

537[.227+.228.1]

**ПИРО-, ПЬЕЗО-, ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ
И ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ***A. K. Tagantsev*

СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение	423
2. Пиро- и пьезоэффект при пространственно однородной постановке задачи	425
3. Пьезо- и флексоэлектрический эффекты в поле акустической волны	425
3.1. Внутренние смещения в поле акустической волны. 3.2. Описание, использующее «первичное» определение поляризации. 3.3. Описания, использующие другие определения поляризации.	430
4. Флексоэлектрический эффект при пространственно однородной постановке задачи	437
5. Термополяризационный эффект	440
6. Феноменологическое описание объемных вкладов во флексоэлектрический и термополяризационный эффекты	442
7. Заключение	444
Список литературы	447

1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая статья посвящена вопросу о теоретическом описании пиро-, пьезо-, флексоэлектрического и термополяризационного эффектов. Первые два явления хорошо экспериментально и теоретически изучены. Другие же два относительно новы и исследованы значительно слабее. Они состоят в линейном отклике поляризации на градиент деформации и градиент температуры и в первую очередь интересны тем, что описывают возникновение поляризации в непьезоэлектрическом кристалле под действием «неэлектрического» воздействия.

Насколько известно автору, на возможность возникновения поляризации под действием градиента деформации впервые указали Машкевич и Толпиго^{1,2}. Ими же было получено микроскопическое выражение для связи между амплитудами поляризации и градиента деформации в акустической волне для структур типа алмаза. Первый шаг в построении феноменологического описания явления был предпринят Коганом³. Некоторые симметрийные аспекты описания в рамках схемы, предложенной в³, обсуждались в работе Инденбома, Логинова и Осипова⁴. В этой же работе была предпринята попытка микроскопического описания флексоэлектрического эффекта для случая статического градиента деформации. Экспериментально эффект исследовался Желудевым^{5,6}. Полученное на опыте значение коэффициента пропорциональности между поляризацией и градиентом деформации оказалось на 4 порядка больше грубой теоретической оценки⁴.

Термополяризационный эффект из феноменологических соображений был предсказан Марваном⁷. Схема феноменологического описания явления была уточнена в работах Гуревича и Таганцева^{8,9}, где также построена теория фононного механизма эффекта. Экспериментально эффект был обнаружен Холкиным, Трепаковым и Смоленским¹⁰ в центросимметричных.

криSTALLах магниобата свинца — сегнетоэлектрика с размытым фазовым переходом. Это явление изучено еще не достаточно детально, но полученные значения¹¹ коэффициента пропорциональности между градиентом температуры и поляризацией находятся в разумном согласии с теоретическими оценками¹². Для сегнетоэлектриков типа порядок — беспорядок микроскопическая теория эффекта в настоящее время отсутствует, хотя экспериментальные данные для кристаллов такого типа (ТГС) уже получены Струковским и др.¹³.

Теоретическое описание флексоэлектрического и термополяризационного эффектов имеет свою специфику. Однако при современном уровне развития теоретической физики ожидать здесь принципиальных трудностей не приходится. Тем более удивительно, что в процессе микроскопического расчета этих явлений пришлось столкнуться с существенным «подводным камнем». Он проявляется при простейшем рассмотрении, например, флексоэлектрического эффекта. Поясним это на примере.

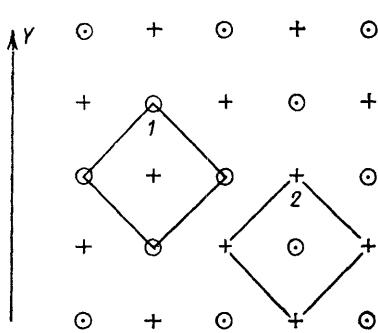


Рис. 1. Плоская квадратная двухатомная решетка.
Изображены два типа элементарных ячеек максимальной симметрии: 1 — с положительным ионом в центре, 2 — с отрицательным

Рассмотрим возникновение поляризации при флексоэлектрическом эффекте в плоской квадратной решетке типа NaCl, изображенной на рис. 1. Проанализируем качественно процесс возникновения поляризации в такой решетке под действием постоянного градиента продольной деформации $\partial U_{yy} / \partial y > 0$. Для этого проследим за изменением дипольного момента элементарной

ячейки при неоднородной деформации. В качестве элементарной выберем ячейку электронейтральную, максимальной симметрии и минимального объема (площади). Такая ячейка содержит целый ион одного знака в центре квадрата и четыре четверти ионов другого знака по его углам. Как показано на рис. 1, существуют два сорта таких ячеек: с положительным ионом в центре и с отрицательным.

Используем сначала в нашем рассмотрении ячейку первого сорта. В недеформированном кристалле центры тяжести положительных и отрицательных зарядов ячейки совпадают, так что ее дипольный момент равен нулю. При однородной деформации центры тяжести зарядов продолжают совпадать и дипольный момент не возникает. При вышеуказанной неоднородной деформации расстояния от «верхней» и «нижней» четвертей ионов (рис. 2) до центрального иона становятся различными, так что центры тяжести положительных и отрицательных зарядов перестают совпадать. В итоге ячейка становится полярной и возникает поляризация (как видно из рис. 2) в направлении, противоположном направлению градиента деформации. Однако если мы выберем ячейку с отрицательным ионом в центре (на рис. 1

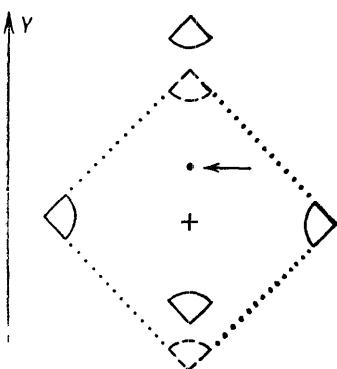


Рис. 2. Смещение четвертей отрицательных ионов относительно положительного иона при неоднородной деформации. Штриховыми линиями показаны положения верхней и нижней четвертей в недеформированной ячейке. Стрелкой указано положение центра тяжести отрицательного заряда ячейки после деформации

такая ячейка отмечена цифрой 2) и повторим для нее приведенные выше рассуждения, то убедимся, что направление возникающей поляризации совпадает с направлением градиента деформации. Это означает, что в использованном подходе флексоэлектрический коэффициент (коэф-

фициент пропорциональности между градиентом деформации и поляризацией) меняет знак в зависимости от выбора элементарной ячейки. Таким образом, мы видим, что наши простые и наглядные рассуждения привели к абсурдному с точки зрения постановки задачи результату.

Абсурдность результата приведенного анализа есть следствие «соударения» с «подводным камнем», о котором говорилось выше. Единственная известная автору работа, в которой непосредственно вычислялся отклик поляризации на постоянный градиент деформации,— работа Инденбома, Осипова и Логинова⁴— не избежала этой трудности: полученное в работе микроскопическое выражение для флексоэлектрического коэффициента зависит от способа выбора элементарной ячейки. Как оказалось, «подводный камень», влияние которого мы только что продемонстрировали, проявляется не только при описании таких экзотических явлений, как флексоэлектрический и термополяризационный эффекты, но и при рассмотрении старых и хорошо изученных явлений: пиро- и пьезоэффекта. Здесь он более замаскирован, но «столкновение» с ним приводит к столь же парадоксальным ответам. Так, в книге Борна и Хуана¹⁴ при рассмотрении пироэлектричества, наряду с истинным, анализируются фиктивные вклады, которые не проявляются на эксперименте, поставленном в соответствии с кристаллофизическими определением явления. Обращение в нуль фиктивных вкладов становится очевидным после разрешения сформулированного выше парадокса.

Анализ пьезоэлектричества пироэлектриков, приведенный в книге¹⁴ и в статье Мартина¹⁵, имеет аналогичный недостаток.

Сформулируем цели статьи и ее план. В разделе 2 на примере пиро- и пьезоэлектричества в простейшей модельной ситуации показано, как разрешается парадокс, аналогичный приведенному выше. В разделе 3 рассмотрен пьезоэффект в поле деформаций звуковой волны, а также проведен критический анализ различных определений поляризации. Используя подход, развитый при изучении пиро- и пьезоэффекта, в разделах 3–5 проанализированы флексоэлектрический и термополяризационный эффекты. В разделе 6 сформулированы феноменологические схемы описания объемных вкладов в эти эффекты. В разделе 7 подведен краткий итог работы, а также выяснены причины отличия наших результатов от результатов работ^{4, 14, 15}.

Мы будем интересоваться вышеуказанными явлениями в диэлектриках с большой степенью локализации валентных электронов и поэтому ограничимся в нашем рассмотрении учетом лишь ионного вклада в поляризацию, пренебрегая электронной поляризуемостью. Одни из обсуждаемых в данной заметке вопросов (о пиро- и пьезоэффекте в образце конечных размеров) дискутировался в литературе^{16–21} для ситуации с большой степенью делокализации валентных электронов. Касаться этой дискуссии мы не будем, укажем лишь, что являющиеся ее итогом результаты работы Каллина и Халперина²¹ не противоречат нашим выводам.

2. ПИРО- И ПЬЕЗОЭФФЕКТЫ ПРИ ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНОЙ ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ

Рассмотрим три кристаллические структуры, состоящие из точечных ионов с решетками типов NaCl, сфалерита и GeTe в сегнетоэлектрической фазе. Во всех этих структурах одинаковые ионы образуют кубические гранецентрированные решетки. В структуре типа NaCl подрешетки ионов разного знака сдвинуты в направлении оси третьего порядка на половину пространственной диагонали. Группа симметрии результирующей решетки оказывается O_h . Во второй структуре подрешетки сдвинуты в том же направлении, но на четверть пространственной диагонали (точечная группа симметрии T_d). В параэлектрической фазе GeTe имеет структуру NaCl. В сегнетофазе решетка GeTe отличается от высокотемпературной небольшим сдвигом вдоль оси

третьего порядка (точечная группа C_{3v} *). Вырежем мысленно из каждой из трех структур тонкие пластины, перпендикулярные оси C_3 . Как показано на рис. 3, для всех трех структур пластинки состоят из параллельных слоев

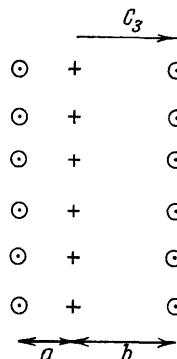


Рис. 3. Три модельные кристаллические структуры (схематический вид в направлении, перпендикулярном оси C_3).

Для NaCl $a = b$, для ZnS $3a = b$, для GeTe $a = \lambda b$

ионов одинакового знака, но по-разному сдвинутых друг относительно друга. Образец выберем электронейтральным, так что на одну грань выйдут отрицательные ионы, а на другую — положительные. Рассмотрим пиро- и пьезоэлектрические свойства приготовленных таким образом пластинок. Согласно симметрии решеток, из которых они вырезаны, первая пластинка (O_h) не должна обладать ни пироэлектрическими, ни пьезоэлектрическими свойствами, вторая (T_d) должна проявлять пьезоэлектрические, но не пироэлектрические свойства, третья (C_{3v}) — как пиро-, так и пьезоэлектрические свойства. Посмотрим, как вести рассмотрение, чтобы свойства пластинок соответствовали точечной симметрии исходных решеток и экспериментально наблюдаемым эффектам.

Найдем отклик поляризации на изменение температуры. Используя определение: поляризация — удельный дипольный момент ²², и рис. 3, запишем изменение поляризации при нагревании δP в виде

$$\delta P = \frac{P'}{V'} - \frac{P}{V} = P^0 \left[\frac{1 + (\delta a/a)}{1 + (\delta V/V)} - 1 \right], \quad (2.1)$$

$$P^0 = \frac{NaQ}{V}, \quad \delta V = V' - V, \quad \delta a = a' - a,$$

где P , V , a и P' , V' , a' — дипольные моменты, объемы пластины и параметры решетки (см. рис. 3) до и после нагревания, Q — заряд положительного иона, N — число пар ионов в пластине. Используя (2.1), несложно найти «пироэлектрический» отклик пластины. Слово «пироэлектрический» взято в кавычки, так как такой отклик проявят все три пластины, в том числе и сделанные из непироэлектрических структур. Действительно, для первых двух структур в линейном приближении с учетом закона теплового расширения имеем

$$\delta P = -P^0 \cdot 2\alpha \delta T, \quad (2.2)$$

где α — коэффициент теплового расширения. Для структуры типа GeTe

$$\delta P = -P^0 \cdot 2\alpha_{\perp} \delta T + \frac{NQ}{V} \frac{ab}{a+b} \frac{\delta \lambda}{\lambda}, \quad \lambda = \frac{a}{b}, \quad (2.3)$$

где α_{\perp} — коэффициент теплового расширения в направлении, перпендикулярном оси C_3 .

