

Глава 14. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Классификация сегнетоэлектрических кристаллов	494
Сегнетоэлектричество в ионных кристаллах (497).	
Поляризационная «катастрофа»	498
Природа фазового перехода в сегнетоэлектриках (500). Фазовый переход второго рода (501). Фазовый переход первого рода (503).	
Низкочастотные оптические фононы	505
Эксперименты с титанатом стронция (505). Антисегнетоэлектричество (506). Пьезоэлектричество (509). Сегнетоэлектрические домены (510).	
Задачи	512
Литература	780

В сегнетоэлектрических кристаллах электрический дипольный момент существует даже в отсутствие внешнего электрического поля. В *сегнетоэлектрическом состоянии* центр положительных зарядов всего кристалла не совпадает с центром отрицательных.

Типичная зависимость поляризации от электрического поля ¹⁾ в сегнетоэлектрическом состоянии показана на рис. 14.1. Этот тип зависимости называется *петлей гистерезиса*; петля имеет место только в сегнетоэлектрическом состоянии и является его существенным признаком. В обычном (несегнетоэлектрическом) состоянии кристаллы не обнаруживают заметного гистерезиса, когда возрастание поля сменяется плавным его уменьшением.

¹⁾ В некоторых кристаллах, обладающих спонтанной поляризацией, электрическое поле не оказывает на дипольные моменты никакого влияния; даже при максимальных напряженностях, не превышающих, однако, пороговых значений, при которых наступает электрический пробой кристалла. Однако при нагревании этих кристаллов часто можно наблюдать изменение величины полного спонтанного момента (поляризации); при изменении температуры величина дипольного момента, видимо, изменяется. Такие кристаллы называют *пироэлектриками*. Сегнетоэлектриками называют кристаллы, спонтанный момент которых может изменять свое направление под действием электрического поля.

При комнатной температуре ниобат лития LiNbO_3 является пироэлектриком; он имеет высокую температуру перехода ($T_c = 1470^\circ\text{K}$) и очень высокую поляризацию насыщения. В качестве остаточной поляризации она может быть достигнута лишь при помощи электрического поля, приложенного при температуре выше 1000°C .

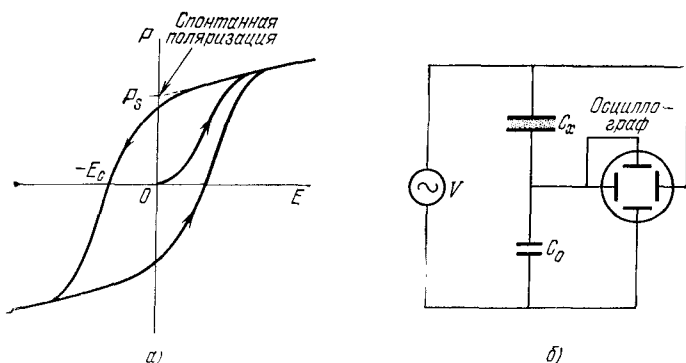


Рис. 14.1. а) Петля гистерезиса сегнетоэлектрика; коэрцитивная сила обозначена через E_c . б) Схема для снятия петли. Напряжение подано на кристалл (C_x) и одновременно на горизонтальные пластины осциллографа. Линейная емкость C_0 включена последовательно с C_x . Напряжение на C_0 пропорционально поляризации P кристалла C_x и подано на вертикальные пластины. (Из работы Сойера и Тауэра [5].)

Сегнетоэлектрическое состояние обычно исчезает выше некоторой температуры, называемой *температурой перехода* (или *точкой Кюри*); выше этой температуры сегнетоэлектрик переходит в *параэлектрическое состояние* (становится *параэлектриком*). Название «параэлектрик» возникло из аналогии с термином «парамагнетик» (см. гл. 15). Переход в параэлектрическое состояние при повышении температуры сопровождается резким уменьшением диэлектрической проницаемости.

КЛАССИФИКАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

В табл. 14.1 приводятся данные о некоторых кристаллах, обычно относимых к классу сегнетоэлектриков. Даны значения температуры перехода (точки Кюри T_c), при которой кристалл из низкотемпературного спонтанно-поляризованного состояния переходит в высокотемпературное неполяризованное состояние. Тепловое движение стремится разрушить сегнетоэлектрическое упорядочение диполей. Существуют сегнетоэлектрические кристаллы, не имеющие точки Кюри, так как при повышении температуры они расплавляются, еще не утратив сегнетоэлектрических свойств. В табл. 14.1 приведены также значения спонтанной поляризации P_s .

Среди сегнетоэлектрических кристаллов можно выделить две основные группы: 1) с упорядочением и 2) со смещением. В первой группе фазовый переход связан с упорядочением ионов, во второй — со смещением одной подрешетки ионов относительно другой.

Сегнетоэлектрические кристаллы *)

Группа	Состав	T_c , °К	P_S , в СГСЭ-ед. заряда·см ⁻² **)
KDP	KH ₂ PO ₄	123	16 000 (при 96 °К)
	KD ₂ PO ₄	213	13 500
	RbH ₂ PO ₄	147	16 800 (при 90 °К)
	RbH ₂ AsO ₄	111	
	KH ₂ AsO ₄	96	15 000 (при 80 °К)
	KD ₂ AsO ₄	162	
	CsH ₂ AsO ₄	143	
	CsD ₂ AsO ₄	212	
TGS	Триглицинсульфат	322	8 400 (при 293 °К)
	Триглицинселенат	295	9 600 (при 273 °К)
Перовскиты	BaTiO ₃	393	78 000 (при 296 °К)
	SrTiO ₃ ***)	32	9 000 (при 4 °К)
	WO ₃	223	
	KNbO ₃	712	90 000 (при 523 °К)
	PbTiO ₃	763	> 150 000 (при 300 °К)
	LiTaO ₃	—	70 000 (при 720 °К)
	LiNbO ₃	1470	900 000

*) Таблица, содержащая данные о 76 сегнетоэлектрических кристаллах (исключая твердые растворы), имеется в Приложении А книги Иона и Шнигге [3]. Эта книга — великолепный источник сведений о кристаллической структуре сегнетоэлектриков. Более поздние данные имеются в статье Накамура и др. [4].

**) Значения P_S даны в единицах системы СГС. Чтобы получить значение P_S в единицах системы СИ, а именно в Кл/м², надо величину P_S в единицах СГС разделить на $3 \cdot 10^5$. Чтобы получить P_S в мкКл/см², величину в единицах СГС следует разделить на $3 \cdot 10^3$.

***) Имеет ли SrTiO₃ сегнетоэлектрическую фазу — вообще не очевидно; возможно, что этот кристалл остается параэлектриком по меньшей мере до 1 °К. Возможно также, что сегнетоэлектрическая фаза образуется в нем при низких температурах под действием электрического поля.

