

КОНФЕРЕНЦИИ И СИМПОЗИУМЫ

Фазовые переходы в сегнетоэлектриках
(несколько исторических замечаний)

В.Л. Гинзбург

На пленарном заседании очередной 10-й Международной конференции по сегнетоэлектричеству, проходившей с 3–7 сентября в Мадриде (Испания), был сделан доклад, содержание которого отражено в данной статье. Речь идет преимущественно о работах В.Л. Гинзбурга и других российских физиков в области теории сегнетоэлектрических явлений.

PACS numbers: 01.10.Fv, 01.65.+g, 77.80.Bh

1. Настоящая статья посвящена замечаниям, касающимся истории создания теории сегнетоэлектрических явлений. При этом речь пойдет о хорошо известных в настоящее время результатах, в основном феноменологического характера, освещенных во многих книгах (укажу здесь хотя бы превосходную монографию М. Лайнса и А. Гласса [1]).

Поэтому прежде всего возникает вопрос: чем же оправдана постановка такого доклада на очередной конференции по сегнетоэлектричеству? Отвечая, замечу, во-первых, что у меня и мысли не было предлагать какой-либо доклад для настоящей конференции. Однако, когда меня пригласили это сделать, захотелось хотя бы раз в жизни побывать на Международной конференции по сегнетоэлектричеству.

Дело в том, что начав заниматься сегнетоэлектрическими явлениями в 1945 г. и опубликовав на эту тему ряд статей [2–7], я ни разу не имел возможности присутствовать на подобных конференциях.

И лишь приглашенный на 6-ю такую конференцию в Киото (Япония) в 1985 г. послал на нее доклад [8], посвященный в основном моим собственным работам [2–7].

Таковы были условия жизни и работы для большинства физиков в Советском Союзе в годы "холодной войны". В качестве некоторой иллюстрации условий нашей работы упомяну такой факт. В тексте моего доклада [8] есть и такая фраза: "Я не имею возможности присутствовать на настоящей конференции и, вероятнее всего, не смогу сделать этого и в будущем". В русском варианте статьи эта фраза была вычеркнута редакцией. Я счастлив, что дожил до крушения около 10 лет назад

коммунистического режима, и в современной России люди имеют свободу слова и передвижения. Напоминаю об этом потому, что на конференции присутствуют в основном молодые люди, и они не должны забывать об условиях существования при тоталитарном (фашистском или коммунистическом) строе, а поэтому в случае необходимости должны защищать демократию.

Хочу заметить, что являюсь противником приоритетных споров и, вообще, выпячивания вопросов приоритета. Все в этих вопросах ясно, особенно при современном уровне обмена информацией, из соответствующих публикаций. Поэтому сообщение о некоторых моих работах, содержащееся в докладе [8] и ниже, может быть оправдано лишь в связи с тем, что речь идет о довольно далеком прошлом, когда советские физики не имели возможности достаточно свободно публиковать свои работы (достаточно сказать, что в 1947 г. было прекращено издание журнала *Journal of Physics USSR*, и затем в течение ряда лет стало практически невозможно публиковать статьи на английском языке). Никаких приоритетных претензий у меня ни к кому нет ¹.

Пора, однако, переходить к делу (при этом я широко использую доклад [8], но без повторений не обойтись).

2. Открытие сегнетоэлектричества (ферроэлектричества) на примере сегнетовой соли можно, хотя и несколько условно, отнести к 1920 г. [9] (см. [1]). За последующее десятилетие было выяснено немало [10], но насколько мне известно, лишь в 1937 г. Яффе высказал предположение, что в сегнетовой соли в точках Кюри

В.Л. Гинзбург. Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, 119991 Москва, Ленинский просп. 53, Российская Федерация
Тел. (095) 135-85-70
Факс (095) 135-85-33
E-mail: ginzburg@lpi.ru

Статья поступила 14 сентября 2001 г.

¹ К сожалению, иногда различные заверения расходятся с действительностью. Поэтому позволю себе заметить, что, являясь автором нескольких сотен работ и нескольких изобретений, я никогда не брал никаких патентов. Повторю содержащееся также и в [8] сообщение о том, что, кажется, в 50-е годы давал показания в суде в СССР по запросу из США об использовании пьезоэлектрических датчиков из титаната бария. Правительство США, используя какое-то соглашение с СССР о юридическом сотрудничестве, привлекло мои показания со ссылкой на работу [2], чтобы отклонить требование об оплате каких-то патентов с применением BaTiO₃.

(при $\Theta_1 = 255$ К и $\Theta_2 = 297$ К) происходят фазовые переходы [11]. При этом в сегнетоэлектрической области (т.е. при температуре T , лежащей между Θ_1 и Θ_2) кристалл является моноклинным, а вне этой области ромбическим.

В дальнейшем была развита феноменологическая теория поведения сегнетовой соли [12, 13]. Поскольку эта соль — сложный объект, а общий подход к теории фазовых переходов, известный как теория Ландау [14], не использовался, работы [12, 13] не очень общи и прозрачны. И того, и другого удалось достигнуть в результате изучения титаната бария (BaTiO_3). В 1944 г. Вул и Гольдман обнаружили [15] у керамики из титаната бария высокую диэлектрическую проницаемость ε , причем сильно изменяющуюся с температурой и с довольно высоким максимумом при $T \approx 400$ К. Поликристаллический характер образцов и скудность данных помешали сразу понять, что речь идет о новом сегнетоэлектрике².

