetization is "aligned" by effective magnetic field  $H_{\text{eff}}$

$$H_{\text{eff}} = -\nabla_M \Phi_M$$

Free energy density (arb. units)

$H = 0.5 H_{2a}$

$\theta$  (rad)

$H_{\text{eff}} \in H, H_a$

### Magneto-elastic coupling

Magnetic order + Elasticity

$$\Phi_{M,\epsilon} = U_{\text{an}} + U_{\text{me}} + U_{\text{el}}$$

$A_{2,xx} \epsilon_{xx} m_x^2, \dots, A_{2,yy} \epsilon_{yy} m_y^2, \dots, A_{4,xyz} \epsilon_{xy} m_x m_y, \dots, A_{4,xyz} \epsilon_{xz} m_x^2$

magneto-elastic coefficients  $\sum_{i,j} C_{ij} \epsilon_i \epsilon_j \quad (i,j = x,y,z)$

Direct magneto-elastic effect  $\epsilon_{ij}(M)$

Inversed magneto-elastic effect  $H_a(\epsilon_{ij}) \rightarrow M(\epsilon_{ij})$

### Magneto-elastic effects

Direct	Inversed
<ul style="list-style-type: none"> <li>Joule magnetostriction</li> </ul> <p>(James Prescott Joule, 1842)</p> <p>Field-induced strain</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Villari effect</li> </ul> <p>(Emilio Villari, 1872)</p> <p>Strain-modified anisotropy</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Wiedemann effect</li> </ul> <p>Helical-field-induced torque</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Matteucci effect</li> </ul> <p>torque-modified anisotropy</p>
<ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta E</math> effect</li> </ul>	

## Magnetostriction

### Terfenol-D

$Tb_x Dy_{1-x} Fe_2$  ( $x \sim 0.3$ )  
1970s Naval Ordnance Lab

$$\lambda = \frac{\Delta l}{l}; \quad d_{33} = \frac{d\lambda}{dH}$$

Material	$\lambda_{max}$ (ppm)
Iron	-14
Nickel	-50
Magnetite	60
<b>Terfenol-D</b>	<b>&gt;2000</b>
$Tb_{0.5}Zn_{0.5}$	5000

## Terfenol-D applications

<http://www.etrema-usa.com>  
up to 250  $\mu m$  with  $\sim 2000 N$

CEDRAT Research (France)

*F. Claeysen et al., J. Alloys and Compounds 258, 61 (1997)*

## Terfenol-D applications

<http://www.youtube.com/watch?v=BxY1cQDrR1E>  
User: "labirintisannio"  
University of Sannio (Benevento, Italy)  
Engineering Department "Labirinti"

<http://www.youtube.com/watch?v=f0sGJCabMTY> User: "xuehand"

## Terfenol-D limitations

Magnetic domain structure

Ellipse model

Domain structure limits the available frequencies.

Следия «А. С. Боровик-Романов  
«ЛЕКЦИИ ПО НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМУ  
МАГНЕТИЗМУ»  
ФЕНОМЕНОЛОГИЯ

### Рассмотрение на примере группы

$$D_{3d}^6 = R\bar{3}c(167)$$

Рис. 2. Разложение элементов симметрии группы  $D_{6h}$ .  $C_3$  – ось третьего порядка,  $S_6$  – зеркально-поворотная ось шестого порядка (плоскость отражения перпендикулярна оси  $S_6$  и проходит через центр инверсии),  $C_2$  – ось второго порядка,  $\sigma_d$  – плоскость симметрии (перпендикулярна плоскости из осей  $C_3$  и проходит через ось  $C_2$ ),  $i$  – центр инверсии ( $I$ ).

Рис. 3. Кристаллографическая структура оксидов переходных элементов типа  $\alpha$ - $Fe_2O_3$  (• – точка пересечения осей симметрии).

Рис. 4. Кристаллографическая структура карбонатов переходных элементов типа  $MnCO_3$  (• – точка пересечения осей симметрии).

$$2C_3, 3U_2, \bar{I}, 2S_6, 3\sigma_d$$

+z/2

$Cr_2O_3$

### Карбонаты – 2 магнитных атома

Таблица 1. Изменение позиции магнитного иона и направления его момента при преобразованиях группы  $D_{3d}^6$  в структуре карбонатов (обозначения см. в тексте).