Первая группа сегнетоэлектриков (с упорядочением) включает кристаллы с водородными связями; возникновение в них сегнетоэлектрических свойств связано с движением протонов (ионов водорода). К ним относится дигидрофосфат калия (KH₂PO₄) и изоморфные ему соли (см. работы Буша и Шерера [1]), Майера и Бюркстама [2]. Интересно поведение кристаллов, в которых обычный водород заменен дейтерием:

	KH ₂ PO ₄	KD ₂ PO ₄	KH ₂ AsO ₄	KD ₂ AsO ₄
Точка Кюри T_c	123 °К	213 °К	96 °К	162 °К

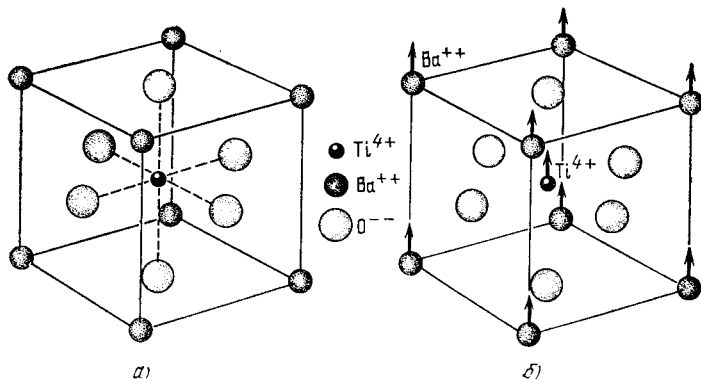


Рис. 14.2. а) Перовскитовая структура титаната бария. Прототипом является структура минерала перовскита (титаната кальция). Структура — кубическая, в вершинах куба — ионы Ba^{2+} , в центрах граней — ионы O^{2-} , ион Ti^{4+} — в центре куба. б) Ниже точки Кюри структура слегка деформируется: ионы Ba^{2+} и Ti^{4+} смещаются относительно ионов O^{2-} , создавая дипольный момент. Возможно, что ионы O^{2-} верхней и нижней граней слегка смещаются вниз.

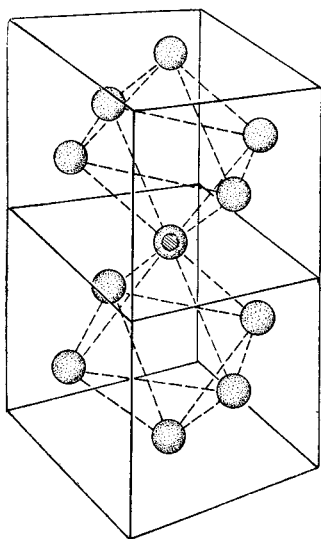


Рис. 14.3. Две соседние кубические ячейки титаната бария, в которых показаны лишь ионы O^{2-} . Эти ионы образуют октаэдры (с ионом Ti^{4+} в центрах) с одной общей вершиной. Локальная симметрия относительно каждого иона O^{2-} не кубическая, следовательно, в расположении ионов O^{2-} , Ti^{4+} , Ba^{2+} нет кубической симметрии относительно иона в центре средней плоскости, помеченного на рисунке заштрихованным кружком.

Видно, что замена обычного водорода Н (протия) тяжелым D (дейтерием) почти удваивает T_c , хотя изменение молекулярного веса соединения составляет менее 2%. Этот необыкновенно большой изотопный сдвиг считают связанным с квантовыми эффектами¹⁾, в частности с зависимостью де-бройлевской длины волны частицы от ее массы.

¹⁾ См. работу Пиренна [6]. Теория сегнетоэлектрического перехода дана Слэтером [7]; см. также работы Нагамия [8] и Силби и др. [9].

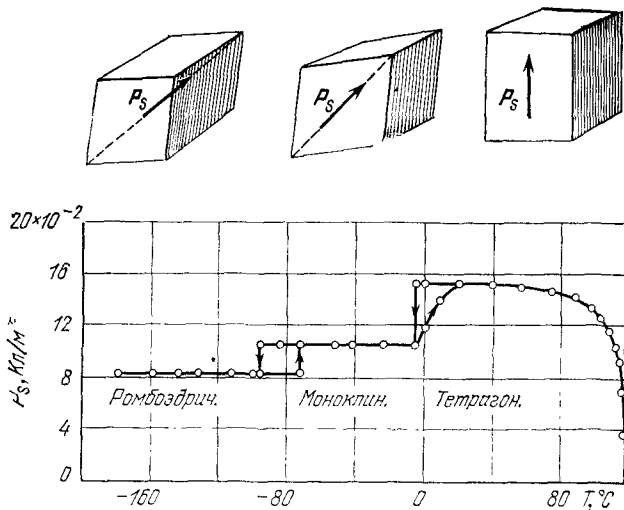


Рис. 14.4 Спонтанная поляризация кристалла титаната бария как функция температуры. Разрывы кривой вблизи 0°C и -80°C сопровождаются небольшими изменениями кристаллической структуры. Направление вектора спонтанной поляризации P_s совпадает выше 0°C с ребром куба, а ниже 0°C оно параллельно диагонали грани; наконец, ниже -80°C вектор P_s направлен вдоль пространственной диагонали. (По Мерцу [13].)

Нейтрон-дифракционные данные [10, 11] показывают, что выше точки Кюри протоны в водородных связях распределены симметрично. Ниже этой точки распределение более неоднородно и асимметрично относительно соседних ионов, поскольку один из концов водородной связи для протона более предпочтителен, чем другой.

Вторая группа сегнетоэлектриков (со смещением) включает ионные кристаллы со структурой, близкой к структурам перовскита и ильменита. Простейший кристалл, обнаруживающий сегнетоэлектрические свойства, GeTe , имеет структуру NaCl [12]. В первую очередь мы рассмотрим кристаллы со структурой перовскита (см. рис. 14.2 и 14.3).

Сегнетоэлектричество в ионных кристаллах. Сначала оценим по порядку величины сегнетоэлектрические эффекты в титанате бария. Наблюдаемое значение поляризации насыщения P_s при комнатной температуре (см. рис. 14.4) равно $8 \cdot 10^4$ СГСЭ-ед. заряда $\cdot \text{см}^{-2}$. Объем элементарной ячейки составляет $(4 \cdot 10^{-8})^3 = 64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$; следовательно, для дипольного момента p элементарной ячейки имеем:

$$(\text{СГС}) \quad p \approx (8 \cdot 10^4 \text{ СГСЭ-ед. заряда} \cdot \text{см}^{-2})(64 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3) \approx \\ \approx 5 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед. заряда} \cdot \text{см};$$

$$(\text{СИ}) \quad p \approx (3 \cdot 10^{-1} \text{ Кл/м}^2) \times (64 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3) \approx 2 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м}.$$

Если в идеальной структуре перовскита положительные ионы (Ba^{2+} и Ti^{4+}) сместились бы¹⁾ относительно отрицательных ионов (O^{2-}) на расстояние $\delta = 0,1 \text{ \AA}$, то возникший в результате дипольный момент элементарной ячейки оказался бы равным $6e\delta \approx 3 \cdot 10^{-18} \text{ СГСЭ-ед. заряда} \cdot \text{см}$.