Однако я понял, что BaTiO_3 — это сегнетоэлектрик [2], и применил для описания его поведения теорию Ландау [14, 16], выбрав в качестве параметра порядка электрическую поляризацию P . Нужно отметить, что теория фазовых переходов Ландау — это теория среднего (самосогласованного) поля и в простейших случаях сводится к ранее известным построениям Ван-дер-Ваальса и др. Сила теории Ландау в последовательном использовании законов симметрии и известном автоматизме ее применения. Сказанное и нашло отражение в статье [2], поступившей в печать 31 июля 1945 г. В ней термодинамический потенциал (точнее, его плотность) был записан в виде³:

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

где E — напряженность электрического поля, а коэффициенты α , β и γ зависят от температуры T .

Разложение (1) справедливо, вообще говоря, лишь вблизи от точки перехода Θ , причем речь идет о переходах 2-го рода или переходах 1-го рода, но близких к трикритической точке (раньше эту точку называли критической точкой Кюри; в ней, т.е. при $T = \Theta_{\text{tr}}$, коэффициент $\beta(\Theta_{\text{tr}}) = 0$). Вдали от трикритической точки Θ_{tr} в случае переходов 2-го рода можно положить $\gamma = 0$. В этом случае

$$\alpha(T) = \alpha'_\Theta(T - \Theta), \quad \beta = \beta_\Theta; \quad \alpha'_\Theta = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_{T=\Theta} > 0 \quad (2)$$

и при $T > \Theta$ мы в равновесии имеем параэлектрическую фазу (т.е. $P_0(T) = 0$), а при $T < \Theta$ возникает спонтанная поляризация, причем

$$P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = \frac{\alpha'_\Theta(\Theta - T)}{\beta_\Theta}, \quad T < \Theta. \quad (3)$$

² Статья [15] заканчивается замечанием, что имеющиеся "... факты, а также состав и структура титаната бария не позволяют включить его в группу сегнетоэлектриков".

³ Если уж быть совсем точным, то в [2] было выписано выражение (1) с $\gamma = 0$. Однако в дальнейшем была отмечена необходимость добавить и член $(\gamma/6)P^6$ в случае близости перехода к трикритической точке Θ_{tr} .

Скачок теплоемкости

$$\Delta C_\Theta = \frac{\Theta}{\beta_\Theta} (\alpha'_\Theta)^2. \quad (4)$$

Учитывая, что в равновесии $\partial\Phi/\partial P = 0$, получаем $E = 2\alpha P + 2\beta P^3$. В слабом поле

$$P = P_0 + \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} E$$

и, следовательно,

$$\begin{aligned} \alpha(T) &= \frac{2\pi}{\varepsilon - 1}, & T > \Theta; \\ \alpha(T) &= -\frac{\pi}{\varepsilon - 1}, & T < \Theta. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь фактически в $\varepsilon(T)$ пренебрегается некоторым членом ε_0 , не связанным с переходом; считая также, что $\varepsilon \gg 1$, в силу (2) получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon(T) &= \frac{2\pi}{\alpha'_\Theta(T - \Theta)}, & T > \Theta; \\ \varepsilon(T) &= \frac{\pi}{\alpha'_\Theta(\Theta - T)}, & T < \Theta. \end{aligned} \quad (6)$$

Таким образом приходим к закону Кюри–Вейсса и так называемому "закону двойки", в силу которого $\varepsilon(T > \Theta)/\varepsilon(T < \Theta) = 2$ при том же значении $|\Theta - T|$.

В статье [2] был приведен и ряд других результатов, в частности, вблизи от переходов 1-го рода, близких к переходам 2-го рода; кроме того, в [2] также обсуждаются некоторые экспериментальные данные, касающиеся BaTiO_3 и сегнетоэлектриков типа KNH_2PO_4 . Отмечается также, что в BaTiO_3 выше точки Кюри пьезоэффекта, конечно, нет. Но в сегнетоэлектрической фазе он должен наблюдаться, и в [2] указаны соответствующие возможности в случаях тетрагональной или ромбоэдрической пироэлектрических (полярных) фаз (т.е. фаз при $T < \Theta$; какова эта фаза в BaTiO_3 , тогда не было известно). Мне не хочется подробнее останавливаться на содержании статьи [2], поскольку она была опубликована и на английском языке.

3. Основным недостатком работы [2] является тот факт, что рассматривается, по сути дела, лишь одномерный случай, когда спонтанная поляризация P_0 направлена в каком-то одном или противоположном направлениях. Так разумно поступать при рассмотрении свойств сегнетовой соли или веществ типа KNH_2PO_4 , обладающих выделенными осями уже вне сегнетоэлектрической фазы. В случае некоторой керамики, т.е. поликристалла, для которой были обнаружены сегнетоэлектрические свойства BaTiO_3 [15], предпринятое мной рассмотрение [2] с одним параметром порядка P также было естественным. Но в применении к монокристаллам BaTiO_3 нужен был более общий подход с векторным параметром \mathbf{P} . Как нужно при этом поступать в рамках теории Ландау — вполне ясно (см., например, [16, 17]). Почему я сразу же этого не сделал, могу объяснить только недооценкой интереса к этой проблеме и занятостью совсем другими вопросами. Но все же после появления новых экспериментальных данных [18–20] это было сделано [3, 4], хотя, к сожалению, и с некоторым запозданием (статья [3] поступила в печать 7 июля 1948 г., но по-английски уже не могла быть опубликована).

