

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**ТЕОРИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ*****В. Л. Гинзбург*****СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	490
1. Теория сегнетоэлектрических явлений без учёта анизотропии и напряжений	493
2. Случай фазового перехода, близкого к критической точке Кюри	500
3. Анизотропия диэлектрических свойств и пьезоэффект в титанате бария	503
4. Свойства сегнетовой соли	511
5. Пироэлектрики, сегнетоэлектрики и ферромагнетики	515

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно уже довольно большое количество кристаллов, обладающих аномальными диэлектрическими свойствами и называемых сегнетоэлектриками или ферроэлектриками. Это последнее название, применяемое главным образом в иностранной литературе, отражает тот факт, что вещества рассматриваемого класса являются электрическими аналогами ферромагнетиков. Однако, поскольку ни одно из этих веществ не содержит железа, мы будем пользоваться термином сегнетоэлектрик, связанным с первым обнаруженным представителем подобных кристаллов — сегнетовой солью. Помимо сегнетовой соли $\text{NaKC}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, подробно изученной И. В. Курчатовым, П. П. Кобеко и др.¹, сегнетоэлектриками являются KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 , те же дейтерозамещённые соли (например, KD_2PO_4), некоторые смешанные кристаллы¹ и, наконец, титанат бария (BaTiO_3), сегнетоэлектрические свойства которого были открыты Б. М. Вулом и И. М. Гольдман² совсем недавно.

Отличительной особенностью сегнетоэлектриков является существование некоторой температуры Θ , называемой температурой Кюри, выше которой поляризация в слабом поле линейна с полем, т. е.

V 44

$P = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = \chi E$, но восприимчивость χ подчиняется закону Кюри-Вейсса:

$$\chi = \frac{\text{const}}{T - \Theta}.$$

В случае сегнетовой соли имеются две точки Кюри: верхняя Θ_h и нижняя Θ_l . Выше точки Кюри (или в случае сегнетовой соли при $T > \Theta_h$ и $T < \Theta_l$) при равном нулю поле E поляризация в кристалле равна нулю. Ниже точки Кюри (или для сегнетовой соли при $\Theta_l < T < \Theta_h$), напротив, кристалл обладает спонтанной поляризацией P_0 , т. е. его поляризация отлична от нуля и в поле, равном нулю. В точке (или точках) Кюри имеет, таким образом, место фазовый переход из непироэлектрического кристалла в пироэлектрический, причём пироэлектрическим мы называем любой кристалл с $P_0 \neq 0$. Область температур, где в сегнетоэлектрике $P_0 \neq 0$ называется сегнетоэлектрической областью (ниже для краткости мы обычно будем предполагать, что сегнетоэлектрической является вся область температур T , меньших температуры Кюри Θ , как это имеет место во всех случаях, кроме сегнетовой соли). В сегнетоэлектрической области поляризация, даже в относительно слабых полях, нелинейно зависит от напряжённости электрического поля, и наблюдается гистерезис. Вообще поведение сегнетоэлектриков в этой области аналогично поведению ферромагнетиков ниже точки Кюри. В частности, свободный (т. е., например, не находящийся в конденсаторе) сегнетоэлектрический кристалл, так же как ферромагнетик, распадается на области (домены) спонтанной поляризации таким образом, что средняя поляризация во всём кристалле равна нулю.

Это разбиение обусловлено наличием границ и вызвано тем, что в отсутствии разбиения на домены на поверхности кристалла появляются связанные электрические заряды, являющиеся источниками электрического поля внутри и вне кристалла. Наличие этого поля и приводит к тому, что неразбиение на домены, вообще говоря, энергетически невыгодно. Однако наблюдающееся разбиение на домены можно в известной мере считать вторичным эффектом, а в некоторых условиях оно вообще не должно иметь места (разбиение не должно наблюдаться при помещении сегнетоэлектрика в конденсатор; см. раздел 1). В силу сказанного при рассмотрении ряда важных вопросов (например, таких как температурная зависимость спонтанной поляризации) от разбиения сегнетоэлектрика на домены можно отвлечься. Как будет показано далее, для того чтобы наблюдались все типичные для сегнетоэлектриков явления, необходимо, чтобы фазовый переход, имеющий место в точке Кюри, был переходом 2-го рода или переходом 1-го рода, но близким к так называемой критической точке Кюри, отделяющей на P, T -диаграмме линию точек Кюри, т. е. точек, в которых имеет место переход 2-го рода, от линии фазовых переходов 1-го рода⁸.

Температуры Кюри для известных сегнетоэлектриков приведены в таблице.

В случае титаната бария температура Θ указана в широких пределах, так как её значение довольно сильно меняется в зависимости от наличия примесей и, возможно, под влиянием других факторов (напряжения, неоднородности).

Температуры Кюри для сегнетоэлектриков

Вещество	Температура Кюри	
	в градусах Кельвина	в градусах Цельсия
Сегнетова соль $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\Theta_h = 297$ $\Theta_l = 255$	+ 24 - 18
KH_2PO_4	122	- 151
KD_2PO_4	213	- 60
KH_2AsO_4	96	- 177
BaTiO_3	$\sim 350 \div 390$	80-120

Максимальная спонтанная поляризация в случае сегнетовой соли наблюдается при температуре 3°C и равна $P_{0,\text{max}} = 735$ CGSE единиц. Для сегнетоэлектриков с одной точкой Кюри поляризация максимальна, повидимому, при $T = 0^\circ$); впрочем, при температурах, на несколько десятков градусов меньших Θ , поляризация меняется слабо, и соответствующее значение P_0 близко к максимальному. Для KH_2PO_4 , $P_{0,\text{max}} = 1,41 \cdot 10^4$, для других веществ этого типа значение $P_{0,\text{max}}$ того же порядка; для BaTiO_3 $P_{0,\text{max}} \simeq 5 \cdot 10^4$.

Приводить и обсуждать экспериментальные данные мы здесь сколько-нибудь подробно не будем, отсылая к книге Кэди⁴ и, в отношении BaTiO_3 , к обзору А. В. Ржанова⁵. Целью же настоящей статьи является в первую очередь изложение феноменологической (термодинамической) теории сегнетоэлектрических явлений, основанное на работах^{6,7}. При этом основное внимание уделено общим вопросам и слу́чаю титаната бария. Коснуться с достаточной полнотой очень важного

*) Мы отвлекаемся здесь от того факта, что при температурах около $+5^\circ$ и -70°C в титанате бария происходят фазовые превращения, которые, однако, не связаны с исчезновением спонтанной поляризации, т. е. имеют место в пределах пироэлектрической модификации. Эти переходы являются, быть может, переходами 1-го рода (в пользу этого предположения говорит имеющееся, повидимому, место наличие переохлаждения и перегрева, а также скачка ϵ ; см. W. Mergz, Phys. Rev. 75, 687 (1949)) и, вероятно, связаны с изменениями величины вектора спонтанной поляризации и его ориентации относительно осей решётки.

Это тем
Физ. Журн.
"8, v. 76, 1949"

случая сегнетовой соли автор не имел возможности, так как не занимался этим вопросом (см., однако, раздел 4; свойства сегнетовой соли в отличие от свойств BaTiO_3 подробно обсуждаются в⁴). По той же причине не освещены вопросы, связанные с микроскопической (молекулярной) теорией сегнетоэлектриков и, таким образом, настоящая статья не претендует на полноту.

Заканчивая это введение, подчеркнём ещё раз большой удельный вес и руководящую роль работ и открытий советских авторов в области изучения сегнетоэлектрических явлений (работы И. В. Курчатова, Б. М. Вула и ряда других авторов; см. цитированные работы советских авторов и содержащиеся в них ссылки на литературу).

1. ТЕОРИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ БЕЗ УЧЁТА АНИЗОТРОПИИ И НАПРЯЖЕНИЙ⁶

Выше было указано, что основной, определяющей особенностью сегнетоэлектриков является наличие точки Кюри—точки фазового перехода 2-го рода из непироэлектрической модификации в пироэлектрическую. Для того чтобы убедиться в справедливости этого утверждения и, главное, получить ряд важных соотношений, рассмотрим поведение кристалла вблизи точки пироэлектрического фазового перехода 2-го рода. При этом предположим, что механические напряжения отсутствуют и анизотропией диэлектрических свойств можно пренебречь. Точнее, будем считать, что поляризация и электрическое поле параллельны, что может иметь место как в случае изотропии, так и в значительно более интересном случае, когда мы интересуемся только поляризацией и полем, направленными по сегнетоэлектрической оси—оси спонтанной поляризации кристалла. Для всех известных сегнетоэлектриков, кроме BaTiO_3 , имеется лишь одна сегнетоэлектрическая ось, выделенная выше точки Кюри. Для таких веществ указанный случай поляризации по оси только и имеет существенное значение.

При сделанных предположениях состояние тела помимо температуры T и давления p характеризуется одним параметром — поляризацией P . При отсутствии электрического поля E спонтанная поляризация P_0 может быть выбрана в качестве того параметра ξ , который фигурирует в общей теории фазовых переходов 2-го рода⁸, равен нулю в неупорядоченном (непироэлектрическом) состоянии и отличен от нуля в упорядоченном (пироэлектрическом) состоянии.

В случае перехода 2-го рода в точке Кюри, по определению, $P_0 = 0$ и, следовательно, вблизи этой точки термодинамический потенциал Φ можно, вообще говоря, разложить в ряд по степеням P_0 и ограничиться лишь первыми существенными членами этого ряда; поскольку при замене P_0 на $-P_0$ значение Φ измениться не может (в силу полной равноправности обоих взаимопротивоположных направлений, параллельных сегнетоэлектрической оси), потенциал должен быть функцией

лишь P_0^2 , а не P_0 . Мы напишем соответствующее разложение, сразу допуская также наличие электрического поля E :

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

где Φ_0 , α , β — функции давления p и температуры T .

В (1) независимыми переменными являются p , T и E ; если в качестве независимых переменных выбрать p , T и P , то роль потенциала Φ играет другой потенциал (свободная энергия)

$$F = \Phi + EP. \quad (2)$$

При $E = 0$ потенциалы Φ и F равны друг другу. Далее, как известно,

$$E = \frac{\partial F}{\partial P}, \quad P = -\frac{\partial \Phi}{\partial E}. \quad (3)$$

Рассмотрим вначале случай, когда поле E равно нулю, т. е. $P = P_0$. В состояний равновесия потенциал Φ при заданных E и T должен быть минимален, т. е.

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0 \quad \text{и} \quad \frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0.$$

Первое из этих условий или использование одной из формул (3) приводит при $E = 0$ к уравнению $\alpha P_0 + \beta P_0^3 = 0$, которое имеет решения:

$$P_0 = 0, \quad (4a)$$

$$P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (4b)$$

Из условия

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = 2\alpha + 6\beta P_0^2 > 0$$

явствует, что решение (4a) соответствует состоянию равновесия, если $\alpha > 0$. Выше точки Кюри, т. е. при $T > \Theta$, спонтанная поляризация в сегнетоэлектрике как раз и должна равняться нулю и, таким образом, ясно, что при $T > \Theta$ $\alpha > 0$. Ниже точки Кюри, где $P_0 \neq 0$, решение (4a) не должно отвечать минимуму Φ и, следовательно, при $T < \Theta$ $\alpha < 0$. В самой точке Кюри, таким образом,

$$\alpha(T = \Theta) \equiv \alpha_\Theta = 0. \quad (5)$$

Ниже точки Кюри, где $\alpha < 0$, минимуму Φ отвечает решение (4b), причём, поскольку $P_0^2 > 0$, коэффициент β должен быть положительным. Вблизи точки Кюри можно считать, что

$$\beta(T) = \beta(\Theta) \equiv \beta_\Theta > 0 \quad (6)$$

и

$$\alpha(T) = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_{T=\Theta} (T - \Theta) \equiv \alpha'_\Theta (T - \Theta), \quad (7)$$

где $\alpha'_\Theta > 0$.