Физический смысл формул прост. При расширении первых двух структур отношение любых двух расстояний в элементарной ячейке останется постоянным, поэтому параметр a меняется строго по закону теплового расширения и относительное изменение дипольного момента кристалла равно $\alpha \delta T$. Относительное изменение объема равно $3\alpha \delta T$. В итоге поляризация

^{*}) Реально в сегнетофазе имеются также дополнительные ромбоздрические искажения подрешеток германия и теллура, наличие которых не принципиально для дальнейшего рассмотрения. Поэтому ниже для простоты под решеткой типа GeTe в сегнетофазе будем понимать решетку без этих искажений.

изменяется на величину δP , задаваемую формулой (2.2). В последней структуре a , а вместе с a и изменение дипольного момента всего кристалла, не подчиняется закону линейного теплового расширения. Этому закону следуют лишь изменения величины $a + b$. Отношение $a/b = \lambda$ уже не фиксируется, как в первых двух случаях, симметрией кристалла, а потому зависит от температуры. Поэтому (2.2) содержит, кроме члена, обусловленного чистым тепловым расширением, член, возникающий из-за температурной зависимости λ .

Таким образом, все три пластины формально проявили пироэлектрические свойства, в том числе и пластины из центросимметричной структуры типа NaCl. Результат парадоксален. Впервые на существование такого парадокса обратил внимание Лармор²³. Однако для обычно экспериментально наблюдаемой величины (величины пирозаряда) парадокс отсутствует. Для того чтобы это показать, проделаем мысленно пироэлектрическое измерение. Нанесем электронейтральные электроды на широкие грани пластин и замкнем цепь гальванометром. Тогда очевидно, что перед замыканием в пластинах существовало деполяризующее однородное электрическое поле $4\pi P^0$. После замыкания макроскопическое поле в конденсаторе обратится в нуль за счет поля зарядов на электродах. Нетрудно убедиться, что для компенсации деполяризующего поля необходим перенос заряда $QM(a+b)$ (где M — число атомов в моноатомном слое, перпендикулярном C_i), т. е. заряд $Qa/(a+b)$ на каждый выходящий к электроду атом.

Теперь будем изменять температуру и фиксировать изменение поляризации по пиrottоку. В первой пластине его не будет с точностью a/L (L — толщина пластины). Действительно, так как макроскопическое поле в пластине равно нулю, весь кристалл можно разбить на бездипольные ячейки (за исключением, может быть, поверхностных слоев толщиной порядка a , которые с учетом зарядов на электродах будут электронейтральными). При нагревании неполярная середина останется подобной самой себе, а потому дипольный момент у нее не появится. Может измениться дипольный момент поверхностного слоя, однако в пересчете на среднюю плотность этот вклад окажется чрезвычайно малым, порядка $P^0 \alpha \delta T / L$.

Для второй пластины пиросигнал будет отсутствовать с той же точностью, что и в первом случае. Для доказательства мы снова выполним вышеуказанное разбиение, однако реализация бездипольной ячейки будет другой. В первом случае в нашей проекции это была ячейка, состоявшая из иона одного знака в середине и по половинке ионов другого знака по краям (рис. 4, a). Теперь средний ион расположен несимметрично, а заряды крайних ионов равны $Q/4$ и $3Q/4$ (рис. 4, b). Но важен тот факт, что соотношение $3a = b$ поддерживается симметрией, и, следовательно, при изменении температуры ячейка останется бездипольной. Теперь можем повторить рассуждение, использованное в первом случае, и получить тот же ответ.

Попробуем применить указанное выше рассуждение для пластины, вырезанной из «настоящей» пироэлектрической структуры типа GeTe. Исходное разбиение на неполярные ячейки по-прежнему возможно, только заряды по ее краям должны выбираться равными $bQ/(a+b)$ и $aQ/(a+b)$ (рис. 4, c). Принципиальное отличие от предыдущих случаев состоит в том, что теперь разбиение оказывается зависящим от температуры. Поэтому раз выбранная бездипольная середина кристалла при изменении температуры

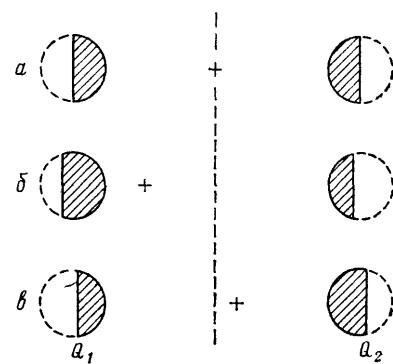


Рис. 4. Схематический вид бездипольных элементарных ячеек для трех модельных структур NaCl(a), ZnS(b) и GeTe(c). Величины крайних зарядов выбираются, исходя из соотношения между a и b .

приобретает дипольный момент. Соответствующее изменение поляризации описывается вторым членом из (2.3) и может быть записано в виде

$$\delta P = \frac{NQ}{V} \frac{ab}{a+b} \frac{\partial}{\partial T} \ln \frac{q}{b}, \delta T. \quad (2.4)$$

Это и есть настоящий пироэффект. Обратим внимание на формальный признак, отличающий истинный пироэффект от ложного. Если формулы (2.2) и (2.3) вывести для пластины, вырезанной иначе (с точки зрения знаков выходящих на поверхность ионов), то формулы изменятся, как при замене $a \rightleftharpoons b$ и $Q \rightarrow -Q$, причем ложные вклады изменят знак, а истинный — нет *).

Теперь исследуем пьезоэлектрические свойства наших пластинок. Мысленно приложим к ним одноосное напряжение по оси C_3 . Немного модифицируя рассмотрение, которое привело к формулам (2.2) и (2.3), убеждаемся, что пьезоэлектрический отклик отличен от нуля и одного порядка для всех трех пластин. Как и в случае пироэффекта, отклик содержит ложные и истинные вклады. Для их разделения мысленно реализуем пьезоизмерения по токовой схеме, использованный выше для пироизмерений. Для вычисления отклика используем старое разбиение на бездипольные ячейки и электронейтральный слой. Наличие истинного пьезоэффекта зависит от того, сохранился ли бездипольность ячейки под действием одноосного напряжения или нет. В первой пластинке при приложении одноосного напряжения элементы симметрии, обеспечивающие равенство $a = b$, сохраняются, и ячейка остается бездипольной. Поэтому возможен лишь чрезвычайно малый, связанный с поверхностью, пьезоэлектрический отклик. Во второй пластинке одноосное напряжение разрушает элементы симметрии, обеспечивающие равенство $3a = b$, и делает ячейку дипольной. Отклик поляризации на изменение тензора деформации $\delta U_{\alpha\beta}$ в этом случае по аналогии с (2.4) можно записать в виде **)

$$\delta P = \frac{NQ}{V} \frac{ab}{a+b} \frac{\partial}{\partial U_{\alpha\beta}} \ln \frac{a}{b} \cdot \delta U_{\alpha\beta}. \quad (2.5)$$

В третьей пластинке отношение $a/b = \lambda$ симметрией не фиксируется и, следовательно, зависит от тензора деформации. Возникающий в результате пьезоэффект также определяется соотношением (2.5).

Таким образом, двумя разными способами мы получили два набора разных ответов для пиро- и пьезоотклика. На первый взгляд при выводе обоих ответов использованы принятые определения поляризации, поэтому возникает естественный вопрос: почему же первый набор ответов оказался неверным? Дело в том, что при первом рассуждении мы все же неточно пользовались определениями пиро- и пьезоэффекта. Обсудим это подробнее для случая пироэффекта (для пьезоэффекта это можно сделать аналогично). Согласно классическому учебнику Ная²⁴, пироэлектричество есть появление у кристаллов дипольного момента при изменении температуры, тогда как при выводе формул (2.2) и (2.3) мы вычисляли изменение поляризации, т. е. следили за изменением дипольного момента. Мысленное же измерение пироотклика по «токовой» схеме (при выводе (2.4)) точно соответствовало определению Ная: дипольный момент кристалла непосредственно перед изменением пирозаряда равнялся нулю. Такое, казалось бы незначительное отступление от определения и привело к столь заметному различию ответов.

По поводу феноменологического определения пироэлектричества следует сделать еще одно замечание. Когда в ²⁴ говорится, что пироэффект состоит в появлении при нагревании у кристаллов дипольного момента, имеется в виду свободный кристалл (без электродов), дипольный момент которого

^{*}) Заметим, что такая замена эквивалентна изменению способа выбора элементарной ячейки. Это позволяет проследить аналогию между парадоксом, сформулированным во введении, и ложным пироэлектрическим вкладом.

^{**)} Здесь и ниже мы подразумеваем суммирование по повторяющимся индексам.

(если он когда-либо имелся) скомпенсирован до нуля поверхностными зарядами, т. е. дипольный момент кристалла понимается с учетом поверхностных зарядов. Отсюда ясно, что для случая кристалла с электродами его дипольный момент нужно вычислять с учетом наведенных на них зарядов (подробнее об этом см.³⁸).

Именно в этом смысле и выполняется определение пироэлектричества²⁴ при изменении по «токовой» схеме.

Завершая рассмотрение модельных структур, обратим внимание на необходимость точного кристаллохимического определения пироэлектрика. Как это следует из анализа, предшествующего формуле (2.4), в пироэлектрике можно выбрать элементарную ячейку максимальной симметрии неполярной. Таким образом, оказывается, что определения пироэлектрика как кристалла с полярной элементарной ячейкой недостаточно. Поэтому необходимо уточнение: пироэлектрик — это кристалл, в котором можно выбрать элементарную ячейку максимальной симметрии полярной. На наш взгляд, определение пироэлектрика, максимально отражающее суть, можно сформулировать так: пироэлектрик — это кристалл, в котором при разных, мало отличающихся температурах неполярные элементарные ячейки необходимо выбирать по-разному.

Разобранные выше на конкретных примерах свойства пиро- и пьезоэлектричества могут быть описаны в рамках общей схемы. Рассмотрим твердое тело как множество зарядов $Q(\mathbf{R})$, расположенных в точках, задаваемых набором радиусов-векторов $\{\mathbf{R}\}$. Пусть в теле созданы однородные напряжения, задаваемые тензором $\sigma_{\alpha\beta}$, и температура тела изменена на δT . Тогда запишем перемещение каждого заряда $\mathbf{r} = \mathbf{R}' - \mathbf{R}$, выделив из него часть, соответствующую вкладу макроскопической деформации:

$$\mathbf{r}_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta} (\hat{\sigma}, \delta T) R_\beta + u_\alpha, \quad (2.6)$$

где $\varepsilon_{\alpha\beta}$ — тензор дисторсии, описывающий макроскопические деформации, вызванные термоупругими и механическими напряжениями. Первый член в (2.6) описывает смещения в приближении теории упругости, второй — отклонения от теории упругости, вызванные дискретной структурой решетки. В принятой в¹⁴ терминологии говорят, что первый из членов в (2.6) соответствует внешней деформации, а второй — внутренней. Поэтому будем ниже называть смещения, описывающие отклонение от теории упругости, внутренними смещениями. Изменение поляризации, соответствующее смещением (2.6), имеет вид

$$\delta P_\alpha = \sum_\alpha Q(\mathbf{R}') R'_\alpha (V')^{-1} - \sum_\alpha Q(\mathbf{R}) R_\alpha V^{-1} = \varepsilon_{\alpha\beta} P_\beta^0 - \varepsilon_{\beta\beta} P_\alpha^0 + \sum_\alpha Q(\mathbf{R}) u_\alpha V^{-1}, \quad (2.7)$$

$$P_\alpha^0 = \sum_\alpha Q(\mathbf{R}) R_\alpha V^{-1}, \quad (2.8)$$

где суммирование ведется по всем зарядам. Несложно видеть, что P^0 есть поляризация недеформированного кристалла, вычисленная с учетом всех зарядов, включая заряды на поверхности и на электродах. Как мы видели выше, по определению пиро- и пьезоэффекта эта величина должна быть положена равной нулю. При этом первые два члена в формуле (2.7) обратятся в нуль — это и есть ложные пиро- и пьезоэлектрические вклады. Оставшееся в (2.7) слагаемое и описывает истинные пиро- и пьезоэффекты.