ПОЛЯРИЗАЦИОННАЯ «КАТАСТРОФА»

Объяснение происхождения сегнетоэлектричества возможно на основе двух подходов, которые связаны между собой. Во-первых, мы можем исходить из представлений так называемой поляризационной катастрофы, согласно которым в некоторых критических условиях поляризация становится очень большой. Во-вторых, мы можем пользоваться представлениями теории распространения в кристаллах поперечных оптических фононов при очень низких частотах (Андерсон [15], Кокрен [16], Гинзбург [17]). Взаимосвязь между этими двумя подходами устанавливается соотношением Лиддейна — Сакса — Теллера, которое было приведено выше в гл. 5.

При первом подходе считается, что локальное электрическое поле, обусловленное поляризацией, возрастает быстрее, чем упругие тормозящие силы, действующие на ионы в кристалле, что и приводит к асимметричным смещениям ионов из их равновесных положений. Величины смещений жестко ограничены, конечно, что обусловлено участием тормозящих сил высших порядков. Происхождение сегнетоэлектричества в большинстве кристаллов со структурой перовскита связано именно с тем, что эта структура особенно «склонна» к поляризационной «катастрофе». Расчеты локальных полей, выполненные Слэтером [18] и другими авторами, позволили выяснить физические причины этой «склонности» перовскитовых структур²⁾.

Сначала мы в простейшей форме изложим теорию поляризационной «катастрофы», исходя из того, что локальные поля, действующие на все атомы, одинаковы и, как это было установлено в гл. 13, равны $E + 4\pi P/3$ (СГС) или $E + P/3\epsilon_0$ (СИ). Эта теория приводит к выводу, что фазовый переход является переходом второго рода³⁾, но физические идеи, на которых она основана, сохраняют силу и для случая переходов первого рода.

¹⁾ Истинная величина смещения точно не известна. В работе Ширане и др. [14] приведены следующие оценки смещений в титанате бария для тетрагональной фазы (относительно четырех центральных ионов O^{2-}): $\delta(\text{Ba}) = 0,09 \text{ \AA}$; $\delta(\text{Ti}) = 0,15 \text{ \AA}$; $\delta(\text{O}_1) = -0,03 \text{ \AA}$. В ниобате лития (LiNbO_3) смещения значительно больше: $\delta(\text{Li}) = 0,9 \text{ \AA}$, $\delta(\text{Nb}) = 0,5 \text{ \AA}$.

²⁾ Заметим, что ионы O^{2-} в структуре перовскита не находятся в кубическом окружении. Локальное поле, действующее на эти ионы, оказывается большим.

³⁾ При фазовых переходах второго рода нет скрытой теплоты. Параметр порядка (в рассматриваемом примере это поляризация) не испытывает разрыва в точке перехода. При фазовых переходах первого рода имеется скрытая теплота, а параметр порядка в точке перехода претерпевает разрыв.

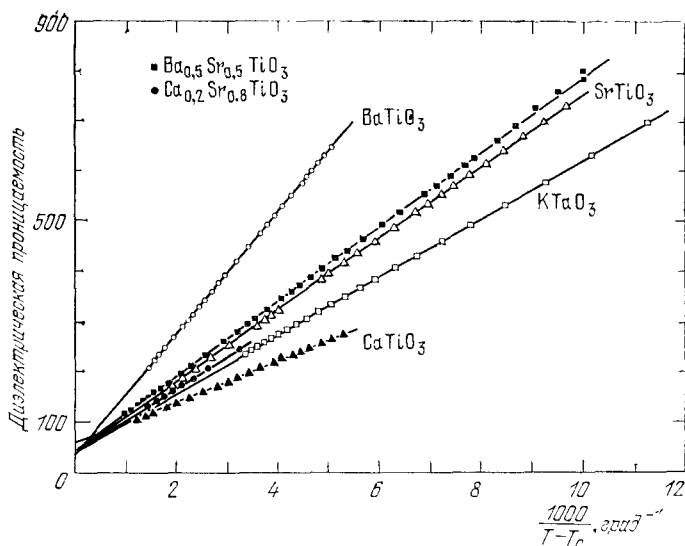


Рис. 14.5. Диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрических кристаллов со структурой перовскита как функция $1/(T - T_c)$ в параэлектрическом состоянии (т.е. при $T > T_c$). (По Рупрехту и Беллу [19].) График подобной же зависимости от $1/(T - T_0)$ также представил бы интерес.

Соотношение (13.35) для диэлектрической проницаемости можно переписать в следующем виде:

$$(СГС) \quad \varepsilon = \frac{1 + \frac{8\pi}{3} \sum N_i \alpha_i}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i}, \quad (14.2)$$

где α_i — поляризуемость (сумма электронной и ионной) иона типа i , N_i — число ионов типа i в единице объема. Числовые множители, стоящие перед суммами $\sum N_i \alpha_i$, происходят явно из выражения для поля Лоренца: $E + (4\pi/3)P$ (СГС).

Диэлектрическая проницаемость становится бесконечной, отвечая случаю конечной поляризации при внешнем поле, равном нулю, при условии

$$(СГС) \quad \sum N_i \alpha_i = 3/4\pi. \quad (14.3)$$

Это и есть условие, при котором имеет место поляризационная «катастрофа».

Величина ε в формуле (14.2) весьма чувствительна к малым отклонениям суммы $\sum N_i \alpha_i$ от критического значения $3/4\pi$. Если мы запишем соотношение

$$(СГС) \quad \frac{4\pi}{3} \sum N_i \alpha_i = 1 - 3s, \quad (14.4)$$

где $s \ll 1$, то для диэлектрической проницаемости в форме (14.2) получим:

$$\varepsilon \approx 1/s. \quad (14.5)$$

Предположим, что вблизи критической температуры величина s в (14.4) линейно зависит от температуры:

$$s \approx (T - T_c)/\xi, \quad (14.6)$$

где ξ — константа; тогда выше температуры перехода для диэлектрической проницаемости мы получим закон температурной зависимости в виде

$$\varepsilon \approx \xi / (T - T_c). \quad (14.7)$$

Этот закон близок к наблюдаемой на опыте температурной зависимости ε в параэлектрическом состоянии, иллюстрируемой графиком на рис. 14.5.