Разложение (1) пригодно только вблизи точки Кюри, так как при удалении от этой точки нужно учитывать члены, пропорциональные P_0^6 , P_0^8 и т. д. Необходимо сохранить в (1) член порядка P_0^4 связана, очевидно, с обращением в точке Кюри в нуль коэффициента α . Учитывая (4б) и (7), вблизи точки Кюри имеем

$$\left. \begin{aligned} P_0^2(T) &= \frac{\alpha'_\Theta(\Theta - T)}{\beta_\Theta}, \\ T &\ll \Theta. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Энтропия упорядоченной (пироэлектрической) фазы вблизи точки Кюри равна

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = S_0 - P_0^2 \alpha'_\Theta = S_0 + \frac{(\alpha'_\Theta)^2}{\beta_\Theta} (T - \Theta), \quad (9)$$

где $S_0 = \frac{\partial \Phi_0}{\partial T}$ — энтропия неупорядоченной (непироэлектрической) фазы. При $T = \Theta$ $S = S_0$ и, как это должно быть при переходе 2-го рода, скрытая теплота перехода равна нулю. В точке Кюри имеет, однако, место скачок теплоёмкости

$$\Delta c_\Theta = \frac{\Theta}{\beta_\Theta} (\alpha'_\Theta)^2, \quad (10)$$

где

$$\Delta c_\Theta = c_p - c_{0p}, \quad c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad c_{0p} = T \left(\frac{\partial S_0}{\partial T} \right)_p.$$

В пределах точности приведённых формул, не учитывающих наличие в (1) членов более высокого порядка, чем $\frac{\beta}{2} P_0^4$, разность теплоёмкостей Δc вблизи точки Кюри от T не зависит и равна выражению (10). Учитывая (8) и (10), можно написать

$$P_0^2(T) = \frac{\Delta c_\Theta}{\Theta \alpha'_\Theta} (\Theta - T), \quad (11)$$

т. е. исключить из (8) величину β_Θ , равную

$$\beta_\Theta = \frac{\Theta (\alpha'_\Theta)^2}{\Delta c_\Theta}. \quad (12)$$

Формула (11) имеет значение потому, что все входящие в неё величины α'_Θ , Δc_Θ и P_0^2 могут быть измерены независимо друг от друга. Так Δc_Θ определяется калориметрически, P_0^2 можно определить по заряду конденсатора с сегнетоэлектриком (см. ниже) и α'_Θ определяется из измерений диэлектрической постоянной, к вычислению которой мы переходим.

Полагая в (1) поле E не равным нулю, с помощью соотношения (3) находим

$$2\alpha P + 2\beta P^3 = E. \quad (13)$$

Поляризация P при наличии поля может быть представлена в виде суммы спонтанной поляризации и индуцированной поляризации P_{ii} :

$$P = P_0 + P_{ii}; \quad (14)$$

по сути дела формула (14) определяет поляризацию P_{ii} .

В достаточно слабом поле поляризация P_{ii} , как это оправдывается дальнейшим расчётом, пропорциональна полю E :

$$P_{ii} = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} E, \quad (15)$$

где коэффициент пропорциональности записан в виде $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ в соответствии с обычным определением диэлектрической постоянной ϵ . Выше точки Кюри $P_0 = 0$ и в достаточно слабом поле всегда $2\alpha P = 2\alpha P_{ii} = E$; таким образом, выше точки Кюри на любом ϵ от неё расстоянии

$$\epsilon - 1 = \frac{2\pi}{\alpha(p, T)} \quad (T > \Theta). \quad (16)$$

Вблизи точки Кюри, учитывая (7) и пренебрегая единицей по сравнению с ϵ , получаем закон Кюри-Вейсса:

$$\epsilon = \frac{2\pi}{\alpha'_\Theta (T - \Theta)} \quad (T > \Theta). \quad (17)$$

Ниже точки Кюри из (13) можно получить значение ϵ лишь вблизи от этой точки; используя (13), (14) и (15) и предполагая

$$P_{ii} \ll P_0, \quad (18)$$

что в достаточно слабом поле всегда имеет место, находим

$$\epsilon = - \frac{\pi}{\alpha'_\Theta (T - \Theta)} \quad (T < \Theta). \quad (19)$$

Поскольку в исходной формуле не учтены старшие члены порядка P^6 и т. д., выражение (19) для ϵ справедливо с точностью до постоянной $\epsilon_0 \ll \epsilon$ [по этой причине в (19) не имеет смысла писать вместо ϵ выражение $\epsilon - 1$]. Из (17) и (19) ясно, что наклон прямой $1/\epsilon(T)$ выше точки Кюри вдвое меньший, чем ниже этой точки («закон двойки»).

Полученные результаты (появление спонтанной поляризации, закон Кюри-Вейсса для ϵ , скачок теплоёмкости), отвечающие основным экспериментальным фактам, известным для сегнетоэлектриков, свидетельствуют о том, что исходная трактовка сегнетоэлектрического перехода как фазового перехода 2-го рода из непироэлектрической модификации в пироэлектрическую является правильной.

Стремление ϵ к бесконечности при приближении к точке Кюри физически вполне понятно. Вблизи точки Кюри решётка является «рыхлой» и уже при самом незначительном понижении температуры ниже температуры Θ возникает спонтанная поляризация P_0 . Понятно, что в этой области слабое внешнее электрическое поле также будет вызывать огромную поляризацию, т. е. значение ϵ в этой области температур должно быть очень велико, и при $T \rightarrow \Theta$ $\epsilon \rightarrow \infty$.

Заметим, что в случае фазового перехода 2-го рода, не связанного с появлением пироэлектрической поляризации и характеризуемого некоторым параметром ξ , не имеющим отношения к поляризации, величина ε непрерывна, а $\frac{d\varepsilon}{dT}$ испытывает скачок. В случае перехода 1-го рода испытывает скачок сама диэлектрическая постоянная ε .

Среди фазовых переходов 1-го рода особое место занимают переходы, близкие к переходам 2-го рода. Физически очевидно, что переход 1-го рода, очень близкий к переходу 2-го рода, т. е. лежащий вблизи от так называемой критической точки Кюри³, будет мало чем отличаться от перехода 2-го рода.

В этой связи, с точки зрения сегнетоэлектрических явлений, приобретают интерес фазовые переходы 1-го рода, близкие к переходам 2-го рода и связанные с появлением пироэлектрической поляризации. На этом случае, имеющем, повидимому, прямое отношение к сегнетоэлектрикам типа KH_2PO_4 , мы остановимся в § 2.

Вблизи точки Кюри, как ясно из (13) и сказанного, поляризация зависит от поля линейно только в весьма слабом поле. И если в обычных диэлектриках нелинейность поляризации в зависимости от поля не проявляется, так как раньше наступает пробой, то в сегнетоэлектриках это уже не так. Действительно, при любом поле E можно в принципе подойти к точке Кюри так близко, что нелинейность будет уже существенна, так как в (13) $\alpha_0 = 0$ и $\beta = \beta_0 > 0$. Согласно (13)

$$\frac{dP}{dE} = \frac{\varepsilon_d}{4\pi} = \frac{1}{2\alpha + 6\beta P^2} = \frac{1}{2\alpha_0(T - \Theta) + 6\beta_0 P^2}, \quad (20)$$

где производная берётся при постоянных температуре и давлении, и ε_d , по определению, есть дифференциальная диэлектрическая постоянная.

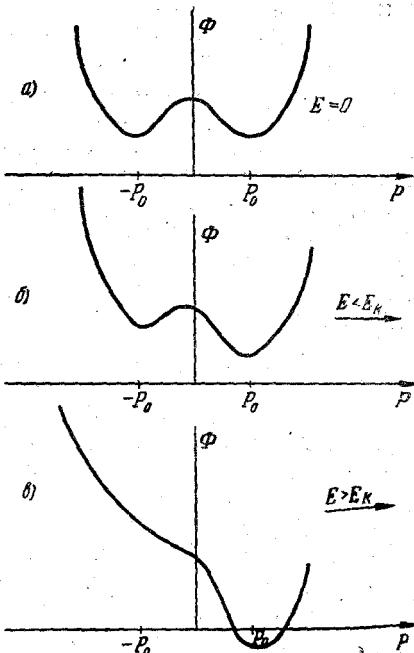


Рис. 1.

Пока нелинейность мала, т. е. с точностью до членов порядка E^2 включительно, выше точки Кюри, используя (20) и (15)–(17), имеем

$$\varepsilon_d = 4\pi \left(\frac{dP}{dE} \right) = \frac{2\pi}{\frac{3\beta_\Theta E^2}{\alpha'_\Theta (T - \Theta) + \frac{4(\alpha'_\Theta)^2 (T - \Theta)^2}}}. \quad (21)$$

Разумеется, при $E \rightarrow 0$ формула (21) переходит в (17).

При $T < \Theta$ и отсутствии поля потенциал Φ как функция P имеет вид, схематически представленный на рис. 1, а. Кривая $\Phi(P)$ имеет два минимума, отвечающие спонтанной поляризации $\pm P_0$, т. е. поляризации $|P_0|$, направленной в одном из двух возможных взаимопротивоположных направлений. При наложении поля E кривая $\Phi(P)$ имеет только один абсолютный минимум, соответствующий поляризации, направленной по полю. При этом в не слишком сильных полях помимо этого абсолютного минимума имеется также относительный минимум, отвечающий поляризации, направленной против поля (рис. 1, б). Однако при некотором поле E_k этот второй минимум исчезает и, таким образом, при $E \geq E_k$ на кривой имеется вообще только один экстремум (минимум) (рис. 1, в). Используя формулу (13), легко видеть, что поле E_k равно (при $E = E_k$ уравнение (13) имеет кратный корень)

$$E_k = \frac{4}{3^{3/2}} |\alpha| \cdot |P_0| = 4\beta_\Theta \left[\frac{\alpha'_\Theta (\Theta - T)}{3\beta_\Theta} \right]^{3/2}, \quad (22)$$

где при переходе ко второму выражению использована формула (8).

До сих пор рассматривался монокристаллический однородно поляризованный сегнетоэлектрик. Фактически же всякий изолированный сегнетоэлектрический образец в состоянии равновесия и при отсутствии поля в среднем не поляризован, а разбивается на области (домены) спонтанной поляризации. Разбиение на области можно считать обусловленным ограниченностью образца и оно происходит по той же причине, что и разбиение на области ферромагнетиков. Дело в том, что если конечный образец поляризован, то на его поверхности имеются связанные электрические заряды, приводящие к появлению в окружающем образец пространстве электрического поля.

Энергия этого поля, плотность которой равна $\frac{E^2}{8\pi}$, прибавляется к полной свободной энергии образца, увеличивая её. Поэтому энергетически более выгодно разбиение образца на домены, в пределах каждого из которых поляризация однородна, но в разных доменах направлена различно, так что в среднем поляризация образца равна нулю. Поэтому, если отвлечься от полей рассеяния, возникающих на границах доменов, поле вне образца равно нулю. Размеры и конфигурация доменов в состоянии термодинамического равновесия определяются из условия минимальности полной свободной энергии тела, включающей его объёмную свободную энергию, поверхностную энергию на границах доменов и энергию электрического поля.

Число
полюсовых
максимумов!

Весьма существенно подчеркнуть, что разбиение сегнетоэлектрика на области можно, по крайней мере в принципе, устраниć, помещая его в конденсатор. Действительно, рассмотрим сегнетоэлектрик, находящийся в плоском бесконечном конденсаторе, причем поляризация направлена перпендикулярно к пластинам конденсатора (рис. 2). На границах сегнетоэлектрика при этом имеются связанные заряды с плотностью $\sigma_{\text{связ}} = \pm P_0$. Если теперь зарядить обкладки конденсатора свободными зарядами с плотностью той же величины, но обратного знака, то, очевидно, плотность полного заряда будет равна нулю, а значит, как внутри конденсатора, так и вне его будет равняться нулю и поле E^*). Таким образом, в рассматриваемом случае $E = 0$, $P = P_0$, и электрическая индукция $D = 4\pi P_0$. Проведённое выше рассмотрение свойств сегнетоэлектриков относится непосредственно как раз к образцу, не распавшемуся на домены, т. е. помещённому в конденсатор и соответствующим образом «приготовленному». Если же образец разбит на домены, то влияние внешнего поля будет сказываться не только на изменении его «истинной» индуцированной поляризации, но и на изменении самой доменной структуры. Это изменение связано в первую очередь с ростом удельного веса доменов с поляризацией, направленной по полю за счёт доменов с противоположным направлением поляризации (для определённости мы здесь говорим о случае, когда имеются лишь домены указанных двух типов, что, вообще говоря, конечно, неверно). Поляризация сегнетоэлектриков в поле, связанная с переориентацией доменов и вообще изменением доменной структуры, соответствует процессу технического намагничивания в ферромагнетиках. Однако в то время как в ферромагнетиках процесс «истинного» (индуцированного) намагничивания (т. е. изменение намагничения M в пределах домена под влиянием внешнего поля) обычно, по крайней мере в слабых полях, не играет никакой роли, в сегнетоэлектриках «истинная» поляризация и восприимчивость весьма существенны, так как соответствующее значение ε достигает многих тысяч. На этом различии мы ещё остановимся в разделе 5.