Используя (2.7), несложно записать явные выражения для пиро- и пьезоэлектрического откликов через микроскопические характеристики кристаллической решетки. Мы будем интересоваться этими откликами при условии, что в образце макроскопическое электрическое поле E поддерживается равным нулю. Такое условие выполняется автоматически при измерениях по «токовой» схеме. Ясно, что если при изменении деформации или температуры

поле E будет отлично от нуля, отклик поляризации будет иным, чем при $E = 0$. Однако соответствующая перенормировка отклика с учетом формы образца и граничных электрических условий на его поверхности может быть получена в рамках макроскопической электростатики диэлектриков. При однородной деформации внутренние смещения могут быть записаны в виде

$$u_{\alpha, p}^{(1)} = H_{\alpha, p}^{\beta\gamma} \epsilon_{\beta\gamma}, \quad (2.9)$$

где p — номер атома в элементарной ячейке. В рассматриваемом нами случае нулевого макроскопического электрического поля тензор $H_{\alpha, p}^{\beta\gamma}$, симметричен по верхней паре индексов, так что реально внутренние смещения зависят лишь от симметричной части тензора дисторсии, т. е. от тензора деформации^{14,15}. Внутренние смещения, ответственные за пироотклик в акустически зажатой решетке, могут быть записаны в виде

$$u_{\alpha, p}^{(\text{пир})} = B_{\alpha, p} \delta T. \quad (2.10)$$

$H_{\alpha, p}^{\beta\gamma}$ и $B_{\alpha, p}$, вообще говоря, различны в глубине кристалла и вблизи его поверхности. Однако при рассмотрении неоднородностью распределения этих величин по объему кристалла можно пренебречь, так как вклад в последнюю из сумм в (2.7) от приповерхностных областей (где \hat{H} и \hat{B} отличны от их объемных значений) пренебрежим в меру малости отношения объема этих областей к объему кристалла. Используя (2.7), (2.9) и (2.10), получаем окончательно для пьезо- и пироотклика:

$$\delta P_{\alpha}^{(\text{пир})} = v^{-1} Q_p H_{\alpha, p}^{\beta\gamma} \epsilon_{\beta\gamma}, \quad (2.11)$$

$$\delta P_{\alpha}^{(\text{пир})} = v^{-1} Q_p \left(B_{\alpha, p} + H_{\alpha, p}^{\beta\gamma} \frac{\partial \epsilon_{\beta\gamma}}{\partial T} \right) \delta T, \quad (2.12)$$

где Q_p — заряд p -го иона в элементарной ячейке, v — ее объем, а под \hat{H} и \hat{B} следует понимать их объемные значения. Нетрудно проследить по ходу вывода, что выражения (2.11) и (2.12) инвариантны относительно выбора элементарной ячейки.

Первое слагаемое в (2.12) описывает вклад так называемого первичного пироэффекта²⁵. В механически свободном кристалле второе слагаемое из (2.12) описывает вклад так называемого вторичного пироэффекта²⁵, при этом производная по температуре от тензора дисторсии может быть заменена тензором теплового расширения. В случае неполного механического зажатия эту производную по температуре нужно вычислять с учетом граничных условий, при этом последнее слагаемое из (2.12) будет также описывать вклад так называемого третичного пироэффекта²⁵.

Входящие в (2.11) и (2.12) объемные значения величин \hat{B} и \hat{H} могут быть найдены в рамках стандартного расчета равновесных свойств кристаллической решетки (см., например,^{14, 26}). Для нашего рассмотрения их конкретный вид был несуществен.

В заключение раздела отметим, что содержащееся в нем рассмотрение пиро- и пьезоэффектов для пространственно однородной постановки задачи принципиально отличается от рассмотрения в известных автору работах по этому вопросу^{14, 15}. Причем расхождение касается основного результата раздела — выделения ложных пиро- и пьезоэлектрических вкладов. Причины расхождения будут обсуждаться в заключительном разделе работы.

3. ПЬЕЗО- И ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ В ПОЛЕ АКУСТИЧЕСКОЙ ВОЛНЫ

В предыдущем разделе мы анализировали отклик средней по объему тела поляризации на однородное изменение температуры и однородную деформацию. При этом мы могли исходить не из первичного определения

поляризации²²

$$\operatorname{div} \mathbf{P} = -\bar{\rho} \quad (3.1)$$

($\bar{\rho}$ — средняя плотность связанных зарядов), а воспользоваться очевидным следствием из (3.1):

$$\int \mathbf{P} d^3x = \int \bar{\rho} d^3x + \oint \mathbf{x} (\mathbf{dS} \cdot \mathbf{P}). \quad (3.2)$$

Так как нас интересовала средняя по образцу поляризация, то интегрирование в (3.2) можно произвести по объему, охватывающему тело, так что поверхностный интеграл обращается в нуль. Поэтому в предыдущем разделе под поляризацией понимался дипольный момент единицы объема диэлектрика. Это соответствовало определению поляризации, принятому в книге Ландау и Лифшица²².

Однако обратим внимание на то, что если интересоваться средней поляризацией по некоторому внутреннему объему диэлектрика, то поверхностный интеграл в (3.2) в нуль не обратится. Поэтому сделанный в²² на основании (3.2) вывод о том, что поляризация есть плотность дипольного момента, некорректен. В литературе используются и другие определения поляризации^{26, 27}, среди которых также имеются некорректные. Но оказывается, что если мы будем интересоваться явлениями, возникающими в нулевом порядке по пространственной дисперсии, например поляризацией диэлектрика в электрическом поле, то все определения поляризации с хорошей точностью дают одинаковый ответ. При анализе пьезо- и флексоэлектрического эффектов в поле акустической волны оказывается, что разные «вторичные» определения поляризации дают, вообще говоря, существенно разные ответы.

Цель настоящего раздела — проанализировать пьезо- и флексоэлектрические эффекты в поле акустической волны, исходя из «первичного» определения поляризации (3.1), а затем продемонстрировать, как широко используемые, но не вполне корректные определения поляризации могут приводить даже к качественным ошибкам в описании этих явлений. Поэтому настоящий раздел будет содержать три подраздела: а) Внутренние смещения в поле акустической волны; б) Описание, использующее «первичное» определение; в) Описания, использующие другие определения поляризации.

3.1. Внутренние смещения в поле акустической волны

Рассмотрим акустическую волну в кристалле, длина волны которой $2\pi/K$ много больше характерного межатомного расстояния a , но много меньше размеров образца L . В общем виде смещения узлов решетки в такой волне могут быть записаны в виде

$$\mathbf{r}_p = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}_p^n - i\omega t) \mathbf{u}_p(\mathbf{k}, \omega), \quad \mathbf{R}_p^n = \mathbf{n} + \mathbf{x}_p, \quad (3.3)$$

где n — вектор решетки, \mathbf{x}_p — радиус-вектор p -го атома в ячейке. Как известно, в пределе $\mathbf{K} \rightarrow 0$ и $\omega \rightarrow 0$ амплитуда u_p от p не зависит, поэтому с высокой степенью точности в нашей волне можно положить \mathbf{u}_p равным вектору \mathbf{w} , не зависящему от p . Волна, в которой $\mathbf{u}_p = \mathbf{w}$, соответствует акустической волне в приближении теории упругости в том смысле, что смещения в такой волне полностью определяются значением фазового множителя в (3.3), т. е. так же, как определяются смещения в волне, распространяющейся по упругому континууму. В реальной волне в кристалле \mathbf{u}_p будет отличаться от \mathbf{w} . Волну с амплитудой $\mathbf{u}_p = \mathbf{w}$ будем называть волной внутренних смещений, так как она описывает отличие реальных смещений узлов решетки от смещений, соответствующих волне в приближении теории упругости (ср. определение внутренних смещений в разделе 2). Волна внутренних

смещений будет возникать из-за явлений пространственной и временной дисперсий. Ее амплитуда ввиду линейности задачи будет пропорциональна w . Пространственная дисперсия проявится в виде поправок к приближению теории упругости по степеням параметра Ka . Временная дисперсия (ввиду того, что мы рассматриваем недиссилиптивную ситуацию) проявится только в виде поправок по четным степеням параметра ω/ω_0 (ω_0 — характеристическая частота оптического фонона). С учетом низших поправок амплитуда u_p может быть записана в виде

$$u_{\alpha, p} = w_\alpha + i H_{\alpha, p}^{\beta\gamma} w_\beta K_\gamma - N_{\alpha, p}^{\beta\gamma\delta} w_\beta K_\gamma K_\delta - G_{\alpha, p}^\beta \omega^2 w_\beta. \quad (3.4)$$

Так как в акустической волне ω и K удовлетворяют соотношению

$$w_\alpha \rho \omega^2 = c_{\alpha\beta\gamma\delta} w_\gamma K_\delta, \quad (3.5)$$

где ρ — плотность, c — тензор упругих модулей, член из (3.4), связанный с временной дисперсией, может быть формально исключен с помощью замены

$$\hat{N} \rightarrow \tilde{N}_{\alpha, p}^{\beta\gamma\delta} = N_{\alpha, p}^{\beta\gamma\delta} + \rho^{-1} G_{\alpha, p}^\beta c_{\gamma\delta\beta\delta}.$$

Общий метод, позволяющий вычислять \hat{H} и \tilde{N} , исходя из матрицы силовых постоянных кристалла *), сформулирован в книге Борна и Хуана¹⁴.

В этой же книге получено микроскопическое выражение для \hat{H} , которое использовано для описания пьезоэффекта. В¹⁴, кроме того, считалось, что тензор \hat{H} также может быть использован для описания отклика внутренних смещений на статическую деформацию, т. е. \hat{H} , входящее в (2.9) и в (3.4), одно и то же. Справедливость этого утверждения может быть строго доказана²⁸. Микроскопические выражения для тензоров \hat{N} и \hat{G} получены в работе автора²⁸, причем тензор \hat{N} определен так, чтобы отклик внутренних смещений $u_p^{(2)}$ на статический градиент деформации описывался им же, т. е.

$$u_{\alpha, p}^{(2)} = N_{\alpha, p}^{\beta\gamma\delta} \frac{\partial e_{\beta\gamma}}{\partial x_\delta} \quad (3.6)$$

Ясно, что именно такой выбор \hat{N} соответствует правильному выделению вклада пространственной дисперсии во внутренние смещения второго порядка по Ka .

3.2. Описание, использующее «первичное» определение поляризации

В предыдущем подразделе мы привели разложение для смещений узлов решетки в упругой волне в низших порядках по пространственной и временной дисперсиям. Теперь для микроскопического описания пьезо- и флексоэлектрического эффектов необходимо определить отклик поляризации на полученные смещения. При этом будем исходить из первичного определения поляризации (3.1). Однако удобнее поменять местами коммутирующие операции усреднения и дифференцирования, т. е. определить изменение поляризации δP , вызванное акустической волной, как решение уравнения

$$\operatorname{div} \delta P_{\text{mic}} = -\delta \rho. \quad (3.7)$$

усредненное по масштабу, большому по сравнению с постоянной решетки; $\delta \rho$ — изменение плотности связанного заряда, вызванное волной. Исходя

*) Так как мы интересуемся откликом при $E = 0$, здесь имеется в виду матрица силовых постоянных, из которой исключен вклад макроскопического электрического поля.