Природа фазового перехода в сегнетоэлектриках ¹⁾. Можно построить последовательную термодинамическую теорию поведения сегнетоэлектрических кристаллов, исходя из разложения энергии как функции поляризации P в ряд по степеням P^2 . Предположим, что функция Ландау ²⁾ для плотности свободной энергии F (в одномерном случае) формально представлена степенным рядом вида:

$$\hat{F}(P; T, E) = -EP + g_0 + \frac{1}{2} g_2 F^2 + \frac{1}{4} g_4 P^4 + \frac{1}{6} g_6 P^6 + \dots, \quad (14.8a)$$

где коэффициенты g_n могут зависеть от температуры. Этот ряд не будет содержать нечетных степеней P , если неполяризованный кристалл обладает центром симметрии (инвариантен при

¹⁾ Классическим примером фазового перехода первого рода служит переход жидкость — пар при постоянном давлении (кипение воды). Сегнетоэлектрик с фазовым переходом первого рода между сегнетоэлектрическим и параэлектрическим состояниями характеризуется скачкообразным изменением (как на рис. 14.10, а) поляризации насыщения при температуре перехода. Классическим примером фазового перехода второго рода служит переход между ферромагнитным и парамагнитным состояниями (см. гл. 16). Хорошее рассмотрение фазовых переходов второго рода имеется в книге Слэтера [20] и в книге Ландау и Лифшица [21]. Разложение в степенной ряд типа (14.8a) не всегда возможно. Например, фазовый переход в кристалле KN_2PO_4 по-видимому таков, что теплоемкость при переходе имеет логарифмическую особенность. Такая особенность по классификации фазовых переходов не может быть отнесена ни к первому, ни ко второму роду.

²⁾ В книге Киттеля [22] обсуждается функция Ландау и член $-EP$. Свободная энергия Гельмгольца $F(T, E)$ также рассмотрена в гл. 22 цитированной книги [22]. Возможность существования кристаллов, способных к изменению ориентации поляризации на углы, отличные от 90° , и отвечающая этому случаю возможность появления в разложении функции Ландау членов нечетных степеней относительно P , была предметом дискуссии на конференции в Киото [23]. В этой дискуссии участвовали, в частности, Л. А. Шувалов, Аизу и Шмид, отмечая, что описанная ситуация, видимо, реализуется в боратитах.

операции инверсии). Величина поляризации P при тепловом равновесии соответствует минимуму функции F относительно P . Минимум самой величины F определяется свободной энергией Гельмгольца $F(T, E)$. Равновесная поляризация в электрическом поле E имеет место при выполнении условия:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = 0 = -E + g_2 P + g_4 P^3 + g_6 P^5 + \dots \quad (14.8б)$$

В этом разделе мы будем предполагать, что наш образец имеет форму длинного стержня и поле E направлено вдоль него (E — внешнее электрическое поле).

Чтобы получить сегнетоэлектрическое состояние, мы должны предположить, что коэффициент g_2 при P^2 в (14.8а) при некоторой температуре T_0 обращается в нуль:

$$g_2 = \gamma(T - T_0), \quad (14.9)$$

где γ считается положительной константой, а T_0 может быть равно (или меньше) температуры перехода. Если коэффициент g_2 мал и положителен, то говорят, что решетка кристалла «мягкая» и близка к неустойчивости. Если коэффициент g_2 отрицателен, это значит, что неполяризованное состояние решетки неустойчиво. Изменение g_2 с температурой можно трактовать, исходя из представления о тепловом расширении и других ангармонических эффектах взаимодействия тепловых колебаний в решетке.

Фазовый переход второго рода. Если коэффициент g_4 положителен, то учет члена с g_6 не дает ничего нового и им можно пренебречь. Поляризация при нулевом внешнем электрическом поле согласно (14.8б) определяется соотношением

$$\gamma(T - T_0) P_s + g_4 P_s^3 = 0, \quad (14.10)$$

которое выполняется при $P_s = 0$ или при

$$P_s^2 = \frac{\gamma}{g_4} (T_0 - T). \quad (14.11)$$

Если $T \geq T_0$, единственным вещественным корнем уравнения (14.10) является $P_s = 0$, поскольку γ и g_4 положительны. Тогда T_0 является точкой Кюри.

Если $T < T_0$, то минимум свободной энергии имеет место при условии

$$|P_s| = \left(\frac{\gamma}{g_4}\right)^{1/2} (T_0 - T)^{1/2} \quad (14.12)$$

(см. рис. 14.6). Фазовый переход является фазовым переходом второго рода, поскольку поляризация (14.12), приближаясь к температуре перехода, обращается в нуль без скачка, непрерывно. На рис. 14.7 даны графики свободной энергии Ландау

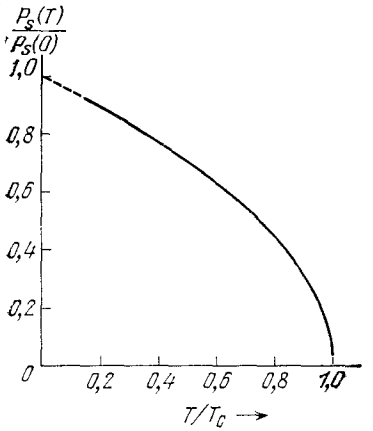


Рис. 14.6. Температурная зависимость спонтанной поляризации при фазовом переходе второго рода. (При низких температурах показанный ход кривой выглядит нереальным, поскольку третий закон термодинамики требует, чтобы $dP_s/dT \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$. Поэтому вблизи $T = 0$ соотношение (14.9) не может служить хорошим приближением.)

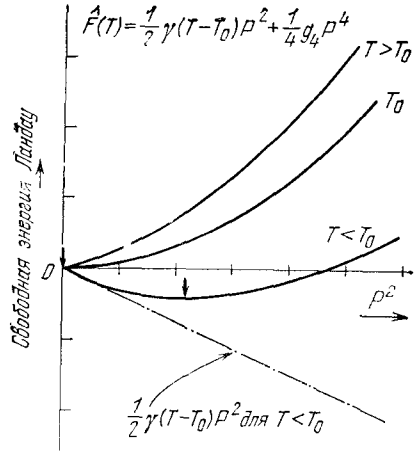


Рис. 14.7. Свободная энергия Ландау, как функция квадрата поляризации, при различных температурах. Когда температура падает ниже T_0 , равновесное значение поляризации постепенно возрастает, что естественно отвечает минимуму свободной энергии. Положение минимума показано жирной стрелкой.

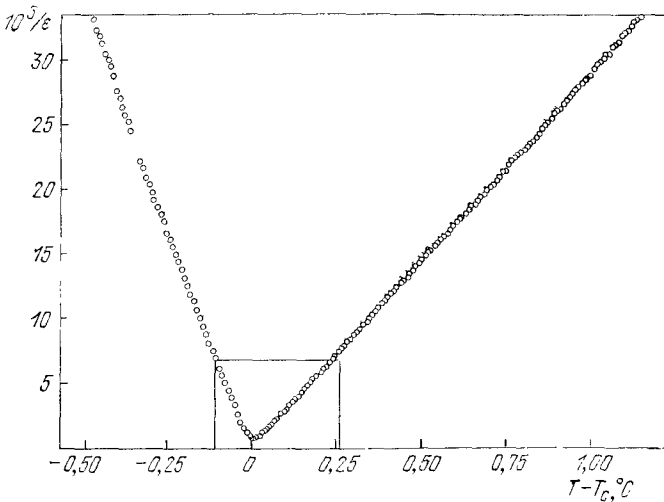


Рис. 14.8. График зависимости обратной диэлектрической проницаемости триглицинсульфата от разности температур $\Delta T = T - T_c$ (T_c — температура перехода, $49,92^\circ\text{C}$). Видно, что эта экспериментально установленная зависимость носит линейный характер в соответствии с предсказаниями теории для фазовых переходов второго рода. Различие наклонов в правом и левом участках также укладывается в теорию. Прямоугольной рамкой выделена область критического поведения триглицинсульфата вблизи точки фазового перехода ($\Delta T = 0$); согласно теории имеем: $1/\epsilon = \text{const} \cdot (\Delta T)^\nu$. (По Гонзало [24].)