Поляризация сегнетоэлектриков, связанная с изменением доменной структуры, сопровождается обычно необратимыми процессами и приводит к гистерезису. Переориентация отдельных доменов в ряде слу-

*) Для получения распределения зарядов, указанного на рис. 2, можно например, включить конденсатор в цепь некоторой э. д. с. при $T > \Theta$. Последующее охлаждение приведёт к появлению поляризации, но поле E остаётся вне конденсатора равным нулю. Внешняя э. д. с. может после этого быть выключена, а конденсатор закорочен.

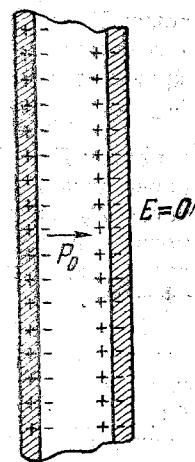


Рис. 2.

чаев происходит весьма резко и по своим проявлениям аналогична эффекту Баркгаузена в ферромагнетиках. Вопрос о характере разбиения сегнетоэлектриков на области и влиянии поля на доменную структуру относительно мало изучен экспериментально и не подвергался ещё теоретическому анализу, в силу чего мы лишены возможности остановиться на нём подробнее.

Заметим, что наличие большой индуцированной поляризации вблизи точки Кюри делает в этой области невозможным непосредственное, без специального анализа, определение спонтанной поляризации из кривых гистерезиса. В самом деле при $P_0 \sim 10^4$ и $\epsilon \sim 5 \cdot 10^8$ в поле $E \sim 10 = 3 \cdot 10^8 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$, $P_u = \frac{\epsilon - 1}{4\pi} \cdot E \sim 5 \cdot 10^8 \sim P_0$; на опыте же мы измеряем $P = P_0 + P_u$ и, таким образом, из одной кривой гистерезиса определить P_0 нельзя (не следует также забывать, что в действительности P_u зависит от E , вообще говоря, нелинейно). Значение P_0 можно, в принципе, надёжно определить, измеряя заряд на конденсаторе, в котором находится неразбившийся на домены сегнетоэлектрик.

Проведённое выше рассмотрение истинной восприимчивости сегнетоэлектриков относилось к случаю термодинамического равновесия, т. е. во всяком случае к статическим полям. В переменном поле будет иметь место дисперсия, т. е. зависимость ϵ от частоты электрического поля ω . Поскольку сегнетоэлектрические свойства связаны с кристаллической решёткой, т. е. поляризация в сегнетоэлектрике обусловлена изменением положения ионов в решётке, в оптической области спектра значения $\epsilon = n^2$ (n — показатель преломления) для сегнетоэлектриков не должны быть аномально велики, что и наблюдается на опыте. Таким образом, в широком интервале частот дисперсия в сегнетоэлектриках колossalна — от $\epsilon \sim 10^8 \div 10^4$ в статическом поле до $\epsilon \sim 1$ в оптической части спектра. Нахождение зависимости $\epsilon(\omega)$ является делом весьма сложным и требует детального анализа колебаний решётки. Некоторые соображения на этот счёт приведены в разделе 3.

2. СЛУЧАЙ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА, БЛИЗКОГО К КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКЕ КЮРИ⁶

Как было уже упомянуто, в случае сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4 имеет, повидимому, место не обычный переход 2-го рода, а либо переход 2-го рода, близкий к переходу 1-го рода, либо переход 1-го рода, близкий к переходу 2-го рода. Об этом свидетельствует очень резкое изменение теплоёмкости вблизи точки перехода, огромное значение измеряемого на опыте скачка теплоёмкости, равного 102 $\frac{\text{кал.}}{\text{моль} \cdot \text{градус}}$ для KH_2PO_4 , а также ряд других факторов. Можно думать поэтому, что наблюдающаяся на опыте непрерывность перехода связана со вторичными причинами (напряжения, разбиение на

домены} и фактически переход связан с выделением скрытого тепла, а также скачком P_0 и ряда других величин.

Вместе с тем нужно подчеркнуть, что вещества будет обладать всеми типичными сегнетоэлектрическими свойствами лишь в том случае, если происходящий в нём переход 1-го рода, связанный с появлением спонтанной поляризации, близок к переходу 2-го рода. Это ясно из общих соображений (см., в частности, § 1) и вытекает из приводимого ниже рассмотрения сегнетоэлектрического перехода 1-го рода, близкого к переходу 2-го рода. Необходимо также иметь в виду, что фазовый переход 1-го рода, близкий к переходу 2-го рода, практически очень похож на переход 2-го рода, близкий к переходу 1-го рода. Поэтому оба эти случая целесообразно рассматривать одновременно.

Линия точек Кюри (точек переходов 2-го рода) может на p, T -диаграмме плавно переходить в линию фазовых переходов 1-го рода, причём точка, разделяющая переходы обоих типов, называется критической точкой Кюри. В критической точке Кюри, как следует из общей теории³, обращается в нуль не только коэффициент α , но и коэффициент β в разложении (1) *). Поэтому разложение (1) вблизи критической точки Кюри следует дополнить ещё одним членом, и оно принимает вид

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \frac{\gamma}{6} P^6 - EP, \quad (23)$$

где $\gamma > 0$.

Фазовые переходы 1-го рода, близкие к переходам 2-го рода, и переходы 2-го рода, близкие к переходам 1-го рода, расположены, очевидно, вблизи критической точки Кюри, которой отвечает некоторая температура Θ_c , при которой $\beta \equiv \beta_{\Theta_c} = 0$. Отсюда следует, что при решении поставленной выше задачи нужно исходить из выражения (23).

Нашём со случая переходов 2-го рода, близких к критической точке Кюри. Рассмотрение здесь вполне аналогично проведённому в § 1, и поэтому мы не будем повторять соответствующие простые вычисления. Из условий минимальности Φ , т. е. условий $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0$ и $\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} > 0$, следует, что при $T > \Theta$, где $\alpha > 0, P_0 = 0$. При $T < \Theta$, где $\alpha < 0$ и, как и во всей области переходов 2-го рода, $\beta > 0$, имеем

$$P_0^2 = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 - 2\alpha\gamma}}{\gamma}. \quad (24)$$

Эта формула при $\gamma = 0$ переходит, разумеется, в (45) и кроме того позволяет заключить, что в (23) действительно нужно считать,

*) Для определённости мы сразу имеем в виду интересующий нас случай переходов непироэлектрической модификации в пироэлектрическую.

что $\gamma > 0$. В (24) можно положить $\alpha = \alpha_\Theta(T - \Theta)$ и $\gamma = \gamma_\Theta$; в отношении же величины β можно лишь заметить, что в непосредственной близости от критической точки Кюри $\beta = \beta'_{\Theta_c}(T - \Theta_c)$. Для энтропии ниже точки Кюри, как и в случае обычного перехода 2-го рода, остаётся справедливым выражение $S = S_0 - P_0^2 \alpha'_\Theta$ [см. (9)], из которого может быть получена формула для теплоёмкости упорядоченной (пироэлектрической) фазы $c_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$. При приближении к критической точке Кюри, как легко видеть из формул и ясно по сути дела, теплоёмкость c_p стремится к бесконечности. Пренебрегая величинами, остающимися конечными при $\Theta \rightarrow \Theta_c$, имеем

$$c_p = \frac{T (\alpha')^2}{V \beta^2 - 2x\gamma}. \quad (25)$$

Введём температуру Θ_0 , при которой при данном давлении $\beta^2 - 2\alpha\gamma = 0$; в критической точке Кюри $\Theta_0 = \Theta_c$, так как в этой точке $\alpha = \beta = 0$. Разлагая подкоренное выражение в (25) в ряд по степеням $(T - \Theta_0)$ и ограничиваясь важнейшим членом, получаем

$$c_p = \sqrt{\frac{\Theta_c^2 (\alpha'_c)^2}{2\gamma_{\Theta_c} (\Theta_0 - T)}} = \frac{\text{const}}{\sqrt{(\Theta_0 - T)}}. \quad (26)$$

Выше точки Кюри в слабых полях попрежнему справедливы формулы (16) и (17). Ниже точки Кюри вместо формулы (19) имеем

$$\varepsilon = - \frac{\pi}{2\alpha + \beta P_0^2} \quad (T < \Theta). \quad (27)$$

Перейдём к случаю перехода 1-го рода, близкого к переходу 2-го рода. В этом случае, как и вообще при пироэлектрическом переходе 1-го рода, поляризация P_0 изменяется скачком, а величины α и β в точке перехода Θ_1 в нуль не обращаются, хотя и могут быть весьма малы (в малости значений α и β и проявляется близость Θ_1 к критической точке Кюри Θ_c). При $T = \Theta_1$ обе фазы, упорядоченная (пироэлектрическая) и неупорядоченная (непироэлектрическая) находятся в равновесии и, таким образом, $\Phi(P^2 = P_0^2) = \Phi(P^2 = 0)$. Используя это условие, формулу (23) и требование минимальности $\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 0$, которое должно иметь место при $T \leq \Theta_1$, находим выражение для P_0^2 в точке перехода:

$$P_0^2 = - \frac{4\alpha}{\beta} \quad (T = \Theta_1). \quad (28)$$

Кроме того, при $T = \Theta_1$ должно соблюдаться соотношение $8\alpha\gamma = 3\beta^2$. Скрытая теплота перехода равна

$$q = \Theta_1 (S - S_0) = - \Theta_1 P_0^2 (\Theta_1) \alpha'_{\Theta_1}. \quad (29)$$

Практически весьма трудно отличить случай, когда имеется большой скачок, и вообще аномалия теплоёмкости, от случая, когда выделяется скрытое тепло перехода. Существенно поэтому указать, что если ввести в рассмотрение сумму $\int_T^{\Theta_1} \Delta c dT - q = Q(T)$, то вблизи от точки перехода 1-го рода или точки Кюри (в этом случае $q = 0$ и $\Theta_1 = \Theta$):

$$P_0^2 = \frac{Q(T)}{\Theta \alpha_0}. \quad (30)$$

Формула (16) остаётся попрежнему справедливой, но формула (17) уже не верна. Вблизи точки Θ_1 можно положить $\alpha = \alpha_{\Theta_1} + \alpha'_{\Theta_1} (T - \Theta_1)$ и, таким образом, вместо (17) имеем ^{*})

$$\varepsilon = \frac{2\pi}{\alpha_{\Theta_1} + \alpha'_{\Theta_1} (T - \Theta_1)} \quad (T > \Theta_1). \quad (31)$$

При стремлении T к Θ_1 со стороны больших температур (т. е. из области, где $P_0 = 0$) ε , как ясно из (31), стремится к значению $\varepsilon = \frac{2\pi}{\alpha_{\Theta_1}}$. Значение ε при $T \rightarrow \Theta_1$ со стороны меньших температур, где $P_0 \neq 0$, как легко показать, используя (28), равно

$$\varepsilon = \frac{\pi}{2\alpha_{\Theta_1}} \quad (T = \Theta_1). \quad (32)$$

Таким образом, скачок ε в точке перехода равен

$$\Delta \varepsilon = \frac{3\pi}{2\alpha_{\Theta_1}}. \quad (33)$$

Из приведённых формул видно, что если значение α_{Θ_1} мало, что как раз указывает на близость перехода к критической точке Кюри, диэлектрическая постоянная вблизи точки перехода велика и всё поведение вещества близко к имеющему место при переходе 2-го рода, рассмотренном в разделе 1.

3. АНИЗОТРОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПЬЕЗОЭФФЕКТ В ТИТАНАТЕ БАРИЯ⁷

Теория сегнетоэлектрического перехода была развита выше в предположении, что поляризация происходит только по сегнетоэлектрической оси (оси, по которой направлена спонтанная поляризация). Подобный подход вполне оправдан в случае сегнетовой соли и веществ типа KH_3PO_4 , где указанная ось выделена выше

^{*}) Везде считаем, что $\varepsilon \gg 1$, и поэтому пишем ε вместо $\varepsilon - 1$.

точки Кюри, а диэлектрические свойства в перпендикулярных к этой оси направлениях не имеют аномальных особенностей. Напротив, такой сегнетоэлектрик, как титанат бария, выше точки Кюри относится к кубической системе и, следовательно, при $T > \Theta$ его диэлектрические свойства, по крайней мере в слабых полях, должны быть изотропны.

В результате при приближении к точке Кюри диэлектрическая постоянная ϵ должна стремиться к бесконечности как $\frac{1}{T - \Theta}$ при любой ориентации осей кристалла относительно внешнего поля. Из характера сегнетоэлектрического перехода ясно, далее, что и ниже точки Кюри свойства BaTiO_3 должны быть «аномальными» не только по сегнетоэлектрической оси, а во всех направлениях. Сказанное, а также желание учесть влияние напряжений, т. е. пьезоэффект, делает необходимым рассмотрение свойств монокристаллов титаната бария и родственных веществ вблизи точки Кюри с учётом анизотропии и упругих напряжений.

В случае произвольного кристалла его термодинамический потенциал вблизи точки Кюри при произвольной взаимной ориентации осей кристалла, поляризации электрического поля и напряжений можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + a_{ik} P_i P_k + \beta_{iklm} P_i P_k P_l P_m + S_{iklm} \sigma_{ik} \sigma_{lm} + \delta_{ikl} \sigma_{ik} P_l + \gamma_{iklm} \sigma_{ik} P_l P_m - E_i P_i, \quad (34)$$

где σ_{ik} — тензор напряжений, P_i — вектор поляризации, E_i — напряжённость электрического поля, и по дважды встречающимся индексам производится суммирование. Коэффициенты a , β , γ и δ зависят от температуры, причём в точке Кюри некоторые из коэффициентов α равны нулю.

Выражение (34) конкретизируется и, вообще говоря, существенно упрощается при учёте симметрии рассматриваемого кристалла. При этом в (34) нужно учитывать симметрию кристалла выше точки Кюри; обусловленное искажением решётки понижение симметрии при переходе в сегнетоэлектрическую область получается при этом автоматически. При значительном удалении от точки Кюри в сторону более низких температур разложение типа (34), обобщающее выражение (1), недостаточно, так как поляризация P_i велика и, вообще говоря, нельзя ограничиться разложением Φ с точностью до членов порядка P^4 .

В применении к титанату бария и родственным веществам решётку в (34) нужно считать кубической с центром симметрии и осями 4-го порядка (решётка типа перовскита). Поэтому, как известно, $\delta_{ikl} = 0$ (т. е. невозможен обычный пьезоэффект) и если за оси координат (оси x , y , z) выбрать оси куба, выражение (34)

Лекция 5

приобретает вид

$$\begin{aligned}
 \Phi = \Phi_0 + \alpha (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \frac{\beta_1}{2} (P_x^4 + P_y^4 + P_z^4) + \\
 + \beta_2 (P_x^2 P_y^2 + P_x^2 P_z^2 + P_y^2 P_z^2) + \frac{1}{2} S_{11} (\sigma_{xx}^2 + \sigma_{yy}^2 + \sigma_{zz}^2) + \\
 + S_{12} (\sigma_{xx} \sigma_{yy} + \sigma_{xx} \sigma_{zz} + \sigma_{yy} \sigma_{zz}) + \frac{S_{44}}{2} (\sigma_{xy}^2 + \sigma_{xz}^2 + \sigma_{yz}^2) - \\
 - \gamma_1 (\sigma_{xx} P_x^2 + \sigma_{yy} P_y^2 + \sigma_{zz} P_z^2) - \gamma_2 [\sigma_{xx} (P_y^2 + P_z^2) + \\
 + \sigma_{yy} (P_x^2 + P_z^2) + \sigma_{zz} (P_x^2 + P_y^2)] - 2\gamma_3 (\sigma_{xy} P_x P_y + \sigma_{xz} P_x P_z + \\
 + \sigma_{yz} P_y P_z) - (E_x P_x + E_y P_y + E_z P_z), \quad (35)
 \end{aligned}$$

где коэффициенты S (модули упругости) записаны в общепринятом виде с двумя индексами, коэффициент α в (35) равен $\alpha_{11} = \alpha_{22} = \alpha_{33}$, в (34) и т. д.; коэффициенты γ взяты в (35) со знаком минус для некоторого удобства в дальнейшем.

Если $\sigma_{ik} = 0$ и поляризация направлена по одной из осей куба, скажем оси z , то для Φ получается выражение (1), использованное в § 1.

Из требования минимальности потенциала Φ (т. е. равенства $\frac{\partial \Phi}{\partial P_i} = 0$) или по формуле $E_i = \frac{\partial (\Phi + E_i P_i)}{\partial P_i}$ сразу же получаем

($P_1 = P_x$, $P_2 = P_y$, $P_3 = P_z$ и т. п.):

$$\begin{aligned}
 E_x = 2 [(\alpha - \gamma_1 \sigma_{xx} - \gamma_2 \sigma_{yy} - \gamma_3 \sigma_{zz}) + \beta_1 P_x^2 + \beta_2 (P_y^2 + P_z^2)] P_x - \\
 - 2\gamma_3 (\sigma_{xy} P_y + \sigma_{xz} P_z), \\
 E_y = 2 [(\alpha - \gamma_2 \sigma_{xx} - \gamma_1 \sigma_{yy} - \gamma_3 \sigma_{zz}) + \beta_1 P_y^2 + \beta_2 (P_x^2 + P_z^2)] P_y - \\
 - 2\gamma_3 (\sigma_{xy} P_x + \sigma_{yz} P_z), \\
 E_z = 2 [(\alpha - \gamma_3 \sigma_{xx} - \gamma_2 \sigma_{yy} - \gamma_1 \sigma_{zz}) + \beta_1 P_z^2 + \beta_2 (P_x^2 + P_y^2)] P_z - \\
 - 2\gamma_3 (\sigma_{xz} P_x + \sigma_{yz} P_y). \quad (36)
 \end{aligned}$$

Допустим вначале, что $E_i = \sigma_{ik} = 0$. Тогда уравнения (36) для P_i имеют три существенно различных решения:

$$P_x = P_y = P_z = 0, \quad (37.1)$$

$$P_x^2 = P_y^2 = 0, P_z^2 = P_0^2 = -\alpha/\beta_1, \quad (37.2)$$

$$P_{x0}^2 = P_{y0}^2 = P_{z0}^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1 + 2\beta_2}; P_0^2 = -\frac{3\alpha}{\beta_1 + 2\beta_2}. \quad (37.3)$$

В (37.2) можно заменить ось z на оси x или y ; кроме того, возможны решения, отличающиеся знаками компонент P_{i0} .

В общем имеется шесть решений с поляризацией, направленной по осям куба [решения типа (37.2)] и восемь решений с поляризацией, направленной по диагоналям куба [решения типа (37.3)]. Ниже

~~$$\begin{aligned}
 \text{Есть еще решения} \quad & \text{типа} \\
 P_{x0}^2 = \frac{\alpha}{\beta_1 + 2\beta_2}, \quad & P_{y0}^2 = P_{z0}^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1 + 2\beta_2} \quad \text{и т. п.}
 \end{aligned}$$~~

ких других решений, кроме (37.1 — 3), нет, за исключением случая вырождения (т. е. отсутствия анизотропии), когда $\beta_1 = \beta_2 = \beta$, $P_0^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ и поляризация может быть направлена как угодно. Ниже будет для определённости предполагаться, что вырождение места не имеет. Решения (37.1 — 3) обеспечивают экстремальность потенциала Φ ; нахождение решения, отвечающего случаю термодинамического равновесия, может быть произведено, если учесть, что в этом случае потенциал должен быть минимален, т. е. должны соблюдаться неравенства $\frac{\partial^3 \Phi_1}{\partial P_i^2} > 0$. Если $\alpha > 0$, то при $\beta_1 > 0$ минимуму отвечает

лишь решение (37.1), т. е. спонтанная поляризация невозможна. Поэтому, в согласии с общей теорией фазовых переходов 2-го рода, для существования сегнетоэлектрического перехода нужно, чтобы в некоторой точке (точке Кюри) коэффициент α обращался в нуль. Ниже точки Кюри, при $T < \Theta$, решение (37.1) отвечает максимуму, а не минимуму и реализуется одно из решений (37.2) или (37.3) со спонтанной поляризацией. На опыте титанат бария ниже точки Кюри обладает тетрагональной симметрией⁵, т. е. реализуется решение (37.2).

Предполагая для определённости, что оба решения (37.2) и (37.3) вообще возможны, т. е. $\beta_1 > 0$ и $\beta_1 + 2\beta_2 > 0$ (при невыполнении этих неравенств $P_0^2 < 0$, так как при $T < \Theta$ $\alpha < 0$), легко видеть, что решение (37.2) отвечает абсолютному минимуму Φ , если

$$\beta_2 > \beta_1. \quad (38)$$

Если же $\beta_2 < \beta_1$, то абсолютному минимуму отвечает решение (37.3), соответствующее ромбоэдрической структуре кристалла ниже точки Кюри.

В дальнейшем мы ограничимся исследованием решения (37.2) и примыкающих к нему при наличии электрического поля и напряжений. В слабом поле индуцированная часть поляризации P_{ii} пропорциональна полю, т. е. $P_{ii} = P_i - P_{i0} = \frac{\epsilon_i - 1}{4\pi} E_i$, где P_i — полная поляризация, P_{i0} — спонтанная поляризация и ϵ_i — главные значения вводимого таким путём тензора диэлектрических постоянных.

Из (36) легко видеть, что выше точки Кюри

$$\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_z = \frac{2\pi}{\alpha} = \frac{2\pi}{\alpha'(\Theta - T)}, \quad (T > \Theta), \quad (39)$$

где пишем ϵ вместо $\epsilon - 1$, так как $\epsilon \gg 1$.

Примем, что ниже точки Кюри спонтанная поляризация направлена по оси z и согласно (37.2) равна $P_{z0}^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1}$.

Тогда

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_x = \epsilon_y &= -\frac{2\pi}{\alpha(\beta_2/\beta_1 - 1)} = -\frac{2\pi}{\alpha'_\Theta(T - \Theta)(\beta_2/\beta_1 - 1)}, \\ \epsilon_z &= -\frac{\pi}{\alpha} = -\frac{\pi}{\alpha'_\Theta(T - \Theta)} \quad (T < \Theta). \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

Неравенство (38) обеспечивает, конечно, положительность величин $\epsilon_x = \epsilon_y$.

Индукционная поляризация зависит от направления, и кристалл изотропен в этом отношении лишь при $\beta_2 = 3\beta_1$. В сильном поле, которое вблизи точки Кюри легко достижимо, поляризация зависит от поля нелинейно. При этом в сильном поле кристалл является в диэлектрическом отношении анизотропным даже выше точки Кюри; простая связь E с P имеет, как ясно из (36), место лишь для полей, направленных по осям куба — в этом случае $E = 2\alpha P + 2\beta_1 P^3$.

При наличии поляризации и напряжений в кристалле возникают деформации $u_{ik} = -\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_{ik}}$. Так, например,

$$\left. \begin{aligned} u_{xx} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial \epsilon_{xx}} = \\ &= S_{11}\epsilon_{xx} - S_{12}(\epsilon_{yy} + \epsilon_{zz}) + \gamma_1 P_x^2 + \gamma_2(P_y^2 + P_z^2). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

Важно подчеркнуть, что в сегнетоэлектрической области деформации не равны нулю и при отсутствии напряжений и электрического поля, так как и в этом случае $P^2 = P_0^2 \neq 0$. Наличие таких спонтанных деформаций приводит к понижению симметрии решётки ниже точки Кюри.