из такого определения, при описании пьезоэлектрического отклика на смещение в акустической волне будем следовать работе Мартина¹⁵, а затем обобщим его результаты для случая флексоэлектрического отклика.

Пусть смещения в акустической волне заданы в виде (3.3). Тогда линейный откл к плотности связанныго заряда на такие смещения имеет вид

$$\delta\sigma(\mathbf{x}) = \sum_{\{\mathbf{R}\}} Q_p (\mathbf{u}_p \nabla_{\mathbf{x}}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{kR}}; \quad (3.8)$$

здесь $\{\mathbf{R}\}$ означает суммирование по всем векторам \mathbf{R}_p^n . Подставляя (3.8) в уравнение (3.7), находим решение последнего в виде *)

$$\delta\mathbf{P}_{m1c}(\mathbf{x}) = \sum_{\{\mathbf{R}\}} Q_p \mathbf{u}_p \delta(\mathbf{x} - \mathbf{R}) e^{i\mathbf{kR}}. \quad (3.9)$$

Фурье-компоненты $\delta\mathbf{P}_{m1c}$ после выполнения суммирования по векторам решетки принимает вид

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k}'}^{m1c} = V^{-1} \int d^3x e^{-i\mathbf{k}'\mathbf{x}} \delta\mathbf{P}_{m1c}(\mathbf{x}) = v^{-1} \sum_{\mathbf{b}} Q_p \mathbf{u}_p e^{i\mathbf{b}\mathbf{x}} \Delta_{\mathbf{k}+\mathbf{b}, \mathbf{k}'} \quad (3.10)$$

(\mathbf{b} — вектор обратной решетки, $\Delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}$ — символ Кронекера). Теперь выполним усреднение. Для этого при суммировании по \mathbf{b} в (3.10) следует оставить лишь член с $\mathbf{b} = 0$, так как остальным \mathbf{b} соответствуют вклады, осциллирующие с длинами волн меньше или порядка постоянной решетки. В итоге для амплитуды волны макроскопической поляризации $P_{\mathbf{k}}$, сопровождающей звук, имеем

$$\mathbf{P}_{\mathbf{k}} = v^{-1} Q_p \mathbf{u}_p. \quad (3.11)$$

Теперь, используя результаты предыдущего раздела 2, получим вклады в поляризацию, сопровождающую акустическую волну в нулевом, первом и втором порядках по пространственной дисперсии. Подставляя \mathbf{w} вместо \mathbf{u}_p в (3.11), убеждаемся, что в приближении теории упругости вклад в поляризацию, сопровождающую звук, отсутствует для кристаллов любой симметрии. Это обеспечивается электронейтральностью элементарной ячейки и соответствует результату раздела 2, где в приближении теории упругости возникали лишь фиктивные вклады.

Используя (3.4), (3.5) и (3.11), получаем для амплитуд волн поляризации, сопровождающих звук в первом и втором порядках по K_a :

$$(\mathbf{P}_{\mathbf{k}})^{(n)}_{\alpha} = v^{-1} Q_p H_{\alpha, p}^{8y} K_y, \quad (3.12)$$

$$(\mathbf{P}_{\mathbf{k}})^{(\Phi n)}_{\alpha} = -v^{-1} Q_p (\rho^{-1} G_{\alpha, p}^{yy} c_{yy\beta\delta} + N_{\alpha, p}^{yy\delta}) w_{\beta} K_y K_{\delta}. \quad (3.13)$$

Очевидно, что $iK_{\rho}W_{\alpha}$ и $-K_{\rho}K_y W_{\alpha}$ есть фурье-компоненты тензора дисторсии и его градиента в звуковой волне, поэтому соотношение (3.12) находится в соответствии с (2.11) и описывает пьезоэффект в упругом поле этой волны. Соотношение же (3.13) описывает отклик поляризации на градиент деформации (флексоэлектрический эффект) в звуковой волне.

Таким образом, мы получили связь между поляризацией и деформацией и ее градиентом в упругой волне. При этом мы исходим из «первичного» определения поляризации (3.1). Теперь посмотрим, какое описание этих явлений дают другие, широко используемые в литературе, определения поляризации.

*) Заметим, что в полученном решении поперечные компоненты поляризации мы доопределили обычным образом (см., например,).

3.3 Описания, использующие другие определения поляризации

В книге Вакса²⁶ использовано следующее определение поляризации при макроскопическом электрическом поле, равном нулю:

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{d}(\mathbf{x})}{v}, \quad (3.14)$$

где $\mathbf{d}(\mathbf{x})$ — дипольный момент элементарной ячейки, v — ее невозмущенный объем. Так как в этой книге не проводилось микроскопического описания явлений, возникающих в высших порядках по пространственной дисперсии, ни к каким парадоксальным или неверным результатам использование (3.14) не приводило.

Покажем, что при описании пьезо- и флексоэфекта такое определение приводит, вообще говоря, к неверным результатам. Пусть смещения в акустической волне заданы в виде (3.3), тогда, используя (3.14), для амплитуды волны поляризации, сопровождающей звук, вместо (3.11) имеем

$$\mathbf{P}_K = v^{-1} Q_p \mathbf{u}_p e^{iKx} \mathbf{p}. \quad (3.15)$$

Формулы (3.15) и (3.11) различаются лишь наличием у слагаемых дополнительного фазового множителя, однако ответы дают качественно разные: согласно (3.11) смещения, соответствующие нулевому порядку по пространственной дисперсии, не вызывают волны поляризации, а согласно (3.15) — вызывают. Действительно, подставляя в (3.15) \mathbf{w} вместо \mathbf{u}_p и разлагая экспоненту в ряд, получаем в первом порядке по Ka пьезо-, а во втором — флексоэлектрический вклады:

$$v(\mathbf{P}_K)_\alpha = i M_\beta^{(I)} K_\beta w_\alpha - M_{\beta\gamma}^{(II)} K_\beta K_\gamma w_\alpha + \dots, \quad (3.16)$$

$$M_\alpha^{(I)} = Q_p x_{\alpha, p}, \quad M_{\alpha\beta}^{(II)} = \frac{1}{2} Q_p x_{\alpha, p} x_{\beta, p}, \quad \dots \quad (3.17)$$

Отметим, что вклад в поляризацию, описываемый (3.16), физически бессмыслен. Так, хорошо известно, что выбор элементарной ячейки максимально симметричным образом упрощает расчет какого-либо объемного свойства твердого тела, но при любом ее выборе в итоге должен получиться одинаковый результат. Однако от такого выбора явно зависят определенные с помощью (3.16) пьезоэлектрические и флексоэлектрические коэффициенты, так как суммы $M^{(I)}$ и $M^{(II)}$, через которые они выражаются, зависят от него. Например, при соответствующем выборе элементарной ячейки формула (3.16) предсказывает появление пьезоэффекта и в центросимметричном кристалле. Заметим, что такой ложный пьезоэффект, вообще говоря, не должен быть скомпенсирован при учете высших членов разложения в (3.4), так как ложный пьезоэффект не зависит от свойств матрицы силовых постоянных кристалла, а указанные члены — зависят. Выше мы уже сталкивались с подобным парадоксом при анализе пьезоэффекта при пространственно однородной постановке задачи. Несложно убедиться, что выражение, описывающее ложный пьезоэффект в (3.16), совпадает с фурье-образом первого члена в (2.7), если под \mathbf{P}^0 понимать среднюю плотность дипольного момента в элементарной ячейке.

Как указывалось выше, определение (3.14) в нулевом порядке по пространственной дисперсии дает правильные ответы. Поэтому естественно ожидать, что (3.14) есть только первый член разложения. Выпишем весь ряд и покажем, как в нем компенсируются члены, соответствующие ложным эффектам типа (3.16). Согласно²⁷, выражение для микроскопического

значения поляризации можно записать с виде

$$P_{\text{mic}}^{\alpha}(\mathbf{x}) = \sum_n (\delta(\mathbf{x} - \mathbf{n}) M_{\alpha}^{(I)} - \delta_{\beta}(\mathbf{x} - \mathbf{n}) M_{\alpha\beta}^{(II)} + \delta_{\beta\gamma}(\mathbf{x} - \mathbf{n}) M_{\alpha\beta\gamma}^{(III)} - \dots), \quad (3.18)$$

где $M^{(III)}$ и последующие тензоры $M^{(IV)}$ и т. д. определены аналогично $M^{(I)}$ и $M^{(II)}$ из (3.17). Отметим, что тензоры $M^{(I)}$, $M^{(II)}$ и т. д. соответствуют принятому в определению мультипольных моментов элементарной ячейки. Желаемое разложение получим в фурье-представлении. Для этого все смещения узлов решетки в акустической волне, задаваемые (3.3), отнесем за счет изменения \mathbf{p}_p (а не векторов решетки \mathbf{n}), затем подставим (3.3) в (3.17), (3.17) в (3.18), линеаризуем по \mathbf{u}_p , возьмем фурье-образ и выполним усреднение аналогично тому, как это было сделано при выводе (3.11). В итоге получим

$$v(\mathbf{P}_K)_\alpha = M_{\alpha}^{(I)}(\mathbf{K}) - i K_{\beta} M_{\alpha\beta}^{(II)}(\mathbf{K}) - K_{\beta} K_{\gamma} M_{\alpha\beta\gamma}^{(III)}(\mathbf{K}) + \dots, \quad (3.19)$$

где

$$M_{\beta}^{(I)}(\mathbf{K}) = \frac{\partial M_{\beta}^{(I)}}{\partial x_{\alpha, p}} u_{\alpha, p} e^{i \mathbf{K} \cdot \mathbf{x}_p} \text{ и т. д.} \quad (3.20)$$

— амплитуды волн мультипольных моментов элементарных ячеек, определенные по (3.17).

Несложно видеть, что первый член из (3.19) действительно соответствует формуле (3.15) и, следовательно, соответствует определению (3.14). Так как в отличие от (3.15) формула (3.19) получена из первых принципов, она, естественно, дает тот же ответ для продольной компоненты поляризации, что и (3.11). Прямыми вычислениями можно убедиться, что ряд, возникающий для (\mathbf{P}_K) из (3.19), суммируется к виду, который может быть получен из формулы (3.11). Различие в значениях поперечной компоненты поляризации, определяемых формулами (3.11) и (3.19), вполне естественно, так как при их выводах в определении этих компонент имелся произвол. Однако в силу того, что в макроскопическую электростатику входят лишь продольные компоненты P , ни к каким противоречиям такое различие не приводит.

Подставляя \mathbf{w} вместо \mathbf{u}_p в (3.20), а (3.20) в (3.19), можно проследить, как сокращаются ложные пьезо- и флексоэлектрический вклады, возникающие из первого члена в (3.19) или, что то же самое, из разложения (3.16): ложный пьезоэлектрический вклад сокращается с членом, возникающим из второго слагаемого в (3.19), а ложный флексоэлектрический — с двумя членами, возникающими из второго и третьего слагаемых. Таким образом, если мы хотим использовать разложение (3.19) для описания пьезоэлектрического, то необходимо учитывать вклад не только от волны дипольных моментов элементарных ячеек, но и от волны их квадрупольного момента. Аналогично при описании флексоэлектрического необходимо также учитывать волну октупольных моментов.