Конкретно, в [3, 4] использовался термодинамический потенциал

$$\begin{aligned}\Phi = & \Phi_0 + \alpha(P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{2}(P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\ & + \beta_2(P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \frac{1}{2}s_{11}(\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2) + \\ & + s_{12}(\sigma_{xx}\sigma_{yy} + \sigma_{xx}\sigma_{zz} + \sigma_{yy}\sigma_{zz}) + \frac{1}{4}s_{44}(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) - \\ & - \gamma_1(\sigma_{xx}P_x^2 + \sigma_{yy}P_y^2 + \sigma_{zz}P_z^2) - \\ & - \gamma_2[\sigma_{xx}(P_y^2 + P_z^2) + \sigma_{yy}(P_x^2 + P_z^2) + \sigma_{zz}(P_x^2 + P_y^2)] - \\ & - 2\gamma_3(\sigma_{xy}P_xP_y + \sigma_{xz}P_xP_z + \sigma_{yz}P_yP_z) - \\ & - (E_xP_x + E_yP_y + E_zP_z),\end{aligned}\quad (7)$$

где $\mathbf{P} \equiv \{P_i\} = \{P_x, P_y, P_z\}$ — вектор поляризации (параметр порядка) и σ_{ik} — тензор напряжений.

В равновесии $E_i = \partial(\Phi + E_k P_k)/\partial P_i$ и из (7) получается связь между E_i , P_i и σ_{ik} . При $T < \Theta$, когда $\alpha < 0$, возможны решения, отвечающие тетрагональной и ромбоэдрической симметрии. Далее, в [3] коэффициенты β_1 и β_2 выбирались так, чтобы абсолютный минимум Φ отвечал тетрагональной структуре в согласии с экспериментальными данными [18]. Приводить формулы здесь не буду, они совпадают с имеющимися во всех современных курсах (см. [1, 17]).

К сожалению, не помню уже почему, я не стал в [3, 4], в отличие от [2], учитывать члены порядка P^6 . Поэтому не были выявлены решения, отвечающие ромбической фазе и не рассмотрены переходы 1-го рода, близкие к трикритической точке. Этот недостаток был частично устранен в работах Девоншира [21–23]. Использованный там потенциал отличается от (7) лишь добавлением члена $(1/6)\xi'(P_x^6 + P_y^6 + P_z^6)$. Между тем, если уж выписывать члены порядка P^6 , то нужно использовать общее выражение ($P^2 = P_x^2 + P_y^2 + P_z^2$):

$$\begin{aligned}\Phi_6(P) = & \frac{1}{6}\gamma_1 P^6 + \gamma_2[P_x^4(P_y^2 + P_z^2) + P_y^4(P_x^2 + P_z^2) + \\ & + P_z^4(P_x^2 + P_y^2)] + \gamma_3 P_x^2 P_y^2 P_z^2.\end{aligned}\quad (8)$$

Это и было затем сделано Холоденко и Широбоковым [24]. Кстати, Девоншир в [21] сослался на мою статью [2], и, следовательно, мог обратить внимание на теорию Ландау, но не сделал этого, в силу чего и получил лишь частный результат. В печать статья [21] поступила 26 июля 1949 г., т.е. на год позже [3]. Вместе с тем, как сказано, в [21] хотя бы частично учтена роль членов порядка P^6 , а также значительно шире, чем в [3] использован и учтен экспериментальный материал, в частности, работа [25]. Таким образом, я ни в какой мере не хочу умалять ценности работ Девоншира.

4. Весьма заметную роль в понимании механизма сегнетоэлектрических и некоторых других переходов сыграла так называемая концепция "мягкой моды". Речь идет о том, что при фазовых переходах 2-го рода и переходах 1-го рода, близких к трикритической точке, частота одного или нескольких нормальных колебаний (мод) кристаллической решетки стремится к нулю или сильно понижается. Правда, для реальных кристаллов картина может быть весьма сложной. Концепция "мягкой моды" установилась постепенно в результате ряда экспериментальных и теоретических исследований. Было

бы интересно увидеть полный анализ истории этого вопроса. Я могу на этот счет сделать лишь несколько замечаний. Так, впервые, насколько знаю, на "мягкую моду" обратили внимание Ландсберг и Мандельштам [26] в 1929 г. при исследовании комбинационного (рамановского) рассеяния света в кварце вблизи от $\alpha \rightleftharpoons \beta$ перехода. Оказалось, что линия 207 см^{-1} (при комнатной температуре) с повышением температуры расширяется и размывается, а в β -кварце (т.е. при $T > \Theta = 846 \text{ К}$) вообще исчезает.

В дальнейшем выяснилось [27–29], что частота этой линии с ростом температуры сильно понижается. Эти факты были учтены в статье А.П. Леванюка и моей [30], опубликованной в 1960 г. и посвященной спектральному составу света, рассеянного вблизи от точек фазового перехода 2-го рода. В этой статье, о "мягкой моде" — обращении в нуль частоты колебания, ответственного за переход, говорится как о хорошо известном понятии (соответствующая цитата приведена также в [8]).

Мне не хотелось бы, однако, подробнее останавливаться на вопросе о рассеянии света и "мягких модах", тем более что могу в этой связи сослаться на обзоры [31, 32]. Здесь же отмечу, что "мягкая мода" отчетливо фигурировала уже в статьях [3, 4], т.е. в 1949 г. Поскольку статьи [3, 4] не переводились на английский язык, приведу, хотя это уже было сделано в [8], довольно длинную цитату: "Остановимся также на дисперсии диэлектрической постоянной титаната бария. Задача эта значительно сложнее рассмотренной, так как не допускает чисто термодинамической трактовки. По сути дела, ее можно решить лишь на основе исследований колебаний кристаллической решетки. Однако некоторые высказывания и оценки дисперсии могут быть сделаны и без такого рассмотрения. Ограничимся для простоты случаем, когда поле направлено параллельно спонтанному моменту, т.е. по соответствующей оси куба". Далее, сравнивая статическое выражение $2\alpha P + 2\beta_1 P^3 = E$ (здесь P — поляризация по рассматриваемой оси) с уравнением движения для ангармонического осциллятора

$$m\ddot{\xi} + r\dot{\xi} + k\xi + s\xi^3 = eE,\quad (9)$$

приходим к уравнению (для поля $E = E_0 \exp(i\omega t)$)

$$\begin{aligned}\mu\ddot{P} + \nu\dot{P} + \alpha P + \beta_1 P^3 &= \frac{E_0}{2} \exp(i\omega t), \\ P &= eN\xi, \quad \mu = \frac{m}{2e^2N}, \quad \nu = \frac{r}{2e^2N}.\end{aligned}\quad (10)$$