Рассмотрим теперь пьезоэффект в титанате бария, т. е. появление индуцированной поляризации под влиянием напряжений. Эффект этот полностью отражён в уравнениях (36). Пусть, например, отлична от нуля лишь компонента напряжений ϵ_{zz} , а электрическое поле равно нулю. Тогда система (36) принимает вид

$$\left. \begin{aligned} &[(\alpha - \gamma_2 \epsilon_{zz}) + \beta_1 P_x^2 + \beta_2(P_y^2 + P_z^2)] P_x = 0, \\ &[(\alpha - \gamma_2 \epsilon_{zz}) + \beta_1 P_y^2 + \beta_2(P_x^2 + P_z^2)] P_y = 0, \\ &[(\alpha - \gamma_2 \epsilon_{zz}) + \beta_1 P_z^2 + \beta_2(P_x^2 + P_y^2)] P_z = 0. \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

Мы видим, что в применении к интересующему нас решению, отвечающему спонтанной поляризации, направленной по оси куба, напряжение приводит просто к смещению точки Кюри. Смещение это различно для поляризации кристалла по оси z , т. е. по направлению действия упругой силы, и по осям x, y .

В первом случае

$$P_z^2 = -\frac{(\alpha - \gamma_2 \epsilon_{zz})}{\beta_1}, \quad P_x = P_y = 0; \quad (43)$$

во втором

$$P_x^2 = -\frac{(\alpha - \gamma_1 \sigma_{zz})}{\beta_1}, \quad P_y = P_z = 0, \quad \left. \right\} \quad (44)$$

или

$$P_y^2 = -\frac{(\alpha - \gamma_2 \sigma_{zz})}{\beta_1}, \quad P_x = P_z = 0. \quad \left. \right\}$$

Указать знаки коэффициентов γ_1 и γ_2 мы не можем. При возникновении спонтанной поляризации кристалл должен, повидимому, в направлении этой поляризации расширяться; если это так, то $\gamma_1 > 0$.

Влияние напряжений можно характеризовать разностью $P_u = P - P_0$, где P_0 — спонтанная поляризация при отсутствии напряжений. Предполагая, что $\gamma_1 > 0$, в случае (43) имеем:

$$\left. \begin{array}{l} T > \Theta: \quad P_{zu} = P_z = \sqrt{\frac{\gamma_1 \sigma_{zz} - \alpha}{\beta_1}}, \\ T < \Theta: \quad P_{zu} = -P_{z0} + \sqrt{P_{z0}^2 + \frac{\gamma_1 \sigma_{zz}}{\beta_1}}, \end{array} \right\} \quad (45)$$

где Θ — температура точки Кюри при отсутствии напряжений. Поляризация P_{zu} максимальна в точке Кюри, где $\alpha = 0$, $P_0 = 0$ и $P_{zu} = \sqrt{\frac{\gamma_1 \sigma_{zz}}{\beta_1}}$. В некотором удалении от точки Кюри, где $P_{zu}^2 \ll P_{z0}^2$,

$$P_{zu} = \frac{\gamma_1 \sigma_{zz}}{2\beta_1 P_{z0}} = \frac{\gamma_1 \sigma_{zz}}{2\sqrt{\beta_1 \alpha_0} (\Theta - T)}. \quad (46)$$

В области, где справедлива формула (46), пьезополяризация пропорциональна напряжению σ_{zz} и пьезоэффект носит характер обычного линейного пьезоэффекта с эффективным пьезомодулем

$$d_{ef} = \frac{\gamma_1}{2\beta_1 P_{z0}}. \quad (47)$$

Если напряжение действует в направлении, перпендикулярном к поляризации P_{z0} , то в (47) нужно заменить γ_1 на γ_2 .

Как ясно из формулы (35), пьезоэффект в титанате бария связан не с членом, пропорциональным P , как это имеет место при обычном линейном пьезоэффекте, а с членами, пропорциональными P^2 в выражении для Φ . Поэтому пьезоэффект в титанате бария, несмотря на то, что в некоторых условиях он аналогичен линейному пьезоэффекту, можно назвать квадратичным пьезоэффектом или даже электрострикцией, так как этот эффект аналогичен магнетострикции в ферромагнетиках и в особенности в железе.

Всё сказанное выше относится, разумеется, к монокристаллам, и, точнее, даже к одной однородно поляризованной области (домену) монокристалла. На опыте же обычно имеют дело с поликристалли-

ческой керамикой BaTiO_3 ², хотя монокристаллы также уже получены и начали изучаться⁵.

Построить вполне надёжную теорию для поликристаллов вряд ли возможно, и здесь можно надеяться лишь на рассмотрение предельных случаев или получение приближённых формул. Сложность задачи связана с тем, что неизбежные в поликристалле поля рассеяния весьма велики ($E \sim P_0 \sim 10^6 \frac{\text{вольт}}{\text{см}}$) и в то же время вблизи точки Кюри постоянная ϵ также велика; кроме того, в поликристалле должны возникать напряжения, приводящие к дополнительным усложнениям из-за сильного пьезоэффекта. Теории пьезоэффекта (электрострикций) в керамике из титаната бария посвящена работа⁹. Мы ограничимся здесь в отношении поликристаллов лишь одним замечанием.

В сильном поле керамика может быть поляризована до состояния, в котором её суммарная спонтанная поляризация уже не меняется. Если такой образец помещён в конденсатор, то он должен оставаться и остаётся на опыте поляризованным и при выключении внешнего поля (см. § 1 и⁵). В максимально поляризованном поликристалле, если не учитывать влияния внутренних полей рассеяния, спонтанная поляризация в каждом зерне должна быть направлена по оси куба, ближайшей к направлению внешнего поля. Наибольший угол между полем и ближайшей осью куба равен примерно 55° и соответствует случаю, когда поле направлено по диагонали куба. Если кристаллики распределены хаотически и поляризованы по ближайшей к направлению поля оси, то поляризация $P_{\max} \approx 0,8 P_0$, где P_0 — спонтанная поляризация в монокристалле. В подобных условиях поляризация P_{\max} , как мы видим, весьма близка к P_0 , и образец можно в диэлектрическом отношении считать в известном приближении квазимонокристаллом. Наблюдение анизотропии поляризуемости, а также другие измерения в подобных образцах должны представить несомненный интерес.

Остановимся теперь на вопросе о дисперсии диэлектрической постоянной титаната бария. Задача эта, как уже указано в § 3, значительно сложнее рассмотренной, так как не допускает чисто термодинамической трактовки. По сути дела её можно решить лишь на основе исследования колебаний кристаллической решётки. 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. Тогда согласно (36) при отсутствии напряжений в статическом случае

$$2\alpha P + 2\beta_1 P^3 = E, \quad (48)$$

где индекс z опускаем.

Сравнивая (48) с уравнением движения ангармонического осциллятора под влиянием внешнего поля, т. е. уравнением

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

мы видим, что в статическом случае $2\alpha = \frac{k}{e^2 N}$ и $2\beta_1 = \frac{s}{e^4 N^2}$, так как $P = eN\xi$, где e — заряд и N число ячеек в единице объёма. Под ξ здесь подразумевается, очевидно, обобщённая координата, соответствующая смещению атома Ва относительно атомов Ti и O. Из сказанного ясно, что если считать кристалл совокупностью указанных ангармонических осцилляторов, то для переменного поля $E = E_0 e^{i\omega t}$ вместо (15) мы имели бы уравнение

$$\mu\ddot{P} + \nu\dot{P} + \alpha P + \beta_1 P^3 = \frac{E_0}{2} e^{i\omega t}, \quad (49)$$

где в рамках принятой модели

$$\mu = \frac{m}{2e^2 N}, \quad \nu = \frac{r}{2e^2 N}.$$

Фактически, конечно, поляризация определяется различными колебаниями решётки, и формула (49), вообще говоря, несправедлива. Однако при малых частотах эту формулу можно рассматривать как результат разложения P в ряд по частотам (так как $\ddot{P} = -\omega^2 P$, $\dot{P} = i\omega P$ и т. д.). В этом смысле формула (49) заведомо верна, пока член $\mu\ddot{P} + \nu\dot{P}$ является поправочным, т. е. существенно меньше статических членов. Из (49), как легко видеть, следует, что

$$\left. \begin{aligned} T > \Theta: \varepsilon &= \frac{2\pi}{\alpha + i\omega\nu - \omega^2\mu}, \\ T < \Theta: \varepsilon &= \frac{\pi}{-\alpha + i\omega\nu - \omega^2\mu}. \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

Выше формула (49) была получена не прямо в результате разложения в ряд по частотам, а исходя из грубой осцилляторной модели, для того, чтобы иметь возможность оценить величину μ . Действительно, из этой модели следует, что $\mu \sim \frac{m}{2e^2 N}$, где $m \sim 10^{-22}$ грамм — приведённая масса для системы, состоящей из атома Ва и группы TiO_3 . Поскольку постоянная решётки BaTiO_3 $a \cong 4\text{\AA}$, $N \cong \cong 2 \cdot 10^{22}$ и $\mu \sim 10^{-26}$ ($1/\mu$ есть по порядку величины квадрат соответствующей борновской частоты кристалла). Что касается величины ν , то, если отвлечься от дефектной проводимости образца, которая вносит свой вклад в затухание, можно думать, что значение ν невелико. Если при $T > \Theta$ в статическом поле $\varepsilon \sim 5000$, то $\alpha \sim 10^{-3}$ и, как ясно из (50), дисперсия начнёт сказываться при $\omega \sim 5 \cdot 10^{10}$ или

$\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \sim 4 \text{ см}$ (в этом случае $\omega^2 \mu \sim 3 \cdot 10^{-5} \sim 0,03\alpha$). Если $\mu = 10^{-26}$ и $\alpha = 10^{-3}$, то $\alpha = \omega^2 \mu$ при $\omega \cong 3 \cdot 10^{11}$ ($\lambda = \frac{2\pi c}{\omega} \cong 0,6 \text{ см}$).

Фактически, как следует из опыта (см. 5), $\alpha \sim \omega^2 \mu$ при $\lambda \cong 3 \text{ см}$ и, таким образом, $\mu \sim 10^{-24} \div 10^{-25}$, т. е. интересующая нас борновская частота ниже, чем согласно проведённой грубой оценке. Это обстоятельство, разумеется, не должно вызывать удивления. Ценность формулы (50) состоит в том, что она показывает, в каком направлении влияет на дисперсию величина статической диэлектрической постоянной. Так, до соответствующего рассмотрения можно было бы думать, что дисперсия особенно велика при $\omega^2 \mu \sim 1$. Напротив, как ясно из формул (50), резонанс имеет место при $\omega \mu^2 \sim \alpha$ и, таким образом, дисперсия тем ярче выражена, чем меньше коэффициент α или, что то же, чем больше статическое значение ϵ , пропорциональное $1/\alpha$.

При $T < \Theta$ рассмотренная дисперсия в титанате бария относится лишь к индуцированной поляризации, не связанной с переориентировкой областей спонтанной поляризации. Переориентировка доменов в некоторых случаях вносит очень существенный вклад в измеряемое значение поляризации и дифференциальной диэлектрической постоянной. Вопрос о дисперсии этой части поляризации ещё не рассмотрен. Одним из возможных параметров, определяющих эту дисперсию, может явиться время распространения звука по домену, т. е. время $\tau \sim \frac{l}{c}$, где l — размер домена и c — скорость звука. При $l \sim 0,1 \text{ см}$ и $c \sim 10^5 \frac{\text{см}}{\text{сек}}$, $\tau \sim 10^{-6}$ и $\omega_0 = \frac{2\pi}{\tau} \sim 10^6$. Так или иначе несомненно, что процесс переориентации областей является более медленным, чем процесс установления индуцированной поляризации. Поэтому при достаточно высоких частотах должна наблюдаться лишь индуцированная поляризация. Индуцированная поляризация должна, кроме того, проявляться в сколь угодно слабых полях, в то время как переориентировка областей в достаточно слабом поле может сильно замедлиться. Сделанные замечания указывают путь, на котором индуцированная поляризация может быть выделена из полной поляризации в сегнетоэлектриках, разбитых на домены.