как функции P^2 при трех типичных температурах. Переход в кристалле триглицинсульфата (см. рис. 14.8) является примером перехода второго рода; оценка показателя степени γ ($T_0 - T$) из этих данных (см. [24, 25]) при поляризации, отвечающей насыщению, приводит к значению $0,51 \pm 0,05$.

Фазовый переход первого рода. Фазовый переход первого рода имеет место в том случае, когда коэффициент g_4 отрицателен. Теперь надо сохранить коэффициент g_6 и считать его положительным, чтобы F не уходила в отрицательную бесконечность (см. рис. 14.9). Условие равновесия при $E = 0$ получим из (14.8б):

$$\gamma(T - T_0)P_s - |g_4|P_s^3 + g_6P_s^5 = 0; \quad (14.13)$$

отсюда следует, что либо $P_s = 0$, либо

$$\gamma(T - T_0) - |g_4|P_s^2 + g_6P_s^4 = 0. \quad (14.14)$$

При температуре перехода T_c свободные энергии параэлектрической и сегнетоэлектрической фаз будут равны между собой. Иначе говоря, величина F при $P_s = 0$ будет равна величине F в точке минимума, определяемой условием (14.14). На рис. 14.10 показан типичный ход изменения P_s с температурой при фазовом переходе первого рода; видно, что картина совсем иная, чем в случае перехода второго рода (см. рис. 14.6). Фазовый переход в титанате бария (BaTiO_3) — первого рода.

Диэлектрическая проницаемость вычисляется из величины равновесной поляризации при данном значении внешнего электрического поля E , согласно формуле (14.8б). При температурах выше точки Кюри в состоянии равновесия членами порядка P^4 и P^6 можно обычно пренебречь; тогда

$$E = \gamma(T - T_0)P, \quad (14.15)$$

или

$$(\text{СГС}) \quad \varepsilon(T > T_c) = 1 + 4\pi \frac{P}{E} = 1 + \frac{4\pi/\gamma}{T - T_0}. \quad (14.16)$$

Полученное соотношение совпадает по форме с (14.7). Результат (14.16) применим независимо от того, первого рода переход или второго, но в случае перехода второго рода мы имеем

ТАБЛИЦА 14.2

Константы сегнетоэлектриков

Кристалл	$C, 10^4 \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_c, \text{ } ^\circ\text{K}$	$T_0, \text{ } ^\circ\text{K}$
BaTiO_3	17	381	370
KNbO_3	27	683	623
PbTiO_3	11	763	693
KN_2PO_4	0,3	123	123

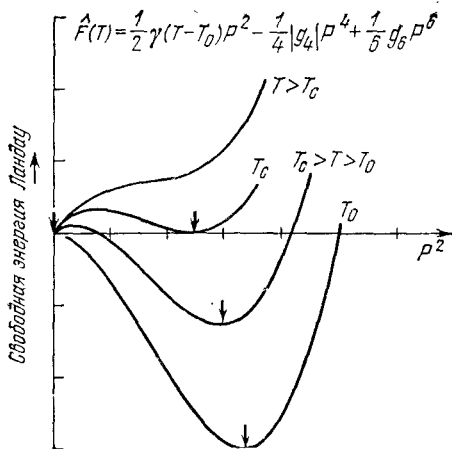


Рис. 14.9. Свободная энергия Ландау как функция квадрата поляризации при различных типичных температурах (случай фазового перехода первого рода). Видно, что при температуре перехода свободная энергия имеет два равных по величине минимальных значения: одно, отвечающее $P = 0$, и другое, отвечающее конечному значению P . При $T < T_c$ абсолютный минимум имеет место при больших P . При переходе T через T_c положение абсолютного минимума изменяется скачком. Положения минимумов показаны стрелками.

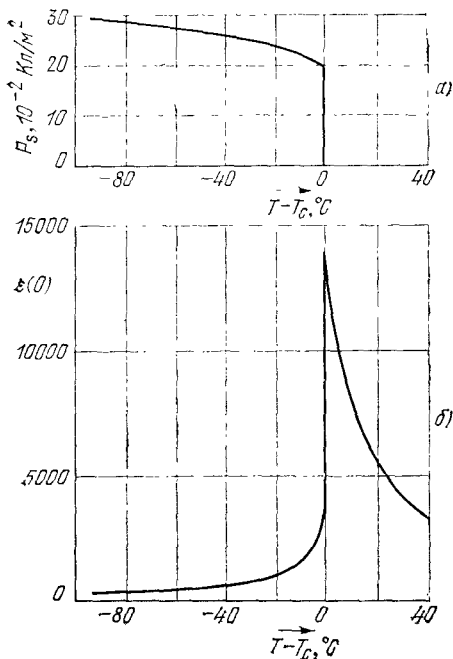


Рис. 14.10. Вычисленные кривые а) для спонтанной поляризации, б) для статической диэлектрической проницаемости как функции температуры. Расчеты велись, исходя из характеристик титаната бария. (По В. Кокрену.)

$T_0 = T_c$; в случае перехода первого рода $T_0 < T_c$. Напомним, что T_0 определяется соотношением (14.9), а T_c — температура, при которой фактически происходит фазовый переход.

Если зависящую от температуры часть (14.16) переписать в виде $C/(T - T_0)$, то экспериментальные данные для C , T_c и T_0 некоторых типичных сегнетоэлектриков можно свести в таблицу в удобном для сопоставления виде (см. табл. 14.2).

НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ФОНЫ

Формула Лиддейна — Сакса — Теллера (см. гл. 5) имеет вид:

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\epsilon(\infty)}{\epsilon(0)}. \quad (14.17)$$

Здесь ω_T — частота поперечных оптических фононов при близких к нулю волновых векторах. Отметим, что в случае сегнетоэлектриков существенно следующее обстоятельство: соотношение (14.17) требует, чтобы статическая диэлектрическая проницаемость обращалась в бесконечность, когда частота поперечных оптических фононов приближается к нулю.

Поэтому всякий раз, когда мы наблюдаем очень высокие значения статической диэлектрической проницаемости $\epsilon(0)$, например в области от 100 до 10 000 (или выше), можно ожидать, что ω_T будет иметь очень малые значения.