Теперь посмотрим, к чему приводит использование определения поляризации как средней плотности дипольного момента²². Отметим, что (3.14) не следует строго этому определению, так как не учитывает изменение объема элементарной ячейки. Для строгого соответствия определению из²² (3.14) нужно переписать в виде

$$\mathbf{P}(\mathbf{x}) = \frac{\mathbf{d}(\mathbf{x})}{v'(\mathbf{x})}, \quad (3.21)$$

где $v'(\mathbf{x})$ — объем ячейки, деформированной в акустической волне. В линейном приближении по упругому смещению в волне \mathbf{w} он может быть записан в следующей комплексной форме:

$$v'(\mathbf{x}) = v(1 + i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{w}) e^{i \mathbf{K} \cdot \mathbf{x}}). \quad (3.22)$$

Используя (3.21) и (3.22), для амплитуды волны поляризации, сопровождающей волну смещений (3.3), в линейном приближении по \mathbf{w} получаем

$$\mathbf{P}_{\mathbf{K}} = v^{-1} Q_p [\mathbf{u}_p e^{i \mathbf{K} \mathbf{x}_p} - i \mathbf{x}_p (\mathbf{K} \mathbf{w})]. \quad (3.23)$$

Несложно убедиться, что формула (3.23) «лучше» (3.15) в том смысле, что появившийся в ней дополнительный член сокращает ложный пьезоэлектрический вклад в продольную компоненту поляризации. Поэтому (3.23), а следовательно, и (3.21) могут быть использованы для описания пьезоэффекта. Однако ложный флексоэлектрический вклад остается, поэтому для описания эффектов выше первого порядка по пространственной дисперсии формула (3.23) по-прежнему непригодна.

Поясним качественно причины такого различия в следствиях из формул (3.21) и (3.14). Рассмотрим кристалл, который может быть разбит на элементарные ячейки с дипольным моментом $\mathbf{M}^{(1)}$, и продольную акустическую волну, распространяющуюся по кристаллу в направлении, параллельном $\mathbf{M}^{(1)}$. Ясно, что дипольный момент тех ячеек, в которых произошло сжатие, уменьшится, а тех ячеек, в которых произошло растяжение, — увеличится. В приближении теории упругости относительное изменение плеча диполя ячейки равно соответствующей компоненте тензора деформации. В итоге звук в приближении теории упругости будет сопровождаться волной дипольных моментов элементарных ячеек амплитуды $\mathbf{M}^{(1)} (\partial r_{\alpha} / \partial x_{\alpha})$.

Согласно (3.14), эта волна дипольных моментов вызывает волну поляризации, которая и есть источник ложного пьезоэффекта. При таком подходе очевидно происхождение удивительных свойств ложного пьезоэффекта: 1) наличие его в центросимметричных структурах и 2) зависимость его величины от способа выбора ячейки. Действительно, любую структуру можно разбить на полярные элементарные ячейки — отсюда первое свойство; дипольный момент элементарной ячейки зависит от способа ее выбора — отсюда второе.

Согласно соотношению (3.21), волны дипольных моментов элементарных ячеек недостаточно для возникновения волны поляризации, а необходима волна плотности дипольного момента элементарных ячеек. Однако в рассматриваемой волне в приближении теории упругости относительные изменения дипольного момента ячейки и ее объема одинаковы, и, следовательно, волны плотности дипольных моментов не возникает. Поэтому, если исходить из (3.21), мы не получим ложного пьезоэффекта.

Тот факт, что соотношение (3.21) позволяет корректно описать пьезоэффект, но не флексоэффект, наводит на мысль о том, что (3.21), а вместе с ним и (3.23) являются первыми членами некоторого разложения по параметру пространственной дисперсии. Причем такое разложение в отличие от (3.19) должно идти не по вкладам от амплитуд волн мультипольных моментов ячеек, а по вкладам от амплитуд волн мультипольных плотностей. Это разложение может быть легко получено из формулы (3.18). Вывод аналогичен выводу (3.19), но с тем отличием, что часть смещений узлов решетки (задаваемых (3.3)), равную $\delta \mathbf{n} = \mathbf{w} e^{i \mathbf{K} \mathbf{n}}$, необходимо отнести за счет изменения \mathbf{n} , а не \mathbf{x}_p . В итоге в фурье-представлении это приводит к ряду, отличающемуся от (3.19) заменой

$$M^{(N)} \dots (\mathbf{K}) \rightarrow \tilde{M}^{(N)} \dots (\mathbf{K}) = \frac{\partial M^{(N)}}{\partial x_{\alpha, p}} \dots (u_{\alpha, p} e^{i \mathbf{K} \mathbf{x}_p} - w_{\alpha}) - i (\mathbf{K} \mathbf{w}) M^{(N)} \dots$$

Как можно убедиться из этой формулы, полученный ряд есть ряд по пространственным производным мультипольных плотностей, а его первый член соответствует соотношению (3.23) и, следовательно, соотношению (3.21). В отличие от ряда (3.19) в этом ряду для корректного описания пьезоэффекта достаточно учета первого члена, а для корректного описания флексоэффекта — двух первых членов.

4. ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ ПРИ ПРОСТРАНСТВЕННО ОДНОРОДНОЙ ПОСТАНОВКЕ ЗАДАЧИ

В настоящем разделе мы обсудим отклик средней по образцу поляризации на однородный и не зависящий от времени градиент деформации. Рассмотрение будем вести по аналогии с тем, как это делалось для пьезоэффеクта.

Найдем линейный отклик средней поляризации кристалла на неоднородную деформацию, заданную следующим тензором дисторсии:

$$\begin{aligned}\varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) &= \varepsilon_{\alpha\beta}(0) + \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} x_\gamma, \\ \varepsilon_{\alpha\beta}(0) &= V^{-1} \int_V \varepsilon_{\alpha\beta}(\mathbf{x}) d^3x.\end{aligned}\quad (4.1)$$

В векторе смещений, вызванных полем упругих деформаций (4.1), выделим вклад, соответствующий деформации в приближении теории упругости, и внутренние смещения $\mathbf{u}^{(1)}$ и $\mathbf{u}^{(2)}$, которые возникают в первом и втором порядках по пространственной дисперсии и являются откликами на деформацию и ее градиент:

$$r_\alpha = \varepsilon_{\alpha\beta}(0) R_\beta + \frac{1}{2} \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} R_\beta R_\gamma + u_\alpha^{(1)} + u_\alpha^{(2)} + \dots \quad (4.2)$$

Так как средняя по образцу поляризация совпадает со средней по образцу плотностью дипольного момента, найдем изменение первой по изменению второй. В итоге, используя (4.2) и (2.7), получим: 1) три члена, соответствующие ложному и истинному пьезоэффекту (они выписаны в (2.7)); 2) интересующие нас члены, связанные с флексоэлектрическим эффектом:

$$\delta P_\alpha = \frac{1}{6} Q_{\beta\gamma} \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial x_\gamma} + \frac{I}{2} \frac{\partial\varepsilon_{\alpha\beta}}{\partial x_\beta} + V^{-1} \sum Q(\mathbf{R}) u_\alpha^{(2)}, \quad (4.3)$$

$$Q_{\alpha\beta} = V^{-1} \sum Q(\mathbf{R}) (3R_\alpha R_\beta - \delta_{\alpha\beta} \mathbf{R}^2), \quad (4.4)$$

$$I = V^{-1} \sum Q(\mathbf{R}) \mathbf{R}^2. \quad (4.5)$$

Суммирование во всех трех формулах идет по всем зарядам кристалла, включая поверхностные.

В соотношении (4.3), как и в случае пьезоэффекта, два члена из трех возникают в приближении теории упругости (ср. (2.7)). Но в отличие от (2.7) лишь первый из членов в (4.3) соответствует ложному вкладу, второй же — реально существующему и, вообще говоря, немалому вкладу. Покажем это.

Для того чтобы отделить ложные (ненаблюдаемые на эксперименте) вклады от истинных, в случае пьезоэффекта мы сопоставляли наши теоретические соотношения с кристаллофизическими определением пьезоэффекта. В случае же флексоэффекта соответствующее понятие еще четко не сформулировано, так как фактически эффект экспериментально не исследован. Поэтому прежде всего мы должны дать определение флексоэффекта, основанное на тех же принципах, что и определение пьезоэффекта. Напомним, что согласно²⁴ пьезоэффект есть появление поляризации в однородно деформированном теле, т. е. появление дипольного момента у деформированного кристалла, дипольный момент которого в недеформированном состоянии равнялся нулю. Определим флексоэлектрический эффект как появление поляризации под действием градиента деформации у тела, квадрупольный момент которого в недеформированном состоянии равнялся нулю *). Поясним, почему

^{*)} Здесь и ниже под квадрупольным моментом будем понимать бесследовый тензор в нормировке, соответствующей определению $Q_{\alpha\beta}$ ²⁴. Такое определение отличается от использованного в предыдущем разделе. Однако это не должно привести к недоразумениям, так как ниже мы будем пользоваться лишь одним определением, соответствующим $Q_{\alpha\beta}$.

именно такое определение флексоэффекта соответствует принятому определению пьезоэффекта. Для этого сначала выясним, почему в определении пьезоэффекта дипольный момент недеформированного кристалла считается равным нулю. Причина этого в том, что макроскопическое поле вокруг и внутри кристалла равно нулю, если он достаточное время находился при одинаковых внешних условиях. Наличие же ненулевого дипольного момента всех зарядов кристалла с учетом поверхностных (севших на поверхность из воздуха и зарядов на электродах, если последние имеются) противоречило бы равенству нулю макроскопического поля. При определении пьезоэффекта существенным было лишь равенство нулю дипольного момента, поэтому о высших моментах не упоминалось. Однако очевидно, что не только дипольный момент исходного кристалла, но и высшие мультипольные моменты должны быть равны нулю. Поскольку в выражение (4.3) для флексоэлектрического вклада в поляризацию входит средняя плотность квадрупольного момента кристалла, требование равенства нулю квадрупольного момента исходного кристалла должно быть отражено в определении флексоэффекта.

Теперь, исходя из принятого определения и соотношения (4.3), получим окончательное выражение для флексоэлектрического отклика. Величина $VQ_{\alpha\beta}$ есть квадрупольный момент всех зарядов кристалла, и, согласно принятому определению, она должна быть положена равной нулю. Поэтому первый член в (4.3) обращается в нуль. По аналогии со случаем пьезоэффекта можно сказать, что такой член соответствует ложному вкладу. Второй член в (4.3) зависит от величины I (см. (4.5)) и в нуль не обращается, так как макроскопическое поле вокруг и внутри кристалла от величины I не зависит (см., например,²⁹). В последнем члене из (4.3) суммирование по всем зарядам кристалла можно (с точностью порядка отношения объема приповерхностных искаженных областей к объему кристалла) заменить на суммирование по невозмущенной влиянием поверхности части кристалла аналогично тому, как это было сделано при выводе (2.11). Используя (4.3) и (3.6) для флексоэлектрического отклика в условиях статического градиента деформации в ограниченном кристалле в итоге имеем

$$\delta P_{\alpha}^{(\text{ФЛ})} = \frac{I}{2} \frac{\partial \epsilon_{\alpha\beta}}{\partial x_{\beta}} + v^{-1} Q_p N_{\alpha, p}^{\beta\gamma\delta} \frac{\partial \epsilon_{\beta\gamma}}{\partial x_{\delta}}. \quad (4.6)$$

Природа вклада, соответствующего второму члену в (4.6), вполне понятна — его определяют внутренние смещения, вызванные градиентом деформации, аналогично тому, как пьезоэффект определяли внутренние смещения, вызванные самой деформацией. Природа вклада, соответствующего первому члену в (4.6), не столь очевидна. Постараемся дать его качественную интерпретацию.