4. СВОЙСТВА СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

В §§ 1 и 2 рассмотрено поведение сегнетоэлектриков, обладающих некоторой выделенной выше точки Кюри осью, которую можно назвать сегнетоэлектрической (по этой оси направлена спонтанная поляризация в сегнетоэлектрической области). Такой осью обладает сегнетовая соль, принадлежащая в несегнетоэлектрической области к ромбической системе (класс $V = D_2$; сегнетоэлектрическая ось — ось a или X) и вещества типа KH_2PO_4 , принадлежащие выше точки Кюри к тетрагональной системе (класс $V_a = D_{2d}$; сегнетоэлектрическая

ось — ось c или Z^*). В сегнетоэлектрической области сегнетовая соль принадлежит к моноклинной системе и KH_2PO_4 — к ромбической системе. Все эти вещества обладают пьезоэлектрическими свойствами уже вне сегнетоэлектрической области и рассмотрение их пьезоэффекта имеет большое значение. Последнее связано в первую очередь с тем, что в точке Кюри стремится к бесконечности пьезомодуль d_{14} в сегнетовой соли и пьезомодуль d_{36} в случае KH_2PO_4 (пьезомодули d_{25} и d_{36} в сегнетовой соли и пьезомодули $d_{14} = d_{25}$ в случае KH_2PO_4 ведут себя нормально). Между тем в §§ 1 и 2 пьезоэффект явно не учитывался, что не меняет полученных там результатов, но делает их справедливыми лишь при отсутствии напряжений. Последнее не вполне очевидно, так как при использовании переменных P_i и σ_{ik} , некоторые коэффициенты, а именно «аномальные» пьезомодули, обращаются при $T = \Theta$ в бесконечность. Тем не менее, если $\sigma_{ik} = 0$, разложение (1) справедливо, что вытекает, в частности, из нижеследующего.

Для того чтобы рассмотреть во всей полноте свойства сегнетоэлектрического монокристалла вблизи точки Кюри, нужно провести разложение потенциала Φ в ряд по P_i и напряжениям или деформациям. В случае BaTiO_3 это сделано в § 3 в переменных P_i и σ_{ik} . В случае же веществ, в которых какой-либо пьезомодуль обращается в бесконечность, нужно в качестве переменных выбрать поляризацию P_i и деформацию u_{ik} .

Остановимся с этой точки зрения на свойствах сегнетовой соли **). При этом для простоты будем считать поле направленным по сегнетоэлектрической оси X и ограничимся рассмотрением деформации сдвига $u_{23} \equiv y_z$, которая только и представляет интерес, так как ведёт себя аномально в силу стремления к бесконечности при $T \rightarrow \Theta$ пьезомодуля d_{14} . Учитывая сказанное, потенциал Φ вблизи каждой из точек Кюри сегнетовой соли можно представить в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha_1 P_x^2 + \frac{\beta}{2} P_x^4 + \frac{1}{2} c_{44} y_z + f_{14} y_z P_x - E_x P_x, \quad (51)$$

где учтено, что решётка кристалла является ромбической. По формулам

$$E_x = \frac{\partial (\Phi + E_x P_x)}{\partial P_x} \quad \text{и} \quad Y_z = \frac{\partial \Phi}{\partial y_z},$$

где $Y_z \equiv \sigma_{23}$ — соответствующее напряжение, получаем

$$E_x = 2\alpha_1 P_x + 2\beta P_x^3 + f_{14} y_z, \quad (52)$$

*) Подробный обзор свойств сегнетовой соли, а также веществ типа KH_2PO_4 содержится в 4.

**) Ниже в этом параграфе используются некоторые результаты, полученные А. В. Ржановым.

$$Y_z = -f_{14}P_x - c_{44}y_z. \quad (53)$$

В несегнетоэлектрической области в слабом поле членом с P^3 в (52) можно пренебречь, и это уравнение принимает вид

$$E_x = 2\alpha_1 P_x + f_{14}y_z \quad (T > \Theta_h, T < \Theta_l). \quad (54)$$

С помощью (53) и (54) можно выразить P_x и y_z через E_x и Y_z :

$$\left. \begin{array}{l} P_x = k_1 E_x + d_{14} Y_z, \\ y_z = -d_{14} E_x - \bar{S}_{44} Y_z, \end{array} \right\} \quad (55) \quad \overline{\xi}_{44}$$

$T > \Theta_h, T < \Theta_l$

где

$$\left. \begin{array}{l} s_{44} = \frac{2\alpha_1}{D_{14}} = \frac{1}{c_{44} - \frac{f_{14}^2}{2\alpha_1}}; \quad d_{14} = \frac{f_{14}}{D_{14}} = \frac{1}{\frac{2\alpha_1 c_{44}}{f_{14}} - f_{14}}, \\ k_1 = \frac{c_{44}}{D_{14}} = \frac{1}{2\alpha_1 - \frac{f_{14}^2}{c_{44}}}; \quad D_{14} = 2\alpha_1 c_{44} - f_{14}^2 = \frac{1}{k_1 s_{44} - d_{14}^2}. \end{array} \right\} \quad (56)$$

На опыте непосредственно измеряются величины k_1 , d_{14} и s_{44} , имеющие очевидный смысл (например, k_1 есть диэлектрическая восприимчивость кристалла $\frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ при отсутствии напряжений, так как тогда $Y_z = 0$).

Если напряжения отсутствуют, то уравнение (53) даёт связь между P_x и y_z ; этой связью можно воспользоваться для исключения y_z из (51). В результате получаем

$$\Phi = \Phi_0 + \left(\alpha_1 - \frac{1}{2} \frac{f_{14}^2}{c_{44}} \right) P_x^2 + \frac{\beta P_x^4}{2} - E_x P_x. \quad (57)$$

Это выражение совпадает с (1), если положить

$$\alpha = \alpha_1 - \frac{1}{2} \frac{f_{14}^2}{c_{44}}. \quad (58)$$

Другими словами; как это уже было указано, при отсутствии напряжений полностью справедливы результаты § 1. В точках Кюри выражение (58) обращается в нуль, вследствие чего в этих точках стремятся к бесконечности коэффициенты s_{44} , d_{14} и k_1 [см. (56)]. Коэффициент $k_1 = \frac{\epsilon - 1}{4\pi}$ имеет, разумеется, то же значение, что и в случае (16), т. е. $k_1 = \frac{1}{2\alpha}$.

Рассмотрение сегнетоэлектрической области вблизи точек Кюри сводится к исследованию уравнений (52) и (53) с учётом члена $2\beta P_x^3$. Мы ограничимся здесь лишь тем, что приведём выражения для спонтанной поляризации и деформации, т. е. значения $P_x = P_{x0}$ и $y_z = y_{z0}$ при $E_x = Y_z = 0$:

$$P_{x0}^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{c_1 - \left(\frac{1}{2} \frac{f_{14}^2}{c_{44}}\right)}{\beta}, \quad y_{z0} = -\frac{f_{14}}{c_{44}} \cdot P_{x0}. \quad (59)$$

Характерная особенность сегнетовой соли состоит в наличии у неё двух точек Кюри. Это значит, что функция $\alpha(T)$ является отрицательной лишь в некотором интервале температур между точками Кюри Θ_1 и Θ_2 (рис. 3). Формула (51) строго применима лишь вблизи

каждой из точек Кюри. Однако в случае сегнетовой соли, учитывая относительную малость величины P_0 и узость сегнетоэлектрической области, повидимому, можно везде ограничиться разложением (51) без дополнения его членами порядка P^6 и т. д. При этом, разумеется, положить $\alpha = \alpha_0(T - \Theta)$, как мы это делали в § 1, попрежнему представляется возможным только вблизи точек Кюри. Во всей же сегнетоэлектрической области мы функцию $\alpha(T)$ не знаем, если не говорить об её общем виде, указанном на рис. 3.

Детальное теоретическое рассмотрение свойств сегнетовой соли было в своё время предпринято Мюллером¹⁰, результаты которого подробно освещены также в⁴. В этих работах, носящих феноменологический характер, применялось разложение (51), иногда, правда, несколько усложнённое. Однако Мюллер не опирается на общую теорию фазовых переходов 2-го рода и вводит сложную и запутанную терминологию и обозначения. Это приводит, как нам кажется, к большому усложнению и путанице, которые совершенно не оправданы существом дела. Поэтому представляется целесообразным ещё раз провести полный и последовательный анализ свойств сегнетовой соли на основе соотношения (51) или аналогичного выражения, учитывавшего все компоненты вектора поляризации и тензора деформаций.

При этом важно выяснить, используя экспериментальные данные, в какой мере можно ограничиться этим разложением (т. е. без членов порядка P^6 и т. д.) во всём сегнетоэлектрическом интервале; и, наконец, нужно изложить весь вопрос без излишних усложнений, в рамках общей схемы сегнетоэлектрического фазового перехода.

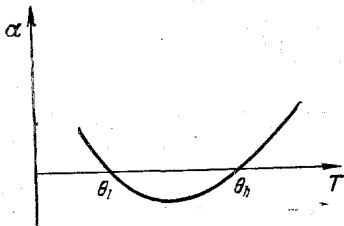


Рис. 3.

2-го рода, подобно тому как это сделано в § 3 и намечено выше в этом разделе. Вся эта работа, которую желательно и даже необходимо проводить в неразрывной связи с обсуждением экспериментальных данных, ещё не проделана.

5. ПИРОЭЛЕКТРИКИ, СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И ФЕРРОМАГНЕТИКИ

Сегнетоэлектрики являются частным случаем пироэлектриков, т. е. кристаллов, обладающих в состоянии термодинамического равновесия спонтанной электрической поляризацией. Особенности сегнетоэлектриков обусловлены тем, что в них имеет место фазовый переход 2-го рода (или близкий к нему переход 1-го рода) из непироэлектрической модификации в пироэлектрическую. Другими словами, сегнетоэлектрик является пироэлектриком лишь в некоторой области температур, более узкой, чем область существования кристаллической фазы рассматриваемого вещества. Вопрос о том, почему наличие фазового перехода указанного типа приводит к появлению типичных сегнетоэлектрических свойств, выяснен в § 1.

Существенно теперь хотя бы качественно понять, почему имеются пироэлектрики, т. е. почему в некоторых случаях термодинамически устойчивым оказывается состояние кристалла со спонтанной поляризацией. Легче всего выяснить этот вопрос, исходя из простых модельных соображений. Именно, допустим, что кристаллическая решётка образована точечными электрическими диполями с моментом p (образование и устойчивость данной решётки может обеспечиваться не только дипольными силами, но и любыми другими силами, которые нас сейчас не интересуют). В рамках подобной модели имеет точный смысл понятие об эффективном или действующем электрическом поле E_{ef} , т. е. среднем поле, действующем на отдельный диполь. Если среднее макроскопическое поле E и поляризация P параллельны (например, направлены по оси симметрии решётки), то

$$E_{ef} = E + fP, \quad (60)$$

где f — так называемый фактор внутреннего поля (для кубической решётки $f = \frac{4\pi}{3}$). Поляризация рассматриваемого «кристалла» во внешнем электрическом поле может быть рассмотрена так же, как поляризация газа из дипольных молекул или как намагничение спинового газа в ферромагнетиках. Поскольку мы преследуем здесь лишь иллюстративные цели, не будем учитывать анизотропии и применим к разбираемому случаю без всяких изменений вейссовскую теорию ферромагнетизма с очевидной заменой магнитного поля H электрическим полем E и намагничения M поляризацией P (см.,

например, ^{1, 11, 12}). В результате получаем

$$\frac{P}{P_\infty} = L(a), \quad a = \frac{pE_{ef}}{kT} = \frac{pE + fP}{kT}, \quad (61)$$

где P_∞ — поляризация при насыщении (т. е. при $T=0$), $k=1,38 \cdot 10^{-16}$ — постоянная Больцмана, p — электрический дипольный момент рассматриваемых диполей и L — функция Ланжевена, которую для простоты можно взять в классической форме, т. е. положить $L(a) = L_\infty = \operatorname{cth} a - \frac{1}{a}$ (если возможны только две взаимно противоположные ориентации диполей, то $L = \operatorname{th} a$).