Отсюда для диэлектрической постоянной ε получаются выражения

$$\left. \begin{aligned}\varepsilon &= \frac{2\pi}{\alpha + i\omega\nu - \omega^2\mu}, & T > \Theta, \\ \varepsilon &= \frac{2\pi}{-2\alpha + i\omega\nu - \omega^2\mu}, & T < \Theta.\end{aligned}\right\}\quad (11)$$

Из (11) и (3) ясно, что собственная частота ω_i рассматриваемого колебания вблизи от перехода 2-го рода такова:

$$\begin{aligned}\omega_i^2 &= \frac{\alpha}{\mu} = \frac{\alpha'_\Theta}{\mu}(T - \Theta), & T > \Theta, \\ \omega_i^2 &= \frac{2\alpha}{\mu} = \frac{2\alpha'_\Theta}{\mu}(\Theta - T), & T < \Theta.\end{aligned}\quad (12)$$

Очевидно, в точке перехода $\omega_i = 0$, а ω_i и есть "мягкая мода".

В [3] приводится оценка величины дисперсии, находящаяся в качественном согласии с только что опубликованными тогда измерениями [33]. Нужно заметить, что в [3, 4] выражения (12) не были выписаны. Мне кажется, что их получение из (11) очевидно, если только знать обычную формулу типа $\varepsilon = \varepsilon_\infty + A/(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)$. Но, быть может, я не прав и рассмотрение мягкой моды в [3, 4] действительно несколько туманно ("obscurely worded, even with benefit of hindsight", как заметил Кокрен [34]). Несколько подробнее пишу об этом в [8]⁴. Здесь же ограничусь замечанием, что во всяком случае не согласен с мнением (см. [1] § 1.1 и [35]), что концепция "мягкой моды" была "введена Андерсоном [36] и Кокреном [37] в 1960 г." (это цитата из [35]). Статьи Кокрена [37, 38] действительно ценны и богаче соответствующего раздела в [3, 4], но все же появились на 10 лет позже. Что же касается статьи Андерсона [36], то ее популярность является ярким примером цитирования "adapted by repetition". Как справедливо отметил Кокрен, доклад Андерсона [36] "в противоположность тому, чему верят многие, цитирующие эту статью, вообще не посвящен в основном мягким модам!" [34]. Добавлю для ясности, что книга, в которой опубликована статья Андерсона [36], была издана лишь на русском языке и я уверен, что ее даже не видели те, кто на нее ссылается (несколько подробнее см. [8]).

5. Доклад [8] был написан в 1985 г., т.е. еще до открытия высокотемпературной сверхпроводимости (ВТСП) в 1986–1987 гг. Однако сама проблема ВТСП обсуждалась начиная с 1964 г. (краткую историю вопроса см. в [39, 40]). При этом в литературе еще до 1986 г. нередко упоминалось о возможной связи между ВТСП и сегнетоэлектричеством (ссылки см. в [8]). В этой связи, очевидно, в приглашении сделать доклад [8] фигурировала просьба осветить такую связь. Поэтому последний раздел доклада [8] так и называется "Сегнетоэлектричество, мягкие моды и проблема высокотемпературной сверхпроводимости". Можно было бы надеяться, что сейчас — через 15 лет после обнаружения ВТСП, вопрос достаточно ясен. Но это не так, и даже сама природа (механизм) ВТСП в купратах остается неясной. Однако трудно сомневаться в том, что электрон-фононное взаимодействие играет существенную роль и в купратах [41], не говоря уже о недавно обнаруженной сверхпроводимости в MgB_2 [42]. Поэтому мне показалось уместным и в настоящем докладе кратко повторить сказанное в [8] в отношении некоторой связи (или известной родственности) между проблемой ВТСП и сегнетоэлектричеством.

Появление сегнетоэлектрического перехода часто (и с основанием) связывают с так называемой поляризационной "катастрофой" (см., например, [43], гл. 14). Эта "катастрофа" обусловлена учетом отличия среднего макроскопического электрического поля \mathbf{E} от эффективного или действующего поля \mathbf{E}_{eff} . Ограничившись для простоты изотропным телом или кубическим кристаллом, можно положить

$$\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} + f\mathbf{P}. \quad (13)$$

В твердом теле и в жидкостях для ряда моделей коэффициент $f = 4\pi/3$, и, таким образом, справедливо известное выражение $\mathbf{E}_{\text{eff}} = \mathbf{E} + (4\pi/3)\mathbf{P}$. Но, несомненно, это модельный результат и, например в разреженной плазме $f = 0$.

Используя (13) и выражение

$$\mathbf{P} = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi} \mathbf{E} = \chi N \mathbf{E}_{\text{eff}}, \quad (14)$$

где χ — поляризуемость рассматриваемых диполей и N их концентрация, получаем

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\chi N}{1 - f\chi N}, \quad (15)$$

откуда

$$\frac{\varepsilon - 1}{1 + (\varepsilon - 1)f/(4\pi)} = 4\pi\chi N. \quad (16)$$

При $f = 4\pi/3$ отсюда получаем известное выражение Клаузиуса–Моссотти или Лорентца–Лоренца (подробнее см. [44])

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} \chi N \quad (17)$$

(точнее, соотношением Лорентца–Лоренца называют выражение (17) с $\varepsilon = n^2$, где n — показатель преломления).