Прежде всего выясним физический смысл величины I . Хотя макроскопическое поле E , создаваемое системой зарядов кристалла, от I не зависит, от I может зависеть потенциал этого поля. Действительно, согласно (4.5), $1/2$ есть шпур тензора средней плотности квадрупольного момента, который вычитают из этого тензора при переходе от его определения, принятого в²⁷, $M_{\alpha\beta}^{(11)}/v$ (см. (3.17)), к бесследовому его определению, принятому в²⁹, $Q_{\alpha\beta}$ (см. (4.4)). Если принять, что I соответствует постоянной плотности шпура внутри тела, то несложно убедиться, что создаваемый этой плотностью потенциал равен

$$\varphi(\mathbf{x}) = \frac{I}{2} \int_V \frac{\partial^2}{\partial x_{\alpha}^2} \frac{1}{|\mathbf{x} - \mathbf{x}'|} d^3x' = -2\pi I \int_V \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') d^3x'.$$

Отсюда следует, что скачок потенциала на поверхности тела равен $2\pi I$. Для того чтобы использовать этот результат для кристалла, строго говоря, необходимы дополнительные обоснования. Однако известно, что распределение потенциала, полученное для непрерывного распределения плотности, кото-

рая соответствует тензору $Q_{\alpha\beta}$, разумно согласуется с экспериментом³⁰. Это позволяет надеяться, что пропорциональность между I и скачком потенциала на поверхности останется и в случае дискретного распределения заряда. Ясно, что для реального кристалла этот скачок происходит на двойном электрическом слое атомного масштаба *). Такой слой, естественно, образуется при компенсации мультипольных моментов исходного кристалла поверхностными зарядами. Так как величина скачка на этом двойном слое в первую очередь определяется структурой поверхности, вклад, соответствующий первому члену в (4.6), имеет поверхностную природу. Механизм, ответственный за его возникновение, можно представить так. У исходного кристалла средний дипольный момент двойного слоя на его поверхности равен нулю. При неоднородной деформации тела слой перемещается вместе с поверхностью, в результате чего у него появляется отличный от нуля дипольный момент.

В заключение раздела сопоставим свойства пьезоэлектрического и флексоэлектрического эффектов. «Общие» свойства пьезоэффекта основываются на двух фактах: отсутствие существенного поверхностного вклада и идентичность связи между внутренними смещениями и макроскопической деформацией для случаев акустической волны и статической деформации (ср. (2.9) и (3.4)). Их можно сформулировать так: 1) Эффект проявляется одинаково в условиях однородной статической деформации и распространяющейся акустической волны. 2) Эффект является существенно объемным, т. е. при измерении по изменению полной поляризации образца конечных размеров поверхностный вклад мал в меру относительной малости объема искаженного приповерхностного слоя. Флексоэлектрический эффект не обладает ни одним из аналогичных «общих» свойств. Действительно, сопоставляя выражения для флексоэлектрического отклика в условиях статической неоднородной деформации (4.6) и распространяющейся звуковой волны (3.13), видим, что друг другу соответствуют лишь последние члены этих выражений. Вклад, соответствующий этим членам, назовем *объемным статическим флексоэффеktом*. Первый член в (3.13) возникает лишь в нестационарной ситуации, и мы назовем его *объемным динамическим флексоэффеkтом*. Первый член в (4.6), как уже указывалось, имеет поверхностную природу, поэтому его естественно назвать *поверхностным флексоэффеkтом*. Как показывают простейшие оценки для обычного диэлектрика, все три вклада, вообще говоря, одного порядка, причем коэффициент пропорциональности между градиентом деформации и поляризацией для всех вкладов имеет порядок e/a (e — заряд электрона). Это соответствует оценке эффекта, полученной в¹⁻⁴.

Для полноты картины отклика поляризации на градиент деформации необходимо указать еще на один эффект, который может имитировать флексоэлектрический отклик — поверхностный пьезоэффект, т. е. пьезоэлектрический эффект в приповерхностном слое кристалла, где решетка искажена влиянием поверхности³¹ и тензор \hat{H} из соотношения (2.9) не равен своему объемному значению. Поясним, как это может происходить в плоскопараллельной пластине с кристаллофизически идентичными противоположными гранями, вырезанной из центросимметричного кристалла. Как следует из симметрийных соображений (подробное рассмотрение подобных ситуаций можно найти в³¹), в такой пластине для противоположных граней связанные с нормальной составляющей поляризации компоненты поверхностного пьезомодуля должны различаться знаком. В такой ситуации изменение соответствующих составляющих полного дипольного момента кристалла пропорционально разности деформаций у его противоположных граней и не зависит от его толщины. Очевидно, что такое изменение поляризации имитирует флексоэлектрический отклик, причем для обычного диэлектрика порядок

*) Отметим, что постоянство скачка для любого участка поверхности следует также из равенства нулю макроскопического поля вокруг и внутри исходного кристалла.

величины коэффициента пропорциональности между изменением средней поляризации и средним градиентом деформации оказывается таким же, как и в случае истинного эффекта.

Пьезоэлектрический эффект испытывает аномалию у фазового перехода в сегнетоэлектрике, пропорциональную решеточной восприимчивости χ . Аналогичную аномалию будут испытывать и объемные флексоэлектрические вклады²⁸. В этом также можно убедиться, используя феноменологическое описание, изложенное в разделе 6. Поверхностный флексоэлектрический вклад не будет испытывать аномалии, так как величина I , через которую он выражается, вообще не чувствительна к динамическим свойствам решетки. Поверхностный пьезоэффект может испытывать аномалию у объемного или поверхностного фазовых переходов³¹. Для сегнетоэлектриков температурные зависимости вклада этого эффекта в отклик поляризации на градиент деформации подробно не анализировались. Имеются лишь указания²⁸, что этот вклад может испытывать аномалию, но, возможно, в ряде случаев более слабую, чем объемные флексоэлектрические вклады.

5. ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТ

Как указывалось ранее, термополяризационный эффект состоит в линейном отклике поляризации на градиент температуры. Для однозначного определения явления эту общую формулировку необходимо уточнить. Во-первых, исключим тривиальные нелокальные вклады в поляризацию неоднородно нагретого тела, связанные с дальнодействующими макроскопическими электростатическими и упругими силами, т. е. вышеуказанный отклик будем рассматривать при нулевых макроскопическом поле E и упругих напряжениях. Во-вторых, так как имеется вклад в эффект, связанный с неоднородностью упругой деформации⁸, согласуем определение термополяризационного эффекта с определением флексоэлектрического, т. е. потребуем, чтобы в случае, когда поляризация определяется по изменению средней плотности дипольного момента образца, дипольный и квадрупольный моменты исходного кристалла равнялись нулю.

Как в случае проанализированных выше эффектов, рассмотрение распадается на два этапа: определение смещений узлов решетки при неоднородном нагреве тела и вычисление по этим смещениям изменения поляризации.

В определенных на первом этапе смещениях можно выделить составляющие различного происхождения:

$$\mathbf{r} = \mathbf{u}^{(\text{упр})} + \mathbf{u}^{(1)} + \mathbf{u}^{(2)} + \mathbf{u}^{(\text{пир})} + \mathbf{u}^{(т)} + \mathbf{u}^{(к)}. \quad (5.1)$$

Первые четыре вклада могут появляться не только в неоднородно нагретом теле. Это:

$\mathbf{u}^{(\text{упр})}$ — смещение в приближении теории упругости, оно в общем случае дается интегралом от тензора дисторсии³², а для постоянного градиента деформации — первыми двумя членами в (4.2), причем тензор дисторсии должен быть определен из решения соответствующей задачи теории упругости;

$\mathbf{u}^{(1)}$ и $\mathbf{u}^{(2)}$ — внутренние смещения, ответственные за пьезо- и объемный флексоэлектрический отклики, которые даются формулами (2.9) и (3.6);

$\mathbf{u}^{(\text{пир})}$ — внутреннее смещение, ответственное за первый пироэффект, дается соотношением (2.10).

Последние два члена в формуле (5.1) соответствуют вкладам в смещение узлов решетки, которые появляются лишь вследствие пространственной неоднородности температуры. Это:

$\mathbf{u}^{(т)}$ — внутреннее смещение, вызываемое градиентом температуры в рамках квазиравновесной термодинамики, но за вычетом вклада, уже учтенного в $\mathbf{u}^{(2)}$;

$\mathbf{u}^{(k)}$ — внутреннее смещение, обусловленное неравновесностью фононной системы.

Определение этих двух вкладов и составляет основную задачу микроскопической теории термополяризационного эффекта. Для идеального слабо-ангармоничного диэлектрика это было сделано в работах Гуревича и автора^{8, 9, 33}.

Мы не будем интересоваться деталями описания отдельных вкладов в эффект, а проведем лишь их классификацию.

Рассмотрим простейшую ситуацию, когда все изменение поляризации диэлектрика при наложении градиента температуры в соответствии с принятым определением обусловлено термополяризационным эффектом — случай механически свободного кристалла непироэлектрика, в котором создается однородный по образцу градиент температуры *) и при этом контролируется макроскопическое поле E .

Среди вкладов в термополяризационный эффект при такой постановке задачи можно выделить поверхностные (им соответствуют смещения $\mathbf{u}^{(\text{упр})}$, $\mathbf{u}^{(1)}$ и $\mathbf{u}^{(\text{пир})}$) и объемные ($\mathbf{u}^{(2)}$, $\mathbf{u}^{(r)}$, $\mathbf{u}^{(k)}$). Начнем с поверхностных. $\mathbf{u}^{(\text{упр})}$ даст вклад в поляризацию, пропорциональный градиенту температуры, за счет поверхностного флексоэффекта (см. формулу (4.6), первый член). В непироэлектрике $\mathbf{u}^{(1)}$ и $\mathbf{u}^{(\text{пир})}$ объемного вклада в поляризацию не дадут. Однако поверхностный пьезоэффект по-прежнему будет имитировать флексоэлектрический отклик, что обеспечит соответствующий вклад поверхностной природы в термополяризационный эффект. Поверхностный пироэффект тоже может имитировать отклик поляризации на градиент температуры аналогично тому, как поверхностный пьезоэффект имитировал флексоэлектрический (см. конец раздела 4).

Один из объемных вкладов, соответствующий $\mathbf{u}^{(2)}$, сводится, как и поверхностные, к уже разобранным эффектам — это вклад объемного флексоэффекта на неоднородных деформациях, вызванных градиентом температуры. Несводимые к другим эффектам объемные вклады в термополяризационный эффект появляются из-за смещений $\mathbf{u}^{(r)}$ и $\mathbf{u}^{(k)}$. Вклад, вызванный смещением $\mathbf{u}^{(k)}$, называют «кинетическим», так как он возникает лишь при учете неравновесности в кристалле. Совокупность вкладов, вызванных смещениями $\mathbf{u}^{(2)}$ и $\mathbf{u}^{(r)}$, называют термодинамическим вкладом, так как он может быть получен в рамках квазивесной термодинамики.

Для того чтобы дать представление о соотношении между вкладами, приведем их порядковые оценки и коснемся вопроса о возможности их экспериментального разделения. Ограничимся случаем высоких температур (больше или порядка дебаевской), при которых эффект больше.

С точки зрения эксперимента наименее выгодная ситуация складывается в обычном центросимметричном диэлектрике. Как показывают простейшие оценки, в этом случае все вклады в эффект, вообще говоря, одного порядка, а сам эффект весьма мал (коэффициент пропорциональности между поляризацией и градиентом температуры — термополяризационный коэффициент — порядка k_B/e , где k_B — постоянная Больцмана).

Для нецентросимметричного кристалла, но не сегнетоэлектрика, возможность разделения вкладов зависит от интенсивности фонон-примесного рассеяния. Если фонон-примесным рассеянием можно пренебречь, то все вклады будут того же порядка, что и в предыдущем случае. Как показано Гуревичем, с усилением фонон-примесного рассеяния кинетический вклад в эффект растет, достигает максимума при приблизительно процентной концентрации дефектов, а затем убывает при дальнейшем увеличении их концентрации. Остальные вклады, вообще говоря, должны слабо зависеть от концентрации дефектов. Таким образом, при оптимальной концентрации дефек-

*) Как известно из теории упругости³⁴, однородный градиент температуры в свободном кристалле не приводит к появлению механических напряжений.

тов кинетический вклад может превышать остальные на один два порядка⁸. Такая ситуация удобна как для измерения эффекта (большая его величина), так и с точки зрения выделения наиболее интересного из вкладов — кинетического. Однако имеется трудность, состоящая в необходимости поддерживать с очень высокой точностью однородность градиента температуры, чтобы избежать мощного фонового сигнала от третичного пироэффекта²⁵.