Решение (61) получается в результате статического рассмотрения и отвечает случаю термодинамического равновесия. Как известно, из (61) следует, что и при отсутствии внешнего поля в «кристалле» имеется некоторая спонтанная поляризация P_0 , отличная от нуля в интервале температур от $T=0$ до температуры точки Кюри Θ , равной (при $L=L_\infty$)

$$\Theta = \frac{fpP_\infty}{3kT}. \quad (62)$$

При $T > \Theta$ $P_0 = 0$; вблизи точки Кюри поведение нашей модели вполне аналогично поведению сегнетоэлектриков (имеют место закон Кюри-Вейсса для восприимчивости, скачок теплоёмкости и т. д.). Полагая $f \sim 1$, $p \sim 10^{-18}$ и $P_\infty \sim 10^4 \div 10^5$, т. е. принимая для всех величин вполне разумные значения*), из (62) находим, что $\Theta \sim 10^2 \div 10^3$ градусов. Таким образом, мы видим, что отличие действующего поля от среднего макроскопического непосредственно приводит к возможности, а в рамках выбранной модели даже необходимости существования спонтанной поляризации, т. е. по принятой выше терминологии к существованию пироэлектрической фазы. Существенный момент, в связи с которым мы несколько подробнее остановились на выбранной модели кристалла и не ограничились простой ссылкой на теорию ферромагнетизма, состоит в том, что в электрическом случае в отличие от ферромагнетизма, для температуры Θ непосредственно получается значение $\sim 10^3 \div 10^4$, соответствующее реальным температурам Кюри в сегнетоэлектриках. Другими словами, обычное классическое электростатическое взаимодействие, приводящее к значениям $f \sim 1$, может обеспечить существование спонтанной поляризации до

*). Для кубической решётки из точечных диполей $f = \frac{4\pi}{3}$. Момент полярных молекул или дипольный момент, отнесённый к одной ячейке пироэлектрического кристалла, обычно порядка 10^{-18} . Поляризация $P_\infty = pN$, где N — число молекул или общее число рассматриваемых диполей с моментом p в единицах объёма; если $N \sim 10^{28}$, $P_\infty \sim 10^5$.

температур $\Theta \sim 10^3$. В случае же ферромагнетизма, как известно, в рамках теории Вейсса нужно для f принять значение $\sim 10^3 \div 10^4$, которое не может быть обусловлено магнитным взаимодействием. О ферромагнетиках ещё будет итти речь ниже.

Реальные кристаллы, разумеется, весьма далеки от использованной дипольной модели. Если не рассматривать молекулярные кристаллы, то в твёрдом теле не приходится говорить об отдельных диполях, расположенных в узлах решётки. Поляризация же, например, ионных кристаллов обусловлена смещением ионов различных знаков из их положений равновесия, в результате чего каждая ячейка кристалла приобретает некоторый дипольный момент. Наличие внутреннего поля fP делает и при отсутствии поля E энергетически выгодным наличие поляризации, так как электрическая энергия единицы объёма в первом приближении равна $-\frac{f}{2} P^2$. Однако появление поляризации связано с деформацией решётки и приводит к возрастанию упругой энергии *); в грубом приближении при малых P упругая энергия пропорциональна P^2 , так как поляризация P пропорциональна некоторым компонентам тензора деформаций. Вопрос о том, будет или не будет данный кристалл пироэлектриком, т. е. будет ли он обладать спонтанной поляризацией, зависит от относительной роли энергии, связанной с внутренним полем, и упругой энергии.

Количество пироэлектриков относительно невелико, так как гомеополярные кристаллы, естественно, не принадлежат к их числу. Пироэлектриками является ряд ионных кристаллов, таких как турмалин, сульфат лития и т. д. В пироэлектрике должно иметься одно неэквивалентное направление, по которому как раз и направлена поляризация. Среди возможных 32 кристаллических классов только 10 классов имеют такое направление и тем самым допускают существование спонтанной поляризации. Однако это обстоятельство, строго говоря, не приводит к каким-либо ограничениям, так как для существования поляризации достаточно изменения симметрии, обусловленного соответствующим сколь угодно малым отклонением решётки от более симметричной решётки, не допускающей наличия поляризации (именно так обстоит дело в сегнетоэлектриках, особенно вблизи точки Кюри).

В природных условиях пироэлектрические кристаллы не имеют электрических «полюсов», т. е. не имеют суммарного электрического момента. Это объясняется рядом причин. Допустим, что каким-либо путём получен некоторый однородно поляризованный пироэлектрический образец. При этом на поверхности образца должны

*) Тот факт, что упругая энергия в конечном счёте также сводится к электростатической энергии, здесь, очевидно, не существуетен. Кроме того, при $T > 0$ речь должна идти не только об энергии, но и о свободной энергии, или термодинамическом потенциале.

находиться связанные электрические заряды с поверхностной плотностью $\sigma = -P_n$ (P_n — нормальная составляющая P), и если свободные заряды отсутствуют, электрическая индукция $D = E + 4\pi P = 0$ и, следовательно, $E \neq 0$. Поскольку образец всегда обладает некоторой неравной нулю проводимостью, наличие поля вызовет появление тока, который будет течь до тех пор, пока образующиеся на поверхности тела свободные заряды не приведут к исчезновению поля E в образце. В том же направлении действуют ионы, оседающие на поверхность образца из воздуха. Помимо сказанного, нужно иметь в виду, что в процессе образования пироэлектрического образца, например, при кристаллизации из расплава в равновесных условиях и при отсутствии внешнего поля, кристалл должен разбиться на домены, поляризованные в разных направлениях. Причины такого разбиения уже указаны в § 1. К сказанному там можно только добавить, что разбиение должно иметь место и из соображений симметрии. В самом деле, при отсутствии внешнего поля и вообще какого-либо выделенного направления в состоянии термодинамического равновесия кристалл, полученный в результате кристаллизации жидкой фазы, являющейся изотропной, должен в среднем также оставаться изотропным. Это замечание относится ко всем свойствам кристалла, а не только к вопросу о спонтанной поляризации. Хорошо известное двойникование в кварце, приводящее к исчезновению пьезоэффекта, обусловлено этой же причиной. (В случае пиро- и сегнетоэлектриков домены с различным направлением поляризации также можно называть двойниками.) Разумеется, при отклонении от состояния равновесия и, в частности, при неравновесном течении кристаллизации, как это всегда в той или иной мере имеет место, возможно образование даже значительных областей кристалла с однородной поляризацией и без всяких двойников.

В силу всех указанных причин пироэлектрические кристаллы в обычных условиях не имеют полного электрического момента, хотя поляризация P_0 в них не равна нулю. При нагревании величина поляризации P_0 изменяется и это изменение поляризации ΔP с температурой можно наблюдать на опыте (отсюда, как известно, и происходит термин «пироэлектрик»*). Обычно пироэлектрики (не сегнетоэлектрики) остаются таковыми до точки плавления кристалла или же при некоторой температуре переходят в непироэлектрическую кристаллическую фазу в результате фазового перехода 1-го рода. Как было указано в § 1, у таких пироэлектриков не должно наблюдаться каких-либо аномалий диэлектрической восприимчивости, и если отвлечься от пироэлектрического эффекта, такие «обычные» пироэлектри-

*) Поляризацию ΔP удаётся наблюдать, компенсируя возникающее электрическое поле $\Delta E = -4\pi\Delta P$. При такой компенсации в образце, как и до нагревания, $E = 0$ и ток проводимости не возникает.

ки по своему поведению не отличаются от других ионных кристаллов. Этот факт в значительной мере связан с тем, что в «обычном» пироэлектрике, разбившемся, скажем, на домены, характер доменной структуры под влиянием внешнего поля практически не меняется. Объясняется это следующим образом. При отсутствии внешнего поля каждая область кристалла может с равным основанием быть поляризована в любом из взаимно противоположных направлений, так как энергия кристалла одинакова для $P = +P_0$ и $P = -P_0$ (см. рис. 1, a). Переход из одного состояния в другое осуществляется при определённом смещении отдельных ионов, образующих решётку (изменение поляризации P на $-P$ имеет, в частности, место при изменении радиусов-векторов всех ионов \mathbf{r} на $-\mathbf{r}$, т. е. при инверсии всех узлов решётки относительно какого-либо центра). Наличие электрического поля E , направленного по P , делает состояние с поляризацией P более выгодным по сравнению с состоянием с поляризацией $-P$. Однако оба эти состояния разделены потенциальным барьером, который, вообще говоря, весьма высок. Высота этого барьера порядка $U \sim pE_0 \sim 10^{-12}$, где $p \sim 10^{-18}$ и $E_0 \sim 10^6$ — микроскопическое электрическое поле в кристалле ($E_0 \sim e/d^2$, где $d \sim 10^{-8}$ — междудатомное расстояние и $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ — заряд однократного иона).

Значению $U \sim 10^{-12}$ отвечает температура $\Theta_0 = \frac{U}{k} \sim 10^4$ градусов.

При доступных внешних полях $E \sim 10 \div 100$ (т. е. $E \sim 3000 \div 30000$ в) такой высокий барьер практически не деформируется, и при низкой температуре $T \ll \Theta_0$ переориентация областей не происходит или, точнее, должна происходить в среднем за очень длительное время.

Специфические свойства сегнетоэлектриков, как уже указывалось, обусловлены наличием в них фазового перехода 2-го рода из непироэлектрической модификации в пироэлектрическую при температуре $\Theta \sim 10^2$. Вблизи точки Кюри барьер, разделяющий состояния с поляризациями $\pm P_0$, относительно весьма низок (при $T = \Theta$ этот барьер исчезает), вследствие чего переориентировка областей во внешнем поле происходит сравнительно быстро. Другие особенности, отличающие сегнетоэлектрики от обычных пироэлектриков, также обусловлены наличием фазового перехода указанного типа и были уже продискутированы выше. При достаточно низкой температуре сегнетоэлектрики уже ничем практически не отличаются от обычных пироэлектриков (речь идёт, конечно, о сегнетоэлектриках, у которых $P_0 \neq 0$ при $T \rightarrow 0$).

Теория сегнетоэлектрических явлений, развитая в §§ 1—4, является по сути дела феноменологической. Задачей же молекулярной (микроскопической) теории является вычисление электрических свойств сегнетоэлектрика на основе рассмотрения его структуры и её возможных изменений в зависимости от температуры и напряжённости внешнего поля. При этом, конечно, как и почти во всех других вопросах теории твёрдого тела, необходимо использование ряда

упрощающих предположений и привлечение эмпирических данных. Упрощающие предположения, о которых может идти речь, состоят в допущении, что ионы можно рассматривать как точечные, в пренебрежении колебаниями решётки, в рассмотрении движения лишь ионов одного типа (например, протонов в случае сегнетовой соли), в заданном поле других ионов и т. д. Что же касается структуры кристалла, величины потенциальных барьеров и фактора внутреннего поля, то все эти характеристики извлекаются из различных экспериментальных данных. При таком подходе молекулярная теория оказывается по сути дела весьма близкой к простой вейссовской теории, приводящей к уравнению (61). Молекулярная теория такого типа развивалась для всех важнейших сегнетоэлектриков (см.¹³ для KH_2PO_4 ,¹⁴ для сегнетовой соли и^{15,16} для BaTiO_3). Соответствующие построения, на которых мы здесь не будем останавливаться, имеют известную ценность, но она далеко не так велика, как это может показаться на первый взгляд. Дело в том, что все следствия молекулярной теории, которые можно получить на основе развитой выше феноменологической теории, свидетельствуют лишь о том, что молекулярная теория не противоречит термодинамике и ряду простых предположений, таких, как допущение возможности разлагать термодинамический потенциал в ряд по степеням P^2 и т. п. Истинный успех молекулярной теории может поэтому состоять только в вычислении функций $\alpha(T)$, $\beta(T)$ и вообще всех коэффициентов, входящих в феноменологические соотношения. Между тем как раз в этом направлении достижения молекулярной теории весьма скромны, так как в существующей её форме для определения входящих в теорию коэффициентов обычно приходится использовать экспериментальные значения тех же функций $\alpha(T)$ и $\beta(T)$ или, что то же, функций $P_0(T)$ (см., например,¹⁴). Заметим также, что учёт пьезоэффекта в рамках молекулярной теории обычно не производится и должен привести к её существенному усложнению. Несмотря на всё сказанное, молекулярная теория, даже развитая в относительно примитивной форме, представляет, конечно, несомненный интерес, так как приводит к построению некоторой модели рассматриваемого сегнетоэлектрика и может иметь эвристическое значение с точки зрения создания новых или изменения свойств известных сегнетоэлектриков.