Компоненты магнитного момента	Элементы симметрии								
	$C_3$	$U_2^1$	$U_2^2$	$U_2^3$	$\bar{I}$	$\sigma_d$	$\sigma_d$	$\sigma_d$	$S_6^5$
$\mu_{1x}$	0	+	0	0	+	0	0	0	0
$\mu_{1y}$	0	-	0	0	-	0	0	0	0
$\mu_{1z}$	+	0	-(1-2)	-(1-2)	+	-(1-2)	-(1-2)	+	0
$\mu_{2x}$	0	+	0	0	+	0	0	0	0
$\mu_{2y}$	0	-	0	0	-	0	0	0	0
$\mu_{2z}$	+	0	-(2-1)	-(2-1)	+	-(2-1)	-(2-1)	+	0

Таблица 2. Магнитные группы симметрии в ромбоэдрических карбонатах переходных элементов.

Тип магнитной структуры	Магнитные моменты направлены по оси:		
	x	y	z
A	$U_2R; \bar{I}; \sigma_dR$	$U_2; \bar{I}; \sigma_d$	$2C_3; 3U_2; \bar{I}; 3\sigma_d; 2S_6$
Ф	$U_2; \bar{I}; \sigma_d$	$U_2R; \bar{I}; \sigma_dR$	$2C_3; 3U_2R; \bar{I}; 3\sigma_dR; 2S_6$

Анализируются только коллинеарные структуры, т.е. если направление меняется то 0

### Переход от приводимого к неприводимому представлению

$$\begin{aligned} l &= \mu_1 - \mu_2, \\ m &= \mu_1 + \mu_2. \end{aligned}$$

Карбонаты

$$\left. \begin{aligned} l_1 &= \mu_1 - \mu_2 - \mu_3 + \mu_4, \\ l_2 &= \mu_1 - \mu_2 + \mu_3 - \mu_4, \\ l_3 &= \mu_1 + \mu_2 - \mu_3 - \mu_4, \\ m &= \mu_1 + \mu_2 + \mu_3 + \mu_4. \end{aligned} \right\} Cr_2O_3$$



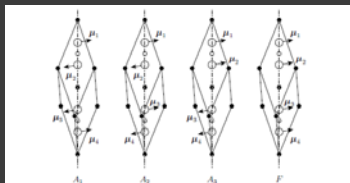


Рис. 5. Четыре типа магнитных структур для ромбоэдрических оксидов переходных элементов. Напряжения  $\mu_n$  показано условно.

Таблица 3. Магнитные группы симметрии в ромбоэдрических оксидах трехвалентных ионов переходных элементов.

Тип магнитной структуры	Магнитные моменты направлены по оси:		
	x	y	z
A <sub>1</sub>	U <sub>2</sub> ; I R; $\delta_d R$	U <sub>2</sub> R; I R; $\delta_d$	2C <sub>3</sub> ; 3U <sub>2</sub> R; I R; 3 $\delta_d$ ; 2S <sub>6</sub> R
A <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> R; I R; $\delta_d$	U <sub>2</sub> ; I R; $\delta_d R$	2C <sub>3</sub> ; 3U <sub>2</sub> ; I R; 3 $\delta_d R$ ; 2S <sub>6</sub> R
A <sub>3</sub>	U <sub>2</sub> R; I; $\delta_d R$	U <sub>2</sub> ; I; $\delta_d$	2C <sub>3</sub> ; 3U <sub>2</sub> ; I; 3 $\delta_d$ ; 2S <sub>6</sub>
$\Phi$	U <sub>2</sub> ; I; $\delta_d$	U <sub>2</sub> R; I; $\delta_d R$	2C <sub>3</sub> ; 3U <sub>2</sub> R; I; 3 $\delta_d R$ ; 2S <sub>6</sub>

### Разложение термодинамического потенциала

Таблица 4. Изменение знака компонент векторов L<sub>n</sub> и m при преобразованиях группы D<sub>3d</sub> в ромбоэдрических кристаллах с четырьмя магнитными ионами.