Из (15) очевидно, что при $f\chi N \rightarrow 1$ диэлектрическая постоянная (проницаемость) $\varepsilon \rightarrow \infty$. Это и есть поляризационная "катастрофа" (см. также [45]). При $f\chi N > 1$, согласно (15), уже $\varepsilon < 0$ (на слагаемое 1, которое следовало бы заменить на некоторую величину ε_0 , не обращаем внимания). Но при $f\chi N > 1$, т.е. $\varepsilon < 0$, решетка становится неустойчивой, и, таким образом, поляризационная "катастрофа" отвечает фазовому переходу с появлением спонтанной поляризации P_0 .

Как известно (см., например, [46]), при учете пространственной дисперсии ε в (15) — это продольная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_l(\omega, \mathbf{k})$, взятая при $\omega = 0$, $\mathbf{k} = 0$ (имеется в виду поле $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp[i(\omega t - \mathbf{k}\mathbf{r})]$). При этом решетка в однородном поле (т.е. при $k = 0$) устойчива лишь если

$$\varepsilon_l(0, 0) \geq 1. \quad (18)$$

Но вот если $k \neq 0$ (причем, скажем, $k \gg 1/L$, где L — размер тела), то условие устойчивости имеет вид (см. [39, 40] и указанную там литературу)

$$\frac{1}{\varepsilon_l(0, k)} \leq 1, \quad (19)$$

т.е. решетка устойчива и при $\varepsilon_l(0, k) \geq 1$, и при

$$\varepsilon_l(0, k) < 0, \quad k \neq 0. \quad (20)$$

Таким образом, мы видим, что при $k \neq 0$ поляризационная "катастрофа" не наступает и возможны отрицательные значения ε_l . Но именно это важно для теории сверхпроводимости, ибо при $\varepsilon_l < 0$ закон Кулона $V = e^2/(\varepsilon_l r)$ отвечает не отталкиванию, а притяжению между одноименными зарядами (конкретно, электро-

⁴ Отмечу, что в английском тексте доклада [8] редактор без моего ведома изменил фразу в полемике с Кокреном.

нами). Именно такое притяжение и нужно для образования куперовских пар и сверхпроводимости.

Здесь для наглядности дано несколько вульгаризованное объяснение. Однако суть дела в том, что для появления сверхпроводимости, во всяком случае, достаточно появления области с $\varepsilon_1(0, k) < 0$ при больших $k \sim k_F$, где k_F — значение k , отвечающее поверхности Ферми. Нужно заметить, что отрицательные значения $\varepsilon_1(0, k)$ для широкого интервала значений k не только возможны, но фактически существуют для целого ряда систем [47], причем за счет фононного вклада в ε_1 . Так или иначе, проблема ВТСП, а также гипотетической и желанной КТСП (комнатно-температурной сверхпроводимости) тесно связана с поиском веществ с $\varepsilon_1(0, k) < 0$ при возможных больших значениях $|\varepsilon_1(0, k)|$. При этом необходимо учитывать отличие E_{eff} от E . Какие в этом отношении имеются возможности, неясно; современное состояние проблемы освещено в [41]. Здесь я хотел лишь отметить некоторую связь между условиями появления сегнетоэлектричества и сверхпроводимости "на языке" диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(0, k)$.

6. Теория фазовых переходов Ландау [14, 16], как уже подчеркивалось, является теорией самосогласованного (среднего) поля, т.е. не учитывает флуктуаций при вычислении соответствующих величин (например, спонтанной поляризации P_0 ; см. (3)). Однако, пока флуктуации малы, их можно вычислять обычным способом, опираясь на теорию Ландау. При этом термодинамический потенциал (1), относящийся к пространственно-однородному случаю, нужно дополнить градиентным членом, т.е. записывать Φ в виде (полагая $E = 0$)

$$\Phi(P(\mathbf{r})) = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 + \delta(\nabla P)^2. \quad (21)$$

Здесь, очевидно, параметр порядка P есть компонента вектора \mathbf{P} по выделенной оси. Для вычисления флуктуаций используется разложение

$$\Delta P \equiv P - P_0 = \sum_{\mathbf{k}} P_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \quad (22)$$

и тогда обычным путем получаем (см., например, [16] § 116, 146 и [5, 8])

$$\overline{(\Delta P)^2} = \frac{k_B \Theta}{8\pi\delta} \sqrt{\frac{2|\alpha|}{\delta}} = \frac{k_B \Theta^{3/2} (\alpha'_\Theta)^{1/2} \tau^{1/2}}{4\sqrt{2}\pi\delta^{3/2}}, \quad (23)$$

где k_B — постоянная Больцмана, и имеется в виду типичный переход 2-го рода ($\gamma = 0$, $\beta = \beta_\Theta$, $\alpha = \alpha'_\Theta(T - \Theta)$, $\tau = (\Theta - T)/\Theta$) и выделена зависящая от температуры часть $\overline{(\Delta P)^2}$, причем черта сверху отвечает статистическому усреднению.