Удобными объектами для исследования термополяризационного эффекта являются сегнетоэлектрики: во-первых, из-за большей величины эффекта, во-вторых, из-за возможности эффективно разделять поверхностные и объемные вклады. На это указывает следующее. Объемные вклады в эффект испытывают аномалию у фазового перехода^{7, 9, 11} и при этом оказываются примерно в χ (χ — решеточная восприимчивость) раз больше, чем у обычных диэлектриков. Вклад, связанный с поверхностным флексоэффектом, оказывается в сегнетоэлектрике несущественным, так как, указывалось выше, сам поверхностный флексоэффект в сегнетоэлектриках аномалии не имеет. Вопрос об аномалии вкладов в термополяризационный эффект, обусловленных поверхностными пиро- и пьезоэффектами, систематически не исследован, но, как было показано Струковым и др.³⁵, в одноосном сегнетоэлектрике эти вклады примерно в $\chi^{1/2}$ раз меньше, чем объемные.

6. ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ОБЪЕМНЫХ ВКЛАДОВ ВО ФЛЕКСОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ И ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИОННЫЙ ЭФФЕКТЫ

Объемный статический флексоэлектрический эффект может быть описан по аналогии с пьезоэффектом с помощью члена в выражении для плотности свободной энергии, впервые предложенного Коганом³:

$$f_{\alpha\beta\gamma\delta} P_\alpha \frac{\partial^2 r_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\delta} \bullet \quad (6.1)$$

Динамический объемный флексоэлектрический эффект (разность между объемными вкладами в эффект для случаев распространяющейся звуковой волны и статической неоднородной деформации), очевидно, не может быть описан за счет введения новых членов в разложение для свободной энергии. Но его можно описать, учитывая член

$$\mu_{\alpha\beta} \dot{P}_\alpha \dot{r}_\beta \bullet \quad (6.2)$$

в феноменологическом выражении для плотности кинетической энергии. Действительно, исходя из стандартной макроскопической плотности лагранжиана, к которой добавлены члены (6.1) и (6.2), приходим к уравнению движения для поляризации

$$\chi_{\alpha\beta}^{-1} P_\beta = E_\alpha - f_{\alpha\beta\gamma\delta} \frac{\partial^2 r_\beta}{\partial x_\gamma \partial x_\delta} - \mu_{\alpha\beta} \ddot{r}_\beta, \quad (6.3)$$

которое соответствует изложенному выше микроскопическому описанию объемного флексоэлектрического эффекта (ср. (3.13) и (4.6)). Сравнивая (6.3) и (3.13) с учетом (3.5), получаем в приближении жестких ионов связь между феноменологическими тензорами f и μ и величинами, характеризующими микроскопические свойства решетки:

$$\begin{aligned} \chi_{\alpha\gamma} f_{\gamma\beta\eta} &= -v^{-1} Q_p N_{\alpha, p}^{\beta\eta}, \\ \chi_{\alpha\beta} \mu_{\beta\gamma} &= -v^{-1} Q_p G_{\alpha, p}^\gamma. \end{aligned}$$

Как показано в²⁸, особенно простой вид принимает тензор $\hat{\mu}$ в случае двух-

атомного кристалла с массами и зарядами ионов m_1 , Q и m_2 , — Q соответственно:

$$\mu_{\alpha\beta} = \frac{\delta_{\alpha\beta}(m_1 - m_2)}{2Q}.$$

По поводу изложенного выше феноменологического описания может возникнуть вопрос, как согласовать недиагональную феноменологическую плотность кинетической энергии с диагональной формой кинетической энергии, обычно используемой в микроскопических расчетах. Поясним это кажущееся противоречие. Обычно в микроскопических расчетах используются координаты Якоби (см., например,²⁶), при этом координата центра тяжести элементарной ячейки в длинноволновом пределе отождествляется с вектором акустического смещения \mathbf{r} . При таком определении микроскопическая плотность потенциальной энергии кристалла как функция фононных нормальных координат \mathbf{P} и пространственных производных \mathbf{P} и \mathbf{r} оказывается зависящей от распределения масс атомов в элементарной ячейке. Ясно, что определение потенциальной энергии, зависящей от распределения масс, некорректно. Однако в низших порядках по пространственной дисперсии эта некорректность не проявляется: вычисленные в классическом приближении с использованием такой потенциальной энергии упругие константы и пьезомодули от распределения масс не зависят. Но уже при вычислении флексоэлектрического отклика эта некорректность сказывается — статический флексоэлектрический коэффициент оказывается зависящим от этого распределения. Поэтому при описании флексоэлектрического эффекта уже нельзя отождествлять \mathbf{r} с положением центра тяжести ячейки и необходимо переопределить \mathbf{r} так, чтобы физически бессмысленная зависимость статического коэффициента от распределения масс пропала. Ясно, что такое переопределение, вообще говоря, нарушит диагональность кинетической энергии. В такой ситуации появление в феноменологическом выражении для плотности кинетической энергии недиагональных членов вполне закономерно.

Излагая схему феноменологического описания съемного термополяризационного эффекта, ограничимся для простоты случаем стационарного градиента температуры.

Исторически первым был предсказан кинетический вклад в термополяризационный эффект⁷, причем именно из феноменологических соображений. В⁷ была получена скорость производства плотности энтропии \dot{S}_B виде

$$\dot{S} = -\frac{J_\alpha}{T^2} \frac{\partial T}{\partial x_\alpha} + \frac{E_\alpha - \chi_{\alpha\beta}^{-1} P_\beta}{T} \dot{P}_\alpha, \quad (6.4)$$

где \mathbf{J} — поток тепла. А затем в рамках формализма Онзагера записаны феноменологические соотношения, удовлетворяющие принципу симметрии кинетических коэффициентов:

$$-J_\alpha = -\kappa_{\alpha\beta} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} + Tb_{\alpha\beta} \dot{P}_\beta, \quad (6.5)$$

$$E_\alpha - \chi_{\alpha\beta}^{-1} P_\beta = -b_{\beta\alpha} \frac{\partial T}{\partial x_\beta} + v_{\alpha\beta} \dot{P}_\beta. \quad (6.6)$$

Нетрудно видеть, что соотношение (6.6) действительно описывает термополяризационный эффект, т. е. появление при нулевом макроскопическом поле поляризации, пропорциональной градиенту температуры. Соотношение (6.5) описывает эффект, сопряженный (по Онзагеру) с термополяризационным,— наличие потока тепла, пропорционального скорости изменения поляризации.

Термодинамический вклад в термополяризационный эффект естественно описывается на языке квазивесной плотности свободной энергии,

т. е. плотности свободной энергии, в которой допускается зависимость температуры от координат. Так, флексоэлектрический вклад в эффект может быть описан введением в разложение плотности свободной энергии слагаемого типа (6.1)¹¹. Для описания «нефлексоэлектрической» части термодинамического вклада, соответствующей члену $u^{(t)}$ в (5.1), достаточно учесть в этом разложении еще член вида³⁵

$$g_{\alpha\beta}(T) \frac{\partial P_\alpha}{\partial x_\beta}.$$

Обратим внимание, что такой член даст вклад в уравнение движения для поляризации лишь при неоднородном распределении температуры по образцу, в противном случае он преобразуется в поверхностный интеграл. В целом термодинамический вклад в эффект может быть записан в виде

$$\chi_{\alpha\beta}^{-1} P_\beta = \left[(f_{\alpha\beta\gamma\delta} - 2f_{\alpha\delta\gamma\beta}) a_{\gamma\delta} + \frac{\partial g_{\alpha\beta}}{\partial T} \right] \frac{\partial T}{\partial x_\beta}, \quad (6.7)$$

где \hat{a} — тензор теплового расширения. При записи первого слагаемого в (6.7) было использовано известное соотношение⁴ между градиентами тензора дисторсии и тензора деформации.

В заключение раздела обратим внимание на выделенную роль кинетического вклада в эффект: ему соответствует обратный в смысле соотношений Онзагера эффект — появление недиссилиптивного потока тепла, пропорционального скорости изменения поляризации, тогда как для остальных вкладов обратных эффектов нет. Одним из проявлений обратного термополяризационного эффекта является появление осциллирующей во времени разности температур на противоположных гранях кристалла при приложении к нему переменного и однородного электрического поля. В сегнетоэлектрике вблизи фазового перехода эффект может оказаться вполне заметным. Так, для электрического поля амплитудой 1 кВ/см и частотой 1 МГц для кристалла с диэлектрической проницаемостью порядка 10^4 , согласно простейшим оценкам, можно ожидать амплитуду градиента температуры порядка 0,1 К/см.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье проанализированы пиро-, пьезо-, флексоэлектрический и термополяризационный эффекты при пространственно однородной постановке задачи в образце конечных размеров, а также пьезо- и флексоэлектрический эффекты в поле акустической волны (в схеме метода длинных волн).

С методической точки зрения наиболее интересным представляется следующее.

В разделе 3 показано, как использование широко распространенных в литературе определений поляризации (3.14) и (3.21) может приводить к существенно неверным результатам при анализе пьезо- и флексоэлектрического эффектов в схеме метода длинных волн.

Показано, что при вычислении отклика поляризации кристалла конечных размеров на однородное изменение температуры, ее градиент, однородную деформацию или градиент деформации возникают два класса членов: 1) члены, зависящие от микроскопических характеристик решетки, в частности от матрицы ее силовых постоянных; 2) члены, зависящие только от тензора дисторсии и различных моментов распределения заряда всего невозмущенного кристалла (дипольного момента, квадрупольного момента, определенного бесследовым образом (см. (4.4)), и величины I (см. (4.5)), пропорциональной шпуру квадрупольного момента, если его определять небесследовым образом). Первый класс членов соответствует объемным вкладам в эффект, второй — поверхностным или ложным, не проявляющимся при измерении

по общепринятой экспериментальной схеме. Для того чтобы избежать учета ложных вкладов, необходимо строго следовать кристаллофизическими определениям эффектов. Для пиро- и пьезоэффекта, в соответствии с определениями из²⁴, нужно требовать равенства нулю дипольного момента кристалла перед приложением термического или механического воздействий. Для флексоэлектрического и термополяризационного эффектов показано, что их разумное определение должно содержать требование равенства нулю дипольного, и квадрупольного моментов исходного кристалла.

По вопросу о ложных вкладах в пиро- и пьезоэффект наши выводы принципиально отличаются от выводов работ^{14, 15}. Авторы этих работ рассматривают вклады, совпадающие с ложными из (2.7), как нормальные объемные.^{14, 15} Покажем, почему, на наш взгляд, соответствующие выводы работ неверны. Аргументация для случаев пиро- и пьезоэффекта аналогична, поэтому ограничимся обсуждением последнего.

Члены, совпадающие по форме записи с первыми двумя из (2.7),

$$\varepsilon_{\alpha\beta} P_0^0 - P_0^0 \varepsilon_{\beta\alpha}, \quad (7.1)$$

выписаны в^{14, 15} в качестве объемных вкладов в пьезоэффект. Причем полагалось, что P_0^0 в этой формуле есть спонтанная поляризация пироэлектрика. В работах^{14, 15} дана ясная физическая интерпретация этих членов: первый описывает изменение дипольного момента ячейки при ее деформации в рамках теории упругости, а второй связан с изменением ее объема.

В работе¹⁵ вклад (7.1) получен в итоге микроскопического расчета, почти идентичного (в нашем приближении) выводу формулы (2.7). Отличие состоит в том, что в¹⁵ был сделан дополнительный переход: средний удельный момент всего кристалла, (2.8), был заменен на удельный дипольный момент элементарной ячейки. Но такая замена имеет неконтролируемую точность. Действительно, после разбиения объема кристалла на целые элементарные ячейки в общем случае останется поверхность макроскопически заряженный слой, вклад которого в средний дипольный момент кристалла может оказаться существенным³⁶. Этот дополнительный переход и явился источником ошибки в работе¹⁵: как было показано в разделе 2, сумма (2.8) по определению пьезоэффекта должна быть равна нулю, тогда как в эта сумма была заменена на, вообще говоря, ненулевую величину.