При $\omega_T = 0$ кристалл становится неустойчивым, так как исчезают эффективные тормозящие силы. Сегнетоэлектрик BaTiO_3 при 24°C имеет очень низкие частоты оптических мод, концентрирующиеся при 12 см^{-1} (см. [26]); для оптических мод это очень низкая частота.

Если переход в сегнетоэлектрическое состояние является фазовым переходом первого рода, то при переходе мы не обнаружим $\omega_T = 0$ или $\epsilon(0) = \infty$. В этом случае соотношение (14.17) лишь подсказывает, что значение $\epsilon(0)$ нужно экстраполировать в область особенности при температуре T_0 . При обычных фазовых переходах первого рода переход имеет место при температуре T_c , более высокой, чем T_0 . При переходах первого рода частота ω_T никогда не обращается в нуль, а $\epsilon(0)$ никогда не становится бесконечной.

Эксперименты с титанатом стронция. То обстоятельство, что большая диэлектрическая проницаемость обычно связана с низкочастотными оптическими модами, очень хорошо подтверждается в экспериментах с титанатом стронция (SrTiO_3). Диэлектрическая проницаемость (см. рис. 14.11) принимает очень большие значения вблизи 30°K и ниже¹⁾. Нейтрон-дифракцион-

¹⁾ Достоверные сведения о состоянии кристалла ниже 30°K в настоящее время отсутствуют.

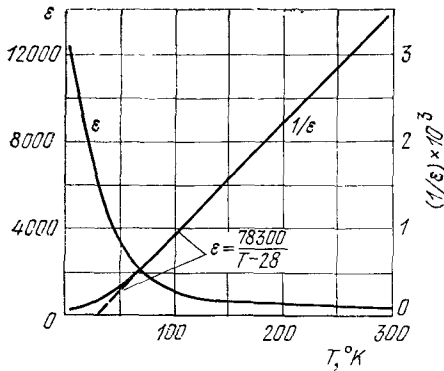


Рис. 14.11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла титаната стронция SrTiO_3 . (По работе Мицуи и Вестфаля [28].)

ные эксперименты (см. рис. 14.12) показывают, что имеет место значительное уменьшение частоты наименьших оптических фононов в интервале температур между комнатной и 90°K ¹⁾. Экстраполяция прямой для квадрата частоты фононов как функции температуры (на рис. 14.13) дает пересечение с осью абсцисс вблизи 32°K , что приблизительно согласуется с результатом экстраполяции линейного участка пунктирной кривой для обратной диэлектрической проницаемости. Из соотношения (14.17) следует, что если в некотором интервале температур обратная статическая диэлектрическая проницаемость линейно зависит от температуры, $\frac{1}{\epsilon(0)} \sim T - T_0$, то квадрат частоты оптических фононов должен иметь аналогичную температурную зависимость: $\omega_T^2 \sim T - T_0$, при условии, что ω_L не зависит от температуры. Этот результат для ω_T^2 очень хорошо подтверждается графиками на рис. 14.13.

Результаты измерений температурной зависимости ω_T на другом сегнетоэлектрике, SbSI , приведены на рис. 14.14.

Антисегнетоэлектричество. Сегнетоэлектрический тип смещения не является единственным типом нестабильности, который может возникнуть в диэлектрическом кристалле. В кристаллах со структурой перовскита могут возникнуть и другие деформации. Эти деформации, даже если они и не приводят к спонтанной поляризации, могут сопровождаться изменениями диэлектрической проницаемости. Один из классов деформаций называется *антисегнетоэлектрическим*; это случай, когда цепочки соседних ионов смещены в противоположных направлениях, как на рис. 14.15.

Перовскитовые структуры обнаруживают способность ко многим типам деформаций, часто с незначительным различием по

¹⁾ Ⓞ динамике решетки SrTiO_3 см. работу Каули [27]. Значительное изменение частоты поперечных оптических фононов можно получить при лишь незначительном изменении параметров, которые описывают межатомные силы.

Рис. 14.12. Экспериментальные точки, описывающие ход оптической ветви дисперсионной кривой в области низких частот для титаната стронция. Измерения проводились вдоль оси [100] при 90°К и при 296°К. (По Каули [29].)

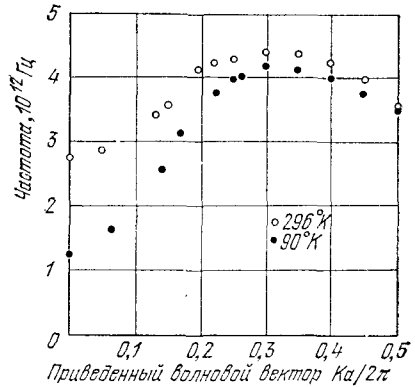


Рис. 14.13. График температурной зависимости квадрата частоты (правая шкала) поперечных оптических колебаний (при $k = 0$) в кристалле SrTiO₃, полученный в нейтрон-дифракционных экспериментах Каули. Экстраполяция сплошной прямой дает точку Кюри (32 ± 5 °К). Пунктирная линия — график обратной диэлектрической проницаемости (левая шкала), построенная по экспериментальным данным Мицуи и Вестфали.

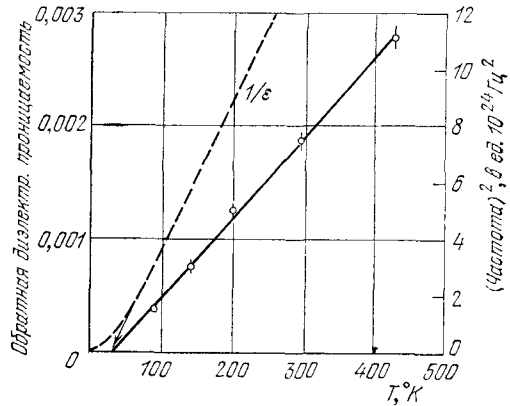
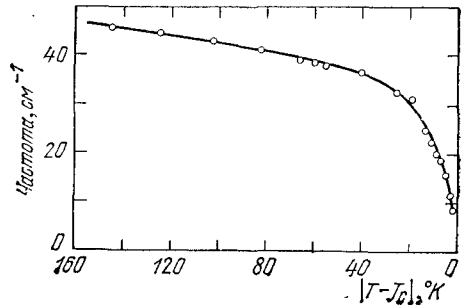


Рис. 14.14. Зависимость частоты оптических фононов в сегнетоэлектрическом кристалле сульфидида сурьмы SbSI от разности температур $T - T_c$, иллюстрирующая резкое уменьшение этой частоты при приближении температуры к точке Кюри снизу. (Измерения проводились в экспериментах по рамановскому рассеянию; см. работу Перри и Агравала [30].)