Для лучшего понимания свойств сегнетоэлектриков полезно сопоставить их со свойствами ферромагнетиков. Для ферромагнетиков, как известно, типично наличие точки Кюри, ниже которой в кристалле имеется спонтанное намагничение M_0 . При отсутствии внешнего поля ферромагнетик ниже точки Кюри разбивается на различным образом намагниченные домены. Далее, в точке Кюри наблюдается скачок теплоёмкости, и сама эта точка есть точка фазового перехода 2-го рода. И, наконец, вблизи точки Кюри магнитная восприимчивость подчиняется закону Кюри-Вейсса. Таким образом, ферромагнетики являются полным аналогом сегнетоэлектриков или, если угодно,

наоборот, сегнетоэлектрики это «ферромагнетики» в области электрических явлений (не даром сегнетоэлектрики часто именуются «ферроэлектриками»).

Теория ферромагнетизма обычно развивается сразу в молекулярной или, точнее, квазимолекулярной форме — таковой является известная теория Вейсса. Однако вполне возможно и целесообразно рассматривать поведение ферромагнетиков вблизи точки Кюри в рамках феноменологической (термодинамической) теории¹⁷, подобной той, которая была развита для сегнетоэлектриков в § 1—4 этой статьи *). Для этой цели достаточно заменить в исходном уравнении (1) поляризацию P на намагничение M и электрическое поле E на магнитное поле H , в результате чего термодинамический потенциал ферромагнетика записывается в виде

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha M^2 + \frac{\beta}{2} M^4 - MH, \quad (63)$$

где для простоты, так же как в § 1, вектора H и M предполагаются параллельными и анизотропия не учитывается. Связь магнитного поля с намагничением получается сразу же в результате применения формулы $M = -\frac{d\Phi}{dH}$. Совершенно так же, как в § 1, из (63), могут быть получены и все другие интересующие нас соотношения. Подобный подход не приводит по сути дела к каким-либо новым результатам по сравнению с теорией Вейсса, но позволяет отделить надёжные термодинамические результаты от выводов, связанных, с отдельными конкретными допущениями теории Вейсса. Например, в теории Вейсса принимается, что действующее поле равно

$$H_{ef} = H + fM, \quad (64)$$

где фактор внутреннего поля f постоянен, т. е. не зависит от температуры. Между тем, полученные в этом предположении формулы не находятся в соответствии с опытом, и для устранения соответствующего расхождения нужно считать, что $f = f(T)$.

Вблизи точки Кюри теория Вейсса и термодинамическая теория приводят к одинаковым результатам, если положить

$$f = 2\Theta\alpha'_\Theta, \\ -\frac{fL'''(0)}{12M_\infty^2 [L'(0)]^3} = \beta_\Theta, \quad (65)$$

*) Автор пользуется случаем указать, что после опубликования статьи¹⁷ ему стало известно о том, что аналогичное рассмотрение было до него предпринято С. В. Вонсовским (см. II § 24).

где

$$\alpha'_\Theta = \left(\frac{d\alpha}{dT} \right)_\Theta,$$

$L(a)$ — функция Ланжевена,

$$L'(0) = \left(\frac{dL}{da} \right)_{a=0},$$

$$L'''(0) = \left(\frac{d^3L}{da^3} \right)_{a=0}$$

и M_∞ — намагничение при $T = 0$. При этом из самого построения термодинамической теории, о которой идёт речь, ясно, что она применима лишь вблизи точки Кюри и, следовательно, только в этой области $f = 2\Theta\alpha_\Theta = \text{const}$. При удалении же от точки Кюри для постоянства f нет оснований, и это постоянство не имеет места на опыте. Аналогичное замечание можно сделать в отношении закона Кюри-Вейсса и других соотношений.

Теория Вейсса для ферромагнетиков и её квантово-механические обобщения аналогичны упомянутым выше молекулярным теориям для сегнетоэлектриков. Однако в ферромагнетиках молекулярная теория имеет гораздо большее значение, чем в сегнетоэлектриках по той причине, что ферромагнетизм является квантовым эффектом, в то время как сегнетоэлектрическая поляризация вполне объяснима в рамках классической теории. Действительно, как мы видели, учёт электрического внутреннего поля, т. е. в конечном счёте учёт классического электростатического взаимодействия, без труда позволяет правильно оценить температуру Кюри в сегнетоэлектриках. Напротив, для объяснения наблюдающихся значений температуры Кюри Θ в ферромагнетиках фактор f в (64) должен принимать значение $\sim 10^4$, совершенно необъяснимое при учёте одного магнитного взаимодействия *). Как известно, параллельная ориентация электронных спинов в ферромагнетиках обусловлена не магнитными силами, а так называемым обменным взаимодействием (т. е. электростатическим взаимодействием, появляющимся лишь при квантовомеханическом рассмотрении движения электронов).

Несмотря на далеко идущую аналогию между сегнетоэлектриками и ферромагнетиками, в некоторых отношениях оба эти класса веществ существенно отличаются друг от друга. Именно, в ферромагнетиках, по крайней мере при отсутствии сильных напряжений и неоднород-

*) Как следует из теории Вейсса, $\Theta \sim \frac{\mu f M_\infty}{kT}$, где μ — магнетон Бора.

Поскольку $\Theta \sim 10^8$, $M_\infty \sim 10^8$ и $\mu \sim 10^{-20}$, фактор f должен как раз иметь значение $\sim 10^4$. В электрическом случае, согласно формуле (62), $f \sim 1$ при $\Theta \sim 10^8$, так как $p \sim 10^{-18} \sim 100 \mu$ и $P_\infty \sim 10^4 \div 10^5 \sim 10 \div 100 M_\infty$.

ностей, переориентация доменов происходит сравнительно легко при всех температурах, за исключением температур, непосредственно приближающихся к абсолютному нулю. Поэтому, если не говорить об особенно «жёстких» постоянных магнитах и вообще об явно неравновесных случаях, в области магнитных явлений мы не имеем аналога пироэлектриков (т. е. не имеем «пиromагнетиков»*). Лёгкость переориентации доменов в ферромагнетиках по сравнению со случаем пироэлектриков (или сегнетоэлектриков вдали от точки Кюри) объясняется следующим образом. В пироэлектриках (и сегнетоэлектриках при низких температурах) изменение поляризации P на $-P$ связано с необходимостью преодолеть высокий потенциальный барьер, которому отвечает температура $\Theta_0 \sim 10^4$ градусов (см. выше).

В ферромагнетиках же направление вектора M обусловлено лишь относительно слабым магнитным взаимодействием, в то время как сильное обменное взаимодействие от ориентации вектора M не зависит¹¹. По порядку величины магнитная энергия в ферромагнетиках, отнесённая к одному электрону (магнитному моменту), равна $\frac{\mu^2}{d^3}$, где магнитный момент $\mu \sim 10^{-20}$ и $d \sim 10^{-8}$ — расстояние между моментами; температура, отвечающая такому взаимодействию, $\Theta_0 = \frac{\mu^2}{d^3 k} \sim 1^\circ$. Замена намагничения M на намагничение $-M$ в силу сказанного требует преодоления лишь магнитных сил и при $\Theta \gg \Theta_0 \sim 1^\circ$ происходит сравнительно быстро, даже под влиянием слабого внешнего магнитного поля **). Процесс технического намагничивания, как известно, полностью сводится именно к изменению доменной структуры ферромагнетика. Индуцированное намагничение, т. е. изменение самого значения M в пределах отдельного домена над влиянием внешнего поля, по крайней мере вдали от точки Кюри, не играет никакой роли.

В сегнетоэлектриках же — и в этом состоит их второе отличие от ферромагнетиков — индуцированная поляризация имеет первостепенное значение. Последнее связано как с относительной затруднённостью переориентации доменов, так и с большим значением диэлектриче-

*) Пиромагнетиком можно было бы назвать кристалл, обладающий спонтанным намагничением, распределение которого в образце (т. е. доменная структура) не может быть изменено в доступных или, во всяком случае, не слишком сильных магнитных полях.

**) Замена P на $-P$ может быть достигнута в результате инверсии решётки относительно некоторого центра, т. е. замены всех радиусов-векторов узлов решётки r на $-r$. Такая инверсия, естественно, связана с преодолением больших электрических сил. Замена M на $-M$ достигается в результате поворота на прямо противоположное направление спинов или, в случае орбитальных магнитных моментов, в результате изменения скоростей всех электронов v на $-v$. Переориентации магнитных моментов препятствуют лишь слабые магнитные силы и она поэтому происходит относительно легко.

$t \rightarrow -t$ *сажа.*

ской постоянной в сегнетоэлектриках. Например, значения ε выше точки Кюри, но вблизи от неё, могут достигать многих тысяч, в то время как в ферромагнетиках значения μ выше точки Кюри практически не превышают значения $\mu \approx 2$. Причину такого различия не трудно усмотреть, используя для ориентировки теорию Вейсса, как для сегнетоэлектриков, так и для ферромагнетиков. В рамках этой теории для диэлектрической восприимчивости $\chi_\varepsilon = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}$ и магнитной восприимчивости $\chi_\mu = \frac{\mu - 1}{4\pi}$ выше точки Кюри получаем:

$$\chi_\varepsilon = \frac{p P_\infty L'(0)}{k(T - \Theta)}, \quad \chi_\mu = \frac{\mu M_\infty L'(0)}{k(T - \Theta)}, \quad (66)$$

где производная функции Ланжевена $L'(0) \sim 1$ (например, $L'_\infty(0) = \frac{1}{3}$).

Полагая $p \sim 10^{-18}$ и $P_\infty \sim 10^4$, при $T - \Theta \sim 1^\circ$ получаем для χ_ε значение $\chi_\varepsilon \sim 10^2$ и $\varepsilon \sim 10^3$. В магнитном же случае при $\mu \sim 10^{-20}$ $M_\infty \sim 10^3$ и $T - \Theta \sim 1^\circ$, $\chi_\mu \sim 0,1$ и $\mu \approx 2$. Таким образом, малость μ по сравнению с ε обусловлена малостью магнитного момента электрона по сравнению с электрическим моментом молекулы или ячейки кристалла, а также с малостью M_∞ по сравнению с P_∞ .

Указанные различия между сегнетоэлектриками и ферромагнетиками ни в какой мере не могут изменить сделанного ранее заключения о глубокой аналогии, существующей между веществами обоих классов. Это обстоятельство, а также всё возрастающее практическое значение сегнетоэлектриков, делает устаревшим наблюдающееся во всех курсах и монографиях по электродинамике и электронной теории пренебрежение к сегнетоэлектрикам, в то время как ферромагнетикам неизменно уделяется большое внимание. В настоящее время уже имеются все основания, и нужно думать, что в ближайшем будущем эти основания станут ещё более вескими, излагать теорию сегнетоэлектриков параллельно с теорией ферромагнетиков или, во всяком случае, касаться обоих этих случаев, а не только одного из них. Обращаясь к курсам теории поля (см., например¹², § 108 и др.), легко видеть, что решение этой задачи не встречает каких-либо затруднений и, более того, придаст всему обсуждению свойств диэлектриков и магнетиков известную законченность.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики (1933).
2. Б. М. Вули и И. М. Гольдман, ДАН **46**, 154; **49**, 179 (1945).
3. Л. Ландау и Е. Лифшиц, Статистическая физика, гл. XI (1940).
4. W. G. Cady, Piezoelectricity (1946) (русский перевод печатается).
5. А. В. Ржанов, УФН (см. настоящий выпуск УФН).

6. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945).
 7. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 19, 36 (1949).
 8. С. С. Stephenson и др., J. Am. Chem. Soc. 66, 1397-1409 (1944).
 9. W. P. Mason, Phys. Rev. 74, 1134 (1948).
 10. H. Müller, Phys. Rev. 57, 829 (1940); 58, 565, 805 (1940).
 11. С. В. Вонсовский и Я. С. Шур, Ферромагнетизм (1948).
 12. И. Е. Тамм, Основы теории электричества (1946).
 13. J. C. Slater, Journ. Chem. Phys. 9, 16 (1941).
 14. W. P. Mason, Phys. Rev. 72, 854, 976 (1947).
 15. J. M. Richardson и B. T. Matthias, Phys. Rev. 74, 987 (1948).
 16. W. P. Mason и B. T. Matthias, Phys. Rev. 74, 1622 (1948).
 17. В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 17, 833 (1947).
-