Флуктуации малы, если

$$\overline{(\Delta P)^2} \ll P_0^2 = \frac{\alpha'_\Theta(\Theta - T)}{\beta_\Theta}. \quad (24)$$

Из (23), (24) видим, что флуктуации малы, пока

$$\tau = \frac{\Theta - T}{\Theta} \gg \tau_0 = \frac{k_B^2 \Theta \beta_\Theta^2}{32\pi^2 \alpha'_\Theta \delta^3}, \quad (25)$$

где τ_0 определяется из условия $\overline{(\Delta P)^2} = P_0^2 = \alpha'_\Theta \Theta \tau_0 / \beta_\Theta$. Заметим, что условие типа (25) получается и несколько другим, но фактически совпадающим, путем (см. [48] и

[16], § 146). В [7, 8] приведено также выражение для τ_0 , в котором фигурируют скачок теплоемкости при переходе ΔC (см. (4)) и некоторый радиус корреляции $r = [\delta / (2\alpha'_\Theta \Theta)]^{1/2}$. Соответствующее выражение полезно при анализе вопроса о конкретных переходах. Такой анализ [7] (см. также [5, 8]) в свое время привел к заключению, что критическая область (область вблизи от точки перехода, в которой нарушается условие (25)) в случае сегнетоэлектриков еще не выявлена. На это имеются некоторые причины. К сожалению, я не знаком с современным состоянием вопроса и поэтому не буду здесь повторять некоторые замечания, содержащиеся в [7, 8]. Отмечу лишь, что особый интерес с точки зрения наблюдений критических явлений представляют, с одной стороны, жидкие сегнетоэлектрики (в этом случае, вероятно, отсутствуют осложнения, связанные с наличием деформаций и напряжений) и, с другой стороны, квазидвумерные сегнетоэлектрики, т.е. тонкие сегнетоэлектрические пленки. Как известно, в квазидвумерном случае флуктуации, вообще говоря, значительно превосходят флуктуации в трехмерных системах.

7. Исследования в области физики твердого тела и, в частности, по сегнетоэлектричеству и родственным явлениям в СССР, и теперь в России традиционно занимают видное место. Соответствующие ссылки были уже частично даны выше (см. [2–8, 10, 15, 17, 20, 24, 26, 30, 31, 45, 48]). Отмечу также монографии [49–51]. Вместе с тем, в предыдущих разделах доклада внимание было сосредоточено только на моих собственных работах. Если говорить о раннем периоде (с 1945 г. примерно по 1960 г.), то это понятно и, думаю, оправдано существом дела. Однако в дальнейшем я сегнетоэлектричеством систематически не занимался и являюсь соавтором лишь трех статей [6–8]. Разумеется, ни в докладе [8], ни выше я на освещение развития исследований сегнетоэлектриков после, скажем, 1960 г. ни в какой мере и не претендую. Но здесь представляется целесообразным хотя бы кратко перечислить те более поздние российские работы, в которых получены существенные результаты⁵.

В первую очередь нужно упомянуть о работе Инденбома [52], обратившего внимание на несобственные сегнетоэлектрики. В таких веществах параметром порядка является не электрическая поляризация \mathbf{P} , а некоторые другие физические величины (помимо [52] см. [17] § 20 и [51] гл. 4). Работа [52] была существенно развита Леванюком и Санниковым [53]. Эти же авторы [54] развивали теорию сегнетоэлектрических переходов, происходящих с участием промежуточной несоразмерной фазы (подробнее см., например, [51]). В случае несобственных переходов и переходов с участием несоразмерных фаз, как и ряде других (так сказать, нетривиальных переходов), теория Ландау [14, 16] работает во всю свою мощь, здесь без нее не обойтись.

Несоразмерным фазам и соответствующим переходам посвящено большое число работ, это целая область исследований [55, 56], останавливаться на которой здесь было бы неуместно, да и невозможно. Далее ограничусь лишь упоминанием первого, насколько знаю, рассмотрения доменной структуры в сегнетоэлектриках [57]. Поскольку я давно уже не слежу за соответствующей

⁵ В этом мне помог Д.Г. Санников, которому выражаю искреннюю благодарность также за замечания, сделанные при чтении рукописи.

литературой, хотел бы еще только заметить, что в последнее время обращают на себя внимание работы по жидким сегнетоэлектрикам (см., например, [58]) и сегнетоэлектрическим тонким пленкам [59, 60]. То обстоятельство, что возможно поверхностное (двумерное или квазидвумерное) сегнетоэлектричество, как и поверхностные ферромагнетизм и сверхпроводимость, было обращено внимание уже очень давно [61]⁶. Однако все такие поверхностные явления стали серьезно рассматриваться лишь сравнительно недавно.

В заключение упомяну об исследованиях ферротороиков (этот термин принадлежит Д.Г. Санникову). Помимо всем хорошо известных намагничивания \mathbf{M} и электрической поляризации \mathbf{P} и связанными с ними магнитного и электрического дипольных моментов $\mathbf{m} = \int \mathbf{M} dV$ и $\mathbf{p} = \int \mathbf{P} dV$, вещество (или вообще любая система зарядов и токов) характеризуется также плотностью тороидного момента \mathbf{T} и тороидным дипольным моментом $\mathbf{t} = \int \mathbf{T} dV$. Правда, плотность \mathbf{T} обычно называют просто тороидным моментом, так же как намагничивание иногда именуют магнитным моментом. При этом

$$\mathbf{j} = c \operatorname{rot} \mathbf{M} + c \operatorname{rot} \operatorname{rot} \mathbf{T}, \quad (26)$$

где \mathbf{j} — плотность тока в непроводящей системе.