Компоненты векторов	Элементы симметрии								
	C <sub>3</sub>	U <sub>2</sub> <sup>1</sup>	U <sub>2</sub> <sup>2</sup>	U <sub>2</sub> <sup>3</sup>	I	$\delta_d$	$\delta_d$	$\delta_d$	S <sub>6</sub>
l <sub>1x</sub>	0	+	0	0	-	-	0	0	0
l <sub>1y</sub>	0	-	0	0	-	+	0	0	0
l <sub>1z</sub>	0	0	0	0	+	0	0	0	0
l <sub>2x</sub>	0	+	0	0	-	-	0	0	0
l <sub>2y</sub>	0	-	0	0	-	+	0	0	0
l <sub>2z</sub>	0	0	0	0	+	0	0	0	0
l <sub>3x</sub>	0	+	0	0	+	+	0	0	0
l <sub>3y</sub>	0	+	0	0	+	+	0	0	0
l <sub>3z</sub>	0	0	0	0	+	0	0	0	0
m <sub>x</sub>	0	+	0	0	+	+	0	0	0
m <sub>y</sub>	0	-	0	0	+	-	0	0	0
m <sub>z</sub>	0	0	0	0	+	0	0	0	0

### Разложение термодинамического потенциала

$$l'_{\alpha z} = (\pm 1)l_{\alpha z} \text{ и } m'_z = (\pm 1)m_z$$

$$A_1'' l_{1z}^2 + A_2'' l_{2z}^2 + A_3'' l_{3z}^2 + B'' m_z^2$$

$$\left. \begin{aligned} m'_x &= a_{11}m_x + a_{12}m_y \\ m'_y &= a_{21}m_x + a_{22}m_y \end{aligned} \right\}$$

Таблица 5. Характеристики неприводимых представлений группы осевых симметрий x, y компонентами векторов L<sub>n</sub> и m.

Компоненты векторов	Элементы симметрии				
	2C <sub>3</sub>	2U <sub>2</sub>	I	3 $\delta_d$	2S <sub>6</sub>
l <sub>1x</sub> , l <sub>1y</sub>	-1	0	-2	0	+1
l <sub>2x</sub> , l <sub>2y</sub>	-1	0	-2	0	+1
l <sub>3x</sub> , l <sub>3y</sub>	-1	0	+2	0	-1
m <sub>x</sub> , m <sub>y</sub>	-1	0	+2	0	-1

### Разложение термодинамического потенциала

$$A_1''' (l_{1x}^2 + l_{1y}^2) + A_2''' (l_{2x}^2 + l_{2y}^2) + A_3''' (l_{3x}^2 + l_{3y}^2) + B''' (m_x^2 + m_y^2)$$

$$l_{1x}l_{2y} - l_{1y}l_{2x}$$

$$l_{3x}m_y - l_{3y}m_x$$

$$A_1'' l_{1z}^2 + A_1''' (l_{1x}^2 + l_{1y}^2) = \frac{A_1}{2} l_1^2 + \frac{a_1}{2} l_{1z}^2 = \frac{A_1'}{2} l_1^2 + \frac{a_1'}{2} (l_{1x}^2 + l_{1y}^2)$$

!!!

$$\Phi_1 = \frac{A_1}{2} l_1^2 + \frac{A_2}{2} l_2^2 + \frac{A_3}{2} l_3^2 + \frac{a_1}{2} l_{1z}^2 + \frac{a_2}{2} l_{2z}^2 + \frac{a_3}{2} l_{3z}^2 + (B/2) m^2 + \frac{b}{2} m_x^2 + \beta_1 (l_{1x}l_{2y} - l_{1y}l_{2x}) + \beta_2 (l_{3x}m_y - l_{3y}m_x)$$

Обменное взаимодействие

Анизотропные вклады в 10<sup>2</sup> – 10<sup>5</sup> слабее обменных

### Разложение термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_1 + \sum_i \frac{C_i}{4} l_i^4 + \frac{C'}{4} m^4 + \sum_i \frac{D_i}{2} (l_i m)^2 + \sum_i \frac{D'_i}{2} l_i^2 m^2.$$

$$A_i \text{ (или } B) = \lambda(T - T_0).$$

Термодинамические параметры порядка

$$M = \frac{N}{2} m; \quad L = \frac{N}{2} l,$$

где  $N$  — число магнитных ионов в одном граммоле вещества.