В книге Борна и Хуана¹⁴ постулировалось существование в пироэлектрике постоянной плотности дипольного момента P_0^0 при нулевых макроскопическом электрическом поле и механическом напряжении. Затем член (7.1) был получен как изменение плотности дипольного момента единичного элемента объема при упругой деформации и интерпретирован как объемный вклад в пьезоэффект. Однако принятый в¹⁴ постулат о возможности однозначного введения постоянной плотности дипольного момента в неограниченном кристалле не выполняется. Покажем это.

Продемонстрируем неоднозначность введения плотности дипольного момента P_0^0 на простейшем примере линейной двухатомной цепочки. Как показано на рис. 5, такая цепочка состоит из двух «подцепочек» зарядов разного

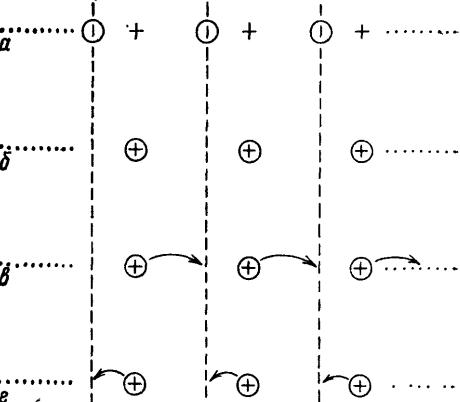


Рис. 5. *a* — Двухатомная цепочка (конфигурация *a*); кружком отмечен отрицательный ион. *b* — Гипотетическое состояние двухатомной цепочки с нулевым значением плотности дипольного момента (конфигурация *b*). *v*, *g* — Два способа (из многих) получения конфигурации *a* из конфигурации *b*

знака периода l ; относительный сдвиг «подцепочек» равен a . Прежде всего отметим, что такая неоднозначность очевидна сразу, если мы будем определять плотность дипольного момента как отношение дипольного момента элементарной ячейки к ее объему (длине). Нам представляется методически интересным показать, как эта неоднозначность может быть получена и без привлечения понятия элементарной ячейки.

Использованным ниже методом можно показать, что такой цепочке при фиксированных значениях a , l и Q (конфигурация a) можно приписать линейную плотность дипольного момента, равную любому вещественному числу. Для простоты ограничимся тем, что покажем, что P^0 может принимать значения $Q[-(a/l)+n]$, где n —произвольное целое число. Реализуем следующую программу: 1) изменяя a , выберем состояние цепочки, которому естественно приписать нулевое значение P^0 , 2) определим вариацию P^0 , δP^0 , при бесконечно малом изменении a , 3) значение P^0 в любом состоянии определим с помощью интегрирования δP^0 от состояния с $P^0=0$ и покажем, что неоднозначность P^0 следует из неоднозначности пути интегрирования.

1) За состояние решетки с $P^0 = 0$ естественно выбрать такое гипотетическое состояние (конфигурация b), при котором точечные заряды противоположных знаков геометрически совпадают (см. рис. 5, б).

2) Изменение средней плотности дипольного момента δP^0 при фиксированном l и бесконечно малом изменении a , δa , есть

$$\delta P^0 = -\frac{Q\delta a}{l}. \quad (7.2)$$

Соотношение (7.2) получается вычислением изменения средней плотности дипольного момента любого отрезка цепи длиной $\gg l$ (в том числе и исходно неэлектронейтрального в целом). Таким образом, при выводе (7.2) нет необходимости разбивать цепочку на электронейтральные ячейки.

3) Способ получения конфигурации a из конфигурации b не единственный. Два таких способа показаны на рис. 5, в и г. Интегрируя (7.2) в соответствии с этими способами, несложно убедиться, что первому способу соответствует $P^0 = -Qa/l$, а второму $-P^0 = Q(l-a)/l$. Очевидно, что существует бесконечное число способов получения конфигурации a из b . Им соответствует указанный выше набор P^0 .

Сформулированная программа легко может быть обобщена и на трехмерный случай, причем итог рассмотрения оказывается тем же: однозначно ввести в бесконечной среде плотность дипольного момента невозможно.

Для ограниченного кристалла средняя плотность дипольного момента вводится однозначно, однако зависит от того, как вырезан кристалл³⁶. Поэтому ясно, что корректная интерпретация членов (7.1), содержащих неопределенную для бесконечно среды величину P^0 , требует рассмотрения в ограниченном образце. В¹⁴ этого сделано не было, что явилось, на наш взгляд, причиной неверной интерпретации членов (7.1).

Отметим, что выяснение вопроса о существовании вкладов (7.1) в пьезоэффект в пироэлектрике представляет не только методический интерес, так как, согласно¹⁵, вклад (7.1) в случае его существования проявлялся бы только при пространственно однородной постановке эксперимента и поэтому мог бы быть измерен по разности пьезомодулей, определенных при такой постановке эксперимента и в условиях распространяющейся звуковой волны.

После того как мы проиллюстрировали невозможность однозначного введения плотности дипольного момента, может естественно возникнуть вопрос, что же такая спонтанная поляризация сегнетоэлектрика и что выделяет ее значение среди бесконечного множества значений плотности дипольного момента, которые можно приписать данной структуре. Ответ может быть получен из сравнения приведенного выше рассуждения с описанием процесса возникновения спонтанной поляризации. Ее значение выделено «способом» перехода из неполярного состояния в параэлектрической фазе в данное

сегнетоэлектрическое состояние. Так как этот «способ» для данного фазового перехода всегда один и тот же, неоднозначность не возникает и спонтанная поляризация имеет вполне определенное значение. Важно подчеркнуть, что спонтанная поляризация, строго говоря, является характеристикой не структуры, а процесса создания этой структуры из состояния, принятого за неполярное. Это обстоятельство оказывается существенным при теоретическом расчете спонтанной поляризации. Как указал Мартин³⁷, знания распределения электронной плотности в элементарной ячейке, вообще говоря, недостаточно для вычисления спонтанной поляризации, необходимо также знать, как протекал процесс перераспределения заряда *). Свойства спонтанной поляризации как характеристики процесса создания полярного состояния проявляются и в методах ее прямого измерения: в процессе пироэлектрического измерения кристалл переводится в неполярное состояние, при измерении с переполяризацией полем он переводится через неполярное состояние.

По вопросу о флексоэлектрическом эффекте наши результаты существенно расходятся с результатами работы⁴. Мы не будем подробно обсуждать эту работу, укажем лишь причины расхождения. Как было показано в разделе 4, для корректного анализа флексоэффекта необходимо тщательное разделение поверхностных, объемных и ложных вкладов. Такого разделения в⁴ выполнено не было, причем из-за неявно использованных в работе приближений учитывались только поверхностные и ложные вклады, но⁴ анализировались они как объемные. Расхождение результатов работы⁴ и наших в такой ситуации закономерно. В том, что в этой работе не анализировались истинно объемные вклады, проще всего убедиться так. Согласно⁴ флексоэлектрический тензор пропорционален линейной комбинации квадрупольного момента и величины

$$z = \sum_p Q_p \mathbf{x}_p^2.$$

Несложно убедиться, что эти величины, вообще говоря, зависят от способа выбора элементарной ячейки. Например, в ячейке, изображенной на рис. 1, z меняет знак при переходе от ячейки, отмеченной цифрой 1, к отмеченной цифрой 2, а квадрупольный момент в обоих случаях равен нулю. Таким образом, флексоэлектрический тензор оказывается зависящим от способа выбора элементарной ячейки. Ясно, что такой флексоэлектрический тензор не может описывать объемный эффект.

Автор благодарен А. Ф. Андрееву, И. В. Абаренкову и И. И. Тупицыну за обсуждение ряда вопросов, затронутых в статье, а В. Л. Гуревичу и О. Е. Квятковскому — за чтение рукописи и полезные замечания. Автор также благодарен Б. А. Струкову и С. С. Кротову за возможность ознакомиться с содержанием их работ до публикации.

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе
АН СССР, Ленинград

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Машкевич В. С., Толпыго К. Б.//ЖЭТФ. 1957. Т. 32. С. 520.
2. Толпыго К. Б.//ФТТ. 1962. Т. 4. С. 1765.
3. Коган Ш. М.//ФТТ. 1963. Т. 5. С. 2829.
4. Инденбом В. Л., Логинов Е. Б., Осипов М. А.//Кристаллография. 1981. Т. 26.
5. Желудев И. С.//Czech. J. Phys. Ser. B. 1966. V. 16. P. 368.

*) Отметим, что указанное Мартином свойство связано не с дискретной неоднозначностью, доказанной выше, а с вышеуказанной непрерывной неоднозначностью. Последняя легко может быть доказана. Для итого в ходе доказательства нужно учитывать возможность перенесения дробных частей Q , например $0,2Q$ по способу в) и $0,8Q$ по способу г).

6. Желудев И. С.//Кристаллография. 1969. Т. 14. С. 514.
7. Магванп M.//Czech. J. Phys. Ser. B. 1969. V. 19. P. 1240.
8. Гуревич В. Л.//ФТТ. 1981. Т. 23. С. 2357.
9. Гуревич В. Л., Таганцев А. К.//Письма ЖЭТФ. 1982. Т. 35. С. 102.
10. Холкин А. Л., Трепаков В. А., Смоленский Г. А.//Ibidem. С. 108.
11. Смоленский Г. А., Таганцев А. К., Холкин А. Л., Трепаков В. А., Давыдов А. В.//Изв. АН СССР. Сер. физ. 1983. Т. 47. С. 598.
12. Гуревич В. Л., Таганцев А. К.//Ibidem. С. 533.
13. Струков Б. А., Давтян А. В., Сорокин Е. Л., Минаева К. А // Ibidem. 1985. Т. 49. С. 276.
14. Борн М., Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток.— М.: ИЛ, 1958.— Гл. 5, 6.
15. Martin R. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1972. V. 5. P. 1606.
16. Landauer R.//J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1784.
17. Woo J. W. F.//Phys. Rev. Ser. B. 1971. V. 4. P. 1218.
18. Landauer R., Woo J. W. F.//Ibidem. 1972. V. 6. P. 4876.
19. Martin R. M.//Ibidem. P. 4874.
20. Landauer R.//Sol. State Commun. 1981. V. 40. P. 971.
21. Kallin C., Halperin B. I.//Phys. Rev. Ser. B. 1984. V. 2175.
22. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Электродинамика сплошных сред.— М.: Наука, 1982.— С. 57.
23. Лагмор J.//Proc. Roy. Soc. 1921. V. 99. P. 1.
24. Най Дж. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц.— М.: Мир, 1967. С. 137.
25. Schein L. B., Cressman P. J., Cross L. E.//Ferroelectronics, 1979. V. 22. P. 937, 945.
26. Вакс Б. Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков.— М.: Наука, 1973.— С. 39, 195.
27. Де Гроот С. Р., Сатторп Л. Г. Электродинамика.— М.: Наука, 1982.— С. 15.
28. Таганцев А. К.//ЖЭТФ. 1985. Т. 88. С. 2108.
29. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория поля.— М.: Наука, 1973.— С. 132.
30. Гладкий В. В., Калаев С. Н., Кириков В. А.//ФТТ. 1979. Т. 21. С. 2246.
31. Левилюк А. П., Минюков С. А.//ФТТ. 1983. Т. 25. С. 3485.
32. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теория упругости.— М.: Наука, 1965.— С. 158.
33. Таганцев А. К. Афтореферат диссертации... канд. физ.-мат. наук.— Л.: ФТИ АН СССР, 1982.
34. Сиротин Ю. И., Шаскольская М. П. Основы кристаллофизики.— М.: Наука, 1979.
35. Струков Б. А., Буздин А. И., Кротов С. С., Садыков Н. М.//ФТТ. 1985. Т. 26. С. 28.
36. Ашкрофт Н., Мермин Н. Физика твердого тела.— М.: Мир, 1979.— Т. 2. С. 177.
37. Martin R. M.//Phys. Rev. Ser. B. 1974. V. 9. P. 1998.
38. Tagantsev A.K.//Ibidem. 1986. V. 34. P. 5883.