До сравнительно недавнего времени возможность существования тороидного момента \mathbf{T} игнорировалась. Сейчас это, по-видимому, уже не имеет места, и о моменте \mathbf{T} упоминается даже в учебных пособиях (см., например, [63] гл. 7; там же и в [64–66] указана и другая литература). Дипольный тороидный момент определяется выражением

$$\begin{aligned} \mathbf{t} &= \int \mathbf{T} dV = \frac{1}{10c} \int \{(\mathbf{j} \mathbf{r}) \mathbf{r} - 2r^2 \mathbf{j}\} d\mathbf{r} = \\ &= \frac{1}{10c} \sum_i e_i \{(\mathbf{v}_i \mathbf{r}_i) \mathbf{r}_i - 2r_i^2 \mathbf{v}_i\}, \end{aligned} \quad (27)$$

где второе выражение выписано для точечных зарядов с

$$\mathbf{j} = \sum_i e_i \mathbf{v}_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i);$$

для сравнения напомним, что электрический дипольный момент в таких же условиях есть

$$\mathbf{p} = \int \rho \mathbf{r} d\mathbf{r} = \sum_i e_i \mathbf{r}_i$$

(этот момент не зависит от выбора начала координат, если $\sum_i e_i = 0$).

Физический смысл тороидного дипольного момента особенно ясен, если рассмотреть тороид с током (свернутый в тор соленоид). Для такого тороида момент $\mathbf{t} \neq 0$ и перпендикулярен к плоскости тороида, в то время как $\mathbf{p} = 0$ и $\mathbf{m} = 0$. Внутри тороида магнитное поле $\mathbf{H} \neq 0$, а вне его $\mathbf{H} = 0$ (разумеется, речь идет о простейшем случае, когда тороид не заряжен и не несет азимутального тока).

⁶ Не могу ручаться за то, что поверхностное упорядочение ферромагнитного, антиферромагнитного и сегнетоэлектрического типов кем-либо не упоминалось и ранее. Поверхностная сверхпроводимость обсуждалась в [62].

Трансформационные свойства \mathbf{T} такие же, как у \mathbf{j} , т.е. \mathbf{T} — полярный вектор. Вещества с $\mathbf{P} = 0$ и $\mathbf{M} = 0$, но с $\mathbf{T} \neq 0$ составляют некий особый класс веществ. Разумеется, возможны и "смешанные" случаи, когда не только \mathbf{T} , но \mathbf{P} и (или) \mathbf{M} также не равны нулю. Как уже было упомянуто, вещества с $\mathbf{T} \neq 0$ можно называть ферротороиками. Насколько мне известно, они впервые рассматривались в работе [64]⁷ и затем изучались в статьях [65, 66].

Оглядываясь на 56 лет, прошедших со времени открытия сегнетоэлектричества в титанате бария и опубликования моей статьи [2], я ясно вижу, как много было сделано за эти годы. Сожалею о том, что не принял достаточно активного участия в соответствующих исследованиях. Но, как известно, "нельзя объять необъятного". Имеются все основания предполагать, что дальнейшее изучение различных сегнетоэлектриков (ферроэлектриков), ферроэластиков и ферротороиков принесет немало интересного. Мне лично представляются, как уже было отмечено, заслуживающими особого внимания жидкие кристаллы (жидкие сегнетоэлектрики) и квазидвумерные (поверхностные) эффекты и, в частности, поверхностное сегнетоэлектричество. Возможно, какие-то сюрпризы готовят нам и ферротороики.

Список литературы

1. Лайнс М, Гласс А *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (М.: Мир, 1981)
2. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **15** 739 (1945); Ginsburg V J. *Phys. USSR* **10** 107 (1946)
3. Гинзбург В Л *ЖЭТФ* **19** 36 (1949)
4. Гинзбург В Л *УФН* **38** 490 (1949)
5. Гинзбург В Л *ФТТ* **2** 2031 (1960)
6. Гинзбург В Л, Собянин А А *ФТТ* **25** 2017 (1983)
7. Ginsburg V L, Levanyuk A P, Sobyannin A A *Ferroelectrics* **73** 171 (1987)
8. Гинзбург В Л *Труды ФИАН* **180** 3 (1987); Ginsburg V L *Ferroelectrics* **76** 3 (1987)
9. Valasek J *Phys. Rev.* **15** 537 (1920); **17** 475 (1921)
10. Курчатов И В *Сегнетоэлектрики* (Л.-М.: ГТТИ, 1933); Kurchatov I V *Le Champ Moléculaire Dans les Diélectriques: Les sels de Seignette* (Paris: Hermann et cie, 1936)
11. Jaffe H R *Phys. Rev.* **51** 43 (1937); **53** 917 (1938)
12. Mueller H *Phys. Rev.* **57** 829 (1940); **58** 805 (1940)
13. Cady W G *Piezoelectricity: An Introduction to the Theory and Applications of Electromechanical Phenomena in Crystals* (New York: McGraw-Hill Book Co., 1946) [Русский перевод: Кэди У *Пьезоэлектричество и его практические применения* (М.: ИИЛ, 1949)]
14. Ландау Л Д *ЖЭТФ* **7** 19, 627 (1937); Landau L D *Phys. Z. Sowjetunion* **11** 26, 545 (1937)
15. Вул Б М, Гольдман И М *ДАН СССР* **46** 139 (1945)
16. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Статистическая физика Ч. 1* (М.: Наука, 1995)
17. Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Электродинамика сплошных сред* § 19 (М.: Наука, 1992) с. 124
18. Megaw H D *Proc. Phys. Soc. London* **58** 133 (1946)
19. Roberts S *Phys. Rev.* **71** 890 (1947)
20. Ржанов А В *УФН* **38** 461 (1949)
21. Devonshire A F *Philos. Mag.* **40** 1040 (1949)

⁷ В [64] ферротороики нас интересовали в особенности в связи с возможностью существования сверхдиамагнетиков. Эта проблема остается неясной и до сих пор. Некоторые модельные соображения позволяют надеяться на то, что немагнитные ферротороики могут обладать большой диамагнитной восприимчивостью, т.е. оказаться сверхдиамагнетиками.