2 подрешетки

$$M = \frac{N}{4} m; \quad L = \frac{N}{4} l.$$

### Одноосный ферромагнетик

$$\tilde{\Phi} = \Phi_0 + \frac{B}{2} M^2 + \frac{b}{2} (M_x^2 + M_y^2) + \frac{C}{4} M^4 - MH.$$

$$\left. \begin{aligned} \partial \tilde{\Phi} / \partial M_x &= (B + b) M_x + CM^2 M_x = 0, \\ \partial \tilde{\Phi} / \partial M_y &= (B + b) M_y + CM^2 M_y = 0, \\ \partial \tilde{\Phi} / \partial M_z &= BM_z + CM^2 M_z = 0. \end{aligned} \right\}$$

$$B = \lambda(T - T_0)$$

### Одноосный ферромагнетик

- I.  $M_x = M_y = M_z = 0;$   $T > T_0$
- II.  $M_z = 0; \quad M_x^2 + M_y^2 = M_{\perp}^2 = -\frac{B+b}{C};$
- III.  $M_x = M_y = 0; \quad M_z^2 = \frac{B}{C}.$

$$\Phi_{II} = \Phi_0 - \frac{(B+b)^2}{4C}, \quad B > 0 \Phi_{II} < \Phi_{III} \quad T_c = T_0 - b/\lambda$$

$$\Phi_{III} = \Phi_0 - \frac{B^2}{4C}, \quad b < 0 \Phi_{II} < \Phi_{III} \quad T_c = T_0$$

### Одноосный ферромагнетик в поле

- ⊙  $b > 0; H \parallel z$  состояние III  $M = M_z$

$$\left. \begin{aligned} \partial \Phi / \partial M_z &= BM_z + CM_z^3 - H = 0, \\ H/M &= CM^2 + B. \end{aligned} \right\}$$

$$\chi_p = (\partial M / \partial H)_{H=0} = 1 / (B + 3CM^2).$$

$$\left. \begin{aligned} \chi_p &= -1/2B = 1/2\lambda(T_c - T), & T < T_c, \\ \chi_p &= 1/B = 1/\lambda(T - T_c), & T > T_c. \end{aligned} \right\}$$

- ⊙  $b > 0; H \perp z$

$$M_z = 0 \text{ при } MH > b \cdot B/2C = 0.5bM^2$$

$$\partial \tilde{\Phi} / \partial M_{\perp} = (B + b) M_{\perp} + CM_{\perp}^3 - H_{\perp} = 0,$$

$$\lambda(T_1 - T_c) + b = 0$$

$$T_1 = T_c - b/\lambda.$$

## Одноосный антиферромагнетик

$$\bar{\Phi} = \Phi_0 + (A/2)L^2 + (B/2)M^2 + (a/2)(L_x^2 + L_y^2) + (b/2)(M_x^2 + M_y^2) + (C/4)L^4 + (D/2)(LM)^2 + (D'/2)L^2M^2 - MH. \quad (20)$$

(a)  $L_x = L_y = L_z = 0;$  (21)

(b)  $L_x = 0; L_y^2 + L_z^2 = L_{\perp}^2 = -\frac{A+a}{C};$  (22)

(c)  $L_x = L_y = 0; L_z^2 = -\frac{A}{C}.$  (23)

Подстановка уравнений (22) и (23) для  $L^2$  в выражение (20) дает значения  $\bar{\Phi}$  для обоих магнитоупорядоченных состояний:

$$\bar{\Phi}_b = \Phi_0 - (A+a)^2/4C; \quad \bar{\Phi}_c = \Phi_0 - A^2/4C. \quad (24)$$

При  $a < 0$  имеем  $\bar{\Phi}_b < \bar{\Phi}_c$ , и, следовательно, термодинамически устойчивым является состояние (b) с  $L_x = 0$ . При  $a > 0$  осуществляется состояние (c) с антиферромагнитным вектором, направленным вдоль оси.