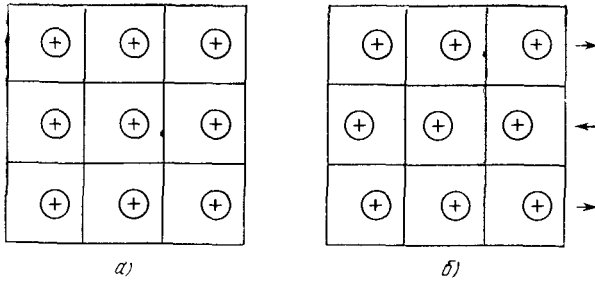


Рис. 14.15. Схема, иллюстрирующая деформации в сегнетоэлектрике (а) и в антисегнетоэлектрике (б). Показано смещение лишь положительных ионов.

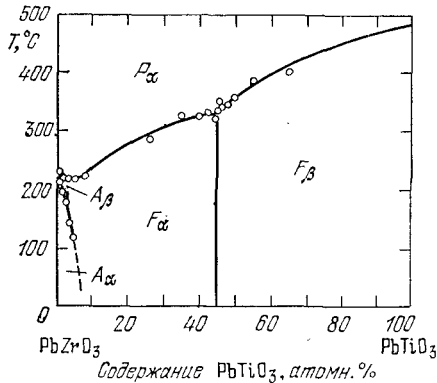


Рис. 14.16. Фазовая диаграмма системы PbZrO_3 — PbTiO_3 . Буквами А, F и P обозначены соответственно антисегнетоэлектрическая, сегнетоэлектрическая и параэлектрическая фаза. (По Савагучи [31].)

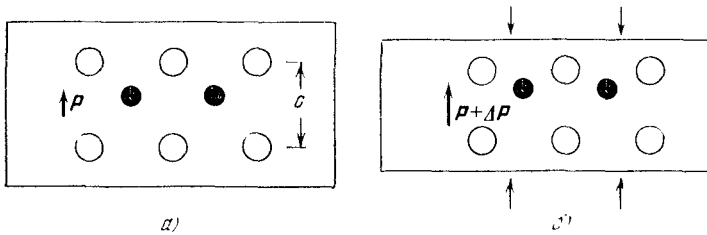


Рис. 14.17. а) Недеформированный сегнетоэлектрический кристалл, б) деформированный сегнетоэлектрический кристалл (сжатие). Воздействие напряжений (деформация) изменяет величину поляризации на ΔP (индуцированная пьезополяризация).

энергии. Например, из фазовой диаграммы смешанной системы двух перовскитовых структур PbZrO_3 — PbTiO_3 видно, что в ней возможны переходы между параэлектрическим, сегнетоэлектрическим и антисегнетоэлектрическим состояниями (см. рис. 14.16).

Упорядоченное антисегнетоэлектрическое состояние системы постоянных электрических дипольных моментов обнаруживает-

Антисегнетоэлектрические кристаллы

Кристалл	Температура перехода в антисегнетоэлектрическое состояние, °К	Кристалл	Температура перехода в антисегнетоэлектрическое состояние, °К
WO ₃	1010	ND ₄ D ₂ PO ₄	242
NaNbO ₃	793; 911	NH ₄ H ₂ AsO ₄	216
PbZrO ₃	506	ND ₄ D ₂ AsO ₄	304
PbHfO ₃	488	(NH ₄) ₂ H ₃ IO ₆	254
NH ₄ H ₂ PO ₄	148		

ся при низких температурах в солях аммония и галогенидах водорода. Имеются также антисегнетоэлектрические кристаллы другого типа, которые обладают неполярным (или почти неполярным) упорядоченным состоянием (см. табл. 14.3, в которой приведены данные из обзора В. Мерца).

Пьезоэлектричество. Все кристаллы в сегнетоэлектрическом состоянии обнаруживают пьезоэлектрические свойства, а именно: при наложении на кристалл внешних напряжений его электрическая поляризация изменяется (см. рис. 14.17); с другой стороны, если поместить кристалл в электрическое поле E , то в нем возникнет деформация. В упрощенном одномерном случае уравнения пьезоэлектрического эффекта можно записать в следующем виде:

$$(СГС) \quad P = Zd + E\chi, \quad e = Zs + Ed, \quad (14.18)$$

где P — поляризация, Z — напряжение, d — постоянная пьезоэлектрической деформации, E — электрическое поле, χ — диэлектрическая восприимчивость, e — упругая деформация, s — постоянная упругой податливости. Чтобы перейти к системе СИ, нужно в (14.18) χ заменить на $\epsilon_0\chi$.

Эти уравнения описывают возникновение поляризации при наложении внешних напряжений и возникновение деформаций под действием внешнего электрического поля. Первый (прямой) эффект используется в датчиках деформаций и для регистрации ультразвуковых волн, второй (обратный) эффект используется в генераторах ультразвука.

Многие кристаллы обладают пьезоэлектрическими свойствами, хотя и не являются сегнетоэлектриками. Схема кристаллической структуры, которая может служить примером такого случая, показана на рис. 14.18 (см. также гл. 11 в книге Холдена и Сингера [32]). Типичным примером пьезоэлектрика служит кварц, который не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, тогда как титанат бария — типичный сегнетоэлектрик — обладает пьезоэлектрическими свойствами. Константа d у кварца

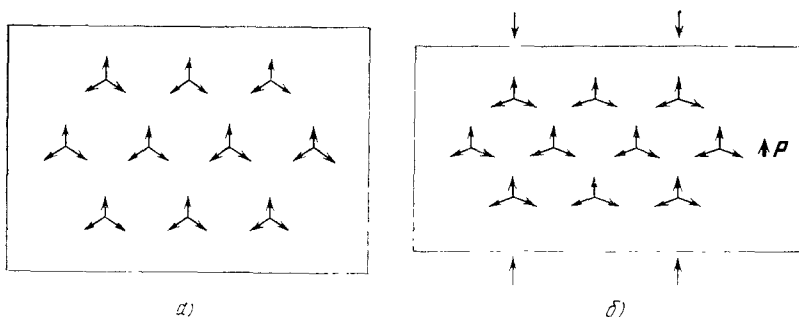


Рис. 14.18. а) Кристалл до сжатия имеет ось симметрии третьего порядка. Стрелки показывают направления дипольных моментов. Каждая система из трех стрелок отвечает группе ионов в плоскости; обозначим эту группу через $A_3^+V^{3-}$, причем будем считать, что в центре (в вершине) находится ион V^{3+} . Векторная сумма трех дипольных моментов в каждой вершине равна нулю. б) При сжатии возникает результирующая поляризация в направлении, показанном стрелкой на поле рисунка. При этом векторная сумма дипольных моментов в каждой вершине становится не равной нулю.

порядка 10^{-7} см/(СГСЭ-ед.напряжения), у титаната бария — порядка 10^{-5} см/(СГСЭ-ед.напряжения).