22. Devonshire A F *Philos. Mag.* **42** 1065 (1951)
23. Devonshire A F *Adv. Phys.* **3** 85 (1954)
24. Ширококов М Я, Холоденко Л П *ЖЭТФ* **21** 1239 (1951); Холоденко Л П, Ширококов М Я *ЖЭТФ* **21** 1250 (1951)
25. Kay H F, Voudsen P *Philos. Mag.* **40** 1019 (1949)
26. Landsberg G S, Mandelstam L I *Z. Phys.* **58** 250 (1929)
27. Ney M J *Z. Phys.* **68** 554 (1931)
28. Nadungadi T M *Proc. Indian Acad. Sci. Sect. A* **11** 85 (1940)
29. Narayanaswamy P K *Proc. Indian Acad. Sci.* **26** 521 (1947)
30. Гинзбург В Л, Леванюк А П *ЖЭТФ* **39** 192 (1960)
31. Ginzburg V L, Levanyuk A P, Sobyannin A A *Phys. Rep.* **57** 151 (1980); См. также статью в книге: *Light Scattering Near Phase Transitions* (Eds H Z Cummins, A P Levanyuk) (Amsterdam: North-Holland, 1983) p. 3
32. Krishnan R S *Ferroelectrics* **35** 9 (1981)
33. Powles J G *Nature* **162** 614 (1948)
34. Cochran W *Ferroelectrics* **35** 3 (1981)
35. Cowley R A *Ferroelectrics* **53** 27 (1984)
36. Андерсон П В, в кн. *Физика диэлектриков. Труды 2-й Всесоюз. конф., Москва, 1958* (Отв. ред. Г И Сканиви) (М.: Изд-во АН СССР, 1960) с. 290
37. Cochran W *Adv. Phys.* **9** 387 (1960)
38. Cochran W *Phys. Rev. Lett.* **3** 412 (1959)
39. Гинзбург В Л *УФН* **170** 619 (2000)
40. Проблема высокотемпературной сверхпроводимости (Под ред. В Л Гинзбурга, Д А Киржница) (М.: Наука, 1977)
41. Максимов Е Г *УФН* **170** 1033 (2000)
42. Nagamatsu J et al. *Nature* **410** 63 (2001)
43. Киттель Ч *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978)
44. Виноградов А П *Радиотехн. и электрон.* **45** 901 (2000)
45. Иванов О В, Шпорт Д А, Максимов Е Г *ЖЭТФ* **114** 333 (1998)
46. Агранович В М, Гинзбург В Л *Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов* 2-е изд. (М.: Наука, 1979)
47. Dolgov O V, Kirzhnits D A, Maksimov E G *Rev. Mod. Phys.* **53** 81 (1981)
48. Леванюк А П *ЖЭТФ* **36** 810 (1959)
49. Смоленский Г А и др. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики* (Л.: Наука, 1971)
50. Вакс В Г *Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектричества* (М.: Наука, 1973)
51. Струков Б А, Леванюк А П *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*⁸ 2-е изд. (М.: Наука, 1995)
52. Инденбом В Л *Кристаллография* **5** 115 (1960)
53. Леванюк А П, Санников Д Г *ЖЭТФ* **55** 256 (1968); *ФТТ* **12** 2997 (1970)
54. Леванюк А П, Санников Д Г *ФТТ* **18** 423, 1927 (1976)
55. Cummins H Z *Phys. Rep.* **185** 211 (1990)
56. Blinc R, Levanyuk A P (Eds) *Incommensurate Phases in Dielectrics* Vol. 1, 2 (Amsterdam: North-Holland, 1985, 1986)
57. Жирнов В А *ЖЭТФ* **35** 1175 (1958)
58. Lehmann W et al. *Nature* **410** 447 (2001)
59. Блинов Л М и др. *УФН* **170** 247 (2000)
60. Bratkovsky A M, Levanyuk A P *Phys. Rev. Lett.* **86** 3642 (2001)
61. Булаевский Л Н, Гинзбург В Л *ФММ* **17** 631 (1964)
62. Гинзбург В Л, Киржниц Д А *ЖЭТФ* **46** 397 (1964)
63. Гинзбург В Л *Теоретическая физика и астрофизика* 3-е изд. (М.: Наука, 1987) [Ginzburg V L *Applications of Electrodynamics in Theoretical Physics and Astrophysics* 2nd rev. engl. ed. (New York: Gordon and Breach, 1989)]
64. Ginzburg V L, Gorbatshevich A A, Kopayev Yu V, Volkov B A *Solid State Commun.* **50** 339 (1984)
65. Санников Д Г, Желудев И С *ФТТ* **27** 1369 (1985)
66. Санников Д Г *ЖЭТФ* **111** 536 (1997); *Письма в ЖЭТФ* **73** 447 (2001)

⁸ В этой книге история исследований сегнетоэлектриков не освещена, но имеется список соответствующей литературы, в основном, на русском языке

Phase transitions in ferroelectrics (some historical notes)

V.L. Ginzburg

*P.N. Lebedev Physics Institute, Russian Academy of Sciences,
Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 135-85 70
Fax (7-095) 135-85 33
E-mail: ginzburg@lpi.ru*

The 10th International Conference on ferroelectricity was held on 3–7 September, 2001 in Madrid, Spain. At a plenary session of the conference, a talk was delivered, whose content is presented in the present paper. The paper is primarily concerned with the work of V.L. Ginzburg and other Russian physicists on the theory of ferroelectric phenomena.

PACS numbers: 01.10.Fv, **01.65.+g**, 77.80.Bh

Bibliography — 66 references

Received 14 September 2001