## Одноосный антиферромагнетик

В парамагнитной области

$$M_x = H_x/(B+b); \quad M_y = H_y/(B+b); \quad M_z = H_z/B.$$

В антиферро области

$$M = \frac{1}{B+D'L^2} \left\{ H - \frac{D}{B+(D+D')L^2} (LH)L \right\}$$

$$\chi_{\parallel} = \frac{1}{B+(D+D')L^2}$$

$$\chi_{\perp} = \frac{1}{B+D'L^2}$$

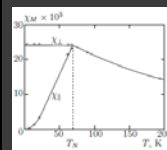


Рис. 7. Температурная зависимость молярной восприимчивости для одноосного антиферромагнетика (MnF<sub>2</sub>) [17].

## Пьезомагнетизм

- $M_i = \Lambda_{ijk} X_{jk}$ ;  $X_{jk}$  – тензор упругих напряжений
- Обратный эффект – линейная электрострикция  $x_{jk} = \Lambda_{ijk} H_k$

## Пьезомагнетизм (по Боровику-Романову)

$$D_{4h}^{14} = P4_2 / mmm$$

MnF<sub>2</sub>, CoF<sub>2</sub>...

$$\bar{\Phi} = \bar{\Phi}_0 + \frac{A}{2}L^2 + \frac{a}{2}(L_x^2 + L_y^2) + \frac{b}{2}M^2 + \beta(L_x M_y + L_y M_x) + \lambda_1(M_x \sigma_{yz} + M_y \sigma_{xz})L_z + \eta_1(L_y \sigma_{yz} + L_x \sigma_{xz})L_z + \lambda_2 M_x L_x \sigma_{xy} + \eta_2 L_x L_y \sigma_{xy} - MH. \quad (58)$$

$$L_x = L_y = 0$$

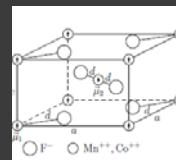


Рис. 18. Кристаллографическая и магнитная структура фторидов переходных элементов.

# Пьезомагнетизм

A.  $\sigma_{xy} = \sigma_{yz} = 0$ ;  $\sigma_{xz} \neq 0$ ;  $\mathbf{H} = 0$ . В этом случае под действием напряжения возникает отличная от нуля компонента  $L_x$ , т.е. вектор  $\mathbf{L}$  поворачивается в плоскости сдвига. В перпендикулярном направлении возникает пьезомагнитный момент

$$M_y = \frac{\beta\eta_1 - a\lambda_1}{aB - \beta^2} L_z \cdot \sigma_{xz}. \quad (59)$$

$\sigma_{yz} = \sigma_{xz} = 0$ ;  $\sigma_{xy} \neq 0$ ;  $\mathbf{H} = 0$ . В этом случае направление вектора  $\mathbf{L}$  остаётся неизменным вдоль оси z. Пьезомагнитный момент также направлен вдоль оси z:

$$M_z = \frac{\lambda_2}{B + b} L_z \cdot \sigma_{xy}. \quad (60)$$

1, 1	$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & Q_{14} & Q_{15} & Q_{16} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} & Q_{24} & Q_{25} & Q_{26} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} & 0 & Q_{35} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & Q_{45} \\ Q_{51} & Q_{52} & Q_{53} & 0 & Q_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{64} & 0 & Q_{65} \end{pmatrix}$
2, m, 2/m	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & Q_{14} & 0 & Q_{15} \\ Q_{21} & Q_{22} & Q_{23} & 0 & Q_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & Q_{45} \end{pmatrix}$
2, m', 2/m'	$\begin{pmatrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{13} & 0 & Q_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{24} & 0 & Q_{25} \\ Q_{31} & Q_{32} & Q_{33} & 0 & Q_{35} & 0 \end{pmatrix}$
222, mm2, mmm	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & Q_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{36} \end{pmatrix}$

23, m3, 4'32, 2'3m', m3m'	$\begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & Q_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{14} \end{pmatrix}$
---------------------------	--

# Магнитоэлектрический эффект

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 - \sum_{i,k} \alpha_{ik} H_i E_k.$$

$$M_i = \alpha_{ik} E_k, \\ P_k = \alpha_{ik} H_i,$$

$$\tilde{\Phi} = \tilde{\Phi}_0 - \frac{\alpha_{\parallel}}{4\pi} E_z H_z - \frac{\alpha_{\perp}}{4\pi} (E_x H_x + E_y H_y).$$

# Магнитоэлектрический эффект