В общем случае константы d образуют тензор, компоненты которого определяются соотношениями

$$d_{ik} = \left(\frac{\partial e_k}{\partial E_i} \right)_z, \quad (14.19)$$

где $i \equiv x, y, z$ и $k \equiv xx, yy, zz, yz, zx, xy$. Чтобы перейти от значений d , выраженных в единицах см/(СГСЭ-ед.напряжения), к значениям в единицах м/В, надо умножить на $3 \cdot 10^4$.

Сегнетоэлектрические домены. Рассмотрим сегнетоэлектрический кристалл (например, титанат бария в тетрагональной фазе), в котором вектор спонтанной поляризации может быть направлен либо параллельно, либо антипараллельно оси c кристалла. Любой сегнетоэлектрический кристалл состоит в общем случае из объемных областей, называемых *доменами*, в каждой из которых электрические дипольные моменты, образующие поляризацию, направлены одинаково, но в соседних доменах векторы поляризации направлены различно. В примере, иллюстрируемом рисунком 14.19, векторы поляризации соседних доменов взаимно противоположны. Суммарная поляризация кристалла будет определяться разностью объемов доменов с противоположными направлениями поляризации. Если эти объемы одинаковы, то кристалл как целое будет казаться неполяризованным, что и покажут измерения электрического заряда на электродах, приложенных к концам кристалла. Полный дипольный момент кристалла может изменяться при смещении стенок (границ) между доменами или при образовании (зарождении) новых доменов

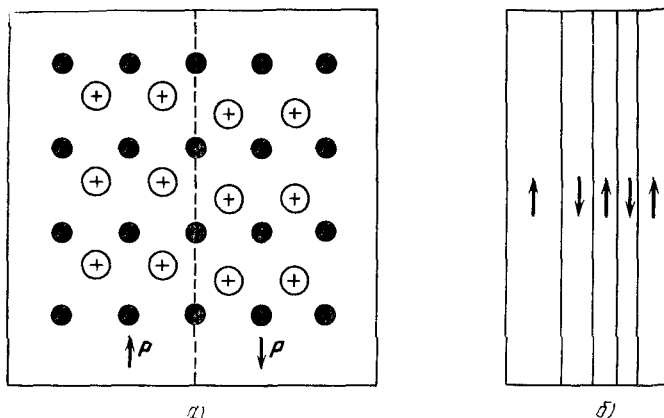


Рис. 14.19. а) Схема атомных смещений по обе стороны доменной границы, разделяющей домены противоположной поляризации в сегнетоэлектрическом кристалле. б) Доменная структура с 180-градусными границами между доменами, т. е. структура с доменами противоположной поляризации.

Серия микрофотографий, приведенных на рис. 14.20, показывает вид поверхности монокристалла титаната бария в электрическом поле, приложенном перпендикулярно к поверхности (совпадающей с плоскостью фотографий) и при этом параллельно тетрагональной оси. Замкнутые кривые, видимые на фотографиях, представляют собой границы между доменами противоположной ориентации; вектор поляризации перпендикулярен к поверхности (к плоскости фотографий). Границы доменов смещаются, а сами домены изменяют свои размеры и форму при

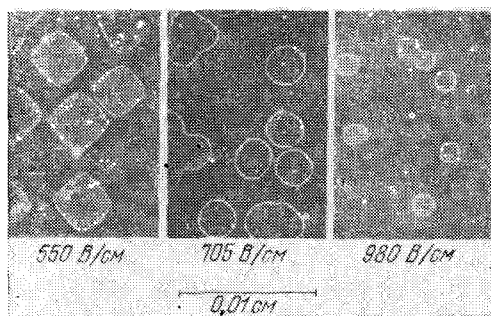


Рис. 14.20. Сегнетоэлектрические домены, наблюдаемые на поверхности (границы) монокристалла титаната бария. Тетрагональная или *c*-ось кристалла перпендикулярна к плоскости грани. Суммарная поляризация кристалла, обусловленная объемной поляризацией доменов, заметно возрастает с ростом напряженности электрического поля от 550 В/см до 980 В/см. Поле приложено вдоль оси *c*. Границы доменов можно сделать видимыми при помощи травления поверхности кристалла слабым раствором кислоты. (Фотография представлена автору Р. Миллером.)

изменении напряженности электрического поля. Например, в титанате бария характерные поперечные размеры доменов 10^{-4} — 10^{-2} см, а толщина границ между доменами может достигать до расстояния в одну постоянную решетки.

Движение доменов в сегнетоэлектриках — не простое явление. Известно (см., например, работы Мерца [33], Ландауэра [34], Миллера и Саважа [35]), что в кристаллах титаната бария в электрическом поле домены с 180-градусными границами¹⁾ смещаются не параллельно самим себе как целое, а движение стенок — результат последовательного зарождения доменов вдоль плоскости исходной стенки за счет тепловых флуктуаций. Скорость зародышеобразования [36] является основным фактором, определяющим движение стенки, — ситуация, совершенно не похожая на то, что мы имеем для ферромагнитных доменов (см. гл. 16).

ЗАДАЧИ

14.1. Критерий сегнетоэлектричества для нейтральных атомов. Рассмотрим систему из двух нейтральных атомов, находящихся на фиксированном расстоянии a . Пусть поляризуемость каждого из атомов равна α . Найти соотношение между a и α , при выполнении которого эта система будет сегнетоэлектрической.

Указание: Учесть, что поле диполя наибольшее вдоль оси диполя.

14.2. Поляризация насыщения в точке Кюри. При фазовом переходе первого рода условие равновесия (14.14), если считать, что температура T равна T_c , даст для поляризации насыщения $P_s(T_c)$ одно уравнение. Другое уравнение получится из условия равенства свободных энергий в точке Кюри: $F(P_s, T_c) = F(0, T_c)$.

а) Комбинируя эти два уравнения, показать, что $P_s^2(T_c) = 3 \frac{g_1 |}{4g_6}$.

б) Используя этот результат, показать, что $T_c = T_0 + \frac{3g_1^2}{16\sqrt{g_6}}$.

14.3. Пьезоэлектричество. а) Рассмотрим плоскую пластинку, вырезанную из пьезоэлектрического кристалла, к поверхности которой перпендикулярны направления E и Z , о которых шла речь в связи с (14.18). Найти выражения для эффективных констант упругой податливости, когда поверхности пластинки электрически замкнуты и когда они электрически не соединены.

б) Рассмотреть случай, когда в пластинке распространяется упругая волна напряжений $e(x, t) = A \cos(kx - \omega t)$. Найти выражение для поляризации $P(x, t)$. Используя уравнение Максвелла $\operatorname{div}(\mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P}) = 0$, найти $E(x, t)$. Это электрическое поле важно знать для определения характера взаимодействия электронов с упругими волнами в пьезоэлектрических полупроводниках. В системе единиц СИ соответствующее уравнение Максвелла имеет вид: $\operatorname{div}(\epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}) = 0$.

¹⁾ «180-градусные границы» — это границы между доменами, векторы поляризации в которых противоположны.