

вительно, напишем термодинамическое соотношение  $du = T ds + E dP$  для единицы объема кристалла, предполагая, что во время процесса объем  $v$  сохраняется неизменным. Из этого соотношения следует

$$d(u - Ts - EP) = -s dT - P dE.$$

Отсюда

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E.$$

Между величинами  $s$ ,  $E$ ,  $T$  при постоянном объеме имеется функциональная связь, а потому

$$\left(\frac{\partial s}{\partial E}\right)_T = -\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_E \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_s.$$

Введем далее удельную теплоемкость вещества при постоянных объеме и напряженности электрического поля:

$$c_{v, E} = T \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_{v, E}.$$

Тогда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{v, s} = -\frac{T}{c_{v, E}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v, E}. \quad (38.1)$$

Эта формула и устанавливает связь между прямым и обратным пьезоэлектрическими эффектами.

### § 39. Сегнетоэлектричество

1. Некоторые диэлектрические кристаллы в определенной области температур, называемой *полярной областью*, являются пьезоэлектриками, т. е. спонтанно поляризованы уже в отсутствие электрического поля. Однако на границах этой температурной области они испытывают фазовые превращения, переходя в новые кристаллические модификации, в которых спонтанная поляризация не наблюдается. Такие диэлектрики называются *сегнетоэлектриками*. От обычных пьезоэлектриков сегнетоэлектрики отличаются еще тем, что направление спонтанной поляризации в сегнетоэлектрике может быть изменено на противоположное уже сравнительно слабым электрическим полем, тогда как у обычных пьезоэлектриков этого не происходит даже в сильных полях. Прямая, параллельная вектору спонтанной поляризации сегнетоэлектрика, называется его *полярной осью*. Существуют сегнетоэлектрики с одной полярной осью (например, *сегнетова соль*) и с несколькими полярными осями (например, *титанат бария*).

Кристаллическая модификация, в которой сегнетоэлектрик спонтанно поляризован, называется *полярной фазой*, а модификация, в которой спонтанной поляризации нет, — *неполярной фазой*. Температура  $T_k$ , при которой сегнетоэлектрик переходит из полярной фазы в неполярную (или обратно), называется *диэлектрической точкой Кюри* в честь Пьера Кюри, который ввел аналогичное понятие в учение о ферромагнетизме (см. §§ 74 и 79). Как правило,

сегнетоэлектрик имеет только одну точку Кюри, ниже которой он находится в полярной, а выше — в неполярной фазе. Исключение составляют сегнетова соль и изоморфные с ней соединения, а также соли  $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{IO}_6$  и  $\text{Ag}_2\text{D}_3\text{IO}_6$ . Они имеют две точки Кюри: *нижнюю*  $T_{\text{н}}$  и *верхнюю*  $T_{\text{в}}$ . Спонтанная поляризация наблюдается в температурной области, ограниченной этими точками, и не наблюдается при других температурах.

Сегнетоэлектрики характеризуются рядом аномальных диэлектрических и других физических свойств (пьезоэлектрических, электрооптических и пр.), связанных между собой термодинамическими соотношениями. Ранее всего эти аномальные свойства были обнаружены на кристаллах сегнетовой соли. От названия этой соли и происходят термины «сегнетоэлектрик» и «сегнетоэлектричество». Диэлектрические свойства сегнетоэлектриков во многих отношениях аналогичны магнитным свойствам ферромагнетиков (см. §§ 74 и 79). Поэтому в иностранной литературе их называют также *ферроэлектриками*. Сегнетова соль  $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  представляет собой двойную натриевокалиевую соль винной кислоты, содержащую четыре молекулы кристаллизационной воды. У нее две точки Кюри:  $T_{\text{н}} = 255 \text{ K} (-18 \text{ }^\circ\text{C})$  и  $T_{\text{в}} = 297 \text{ K} (+24 \text{ }^\circ\text{C})$ . Сегнетоэлектрическими свойствами обладают и другие соли винной кислоты (тарtratoы), например  $\text{NaNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (аммониевая сегнетова соль),  $\text{NaRbC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaTlC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . Аномально большой пьезоэлектрический эффект в сегнетовой соли был обнаружен братьями Кюри еще в 1880 г. Затем Поккельс в 1894 г. количественно исследовал этот эффект (а также электрооптический эффект, т. е. зависимость показателей преломления от напряженности электрического поля). Аномальные диэлектрические свойства сегнетовой соли были открыты Валашеком в 1921 г., а затем в начале 30-х годов подробно исследованы И. В. Курчатовым (1903—1960) и П. П. Кобеко (1897—1954). В 1944 г. Б. М. Вул (р. 1903) и И. М. Гольдман (р. 1910) в Советском Союзе и независимо от них Вейнер и Соломон в США и Огава в Японии открыли на керамических образцах аномальные диэлектрические свойства титаната бария ( $\text{BaTiO}_3$ ) — важнейшего сегнетоэлектрика, обладающего высокой механической прочностью, большой химической устойчивостью и нашедшего благодаря этому широкие научно-технические применения (температура Кюри  $T_{\text{к}} = 393 \text{ K} = 120 \text{ }^\circ\text{C}$ ). С этого момента началось быстрое развитие учения о сегнетоэлектричестве и его применения. Оказалось, что сегнетоэлектричество — более распространенное явление, чем предполагалось раньше. В настоящее время известно более сотни сегнетоэлектриков, не считая огромного количества сегнетоэлектрических твердых растворов. Учение о сегнетоэлектрических явлениях представляет обширный, быстро развивающийся раздел физики твердого тела. В общем курсе о сегнетоэлектричестве можно дать лишь весьма краткие сведения.

2. Будем иллюстрировать поведение сегнетоэлектриков на примере сегнетовой соли и титаната бария. В неполярной фазе (при  $T < T_H$  и  $T > T_B$ ) кристаллы сегнетовой соли относятся к *ромбической системе* и являются пьезоэлектриками. Форма ромбического кристалла изображена на схематическом рис. 100. Наиболее развиты и типичны грани (001), а также призматические грани (110). Менее развиты грани (210), (120), (010). Грани (100) в большинстве случаев очень малы или совсем отсутствуют. В полярной фазе сегнетова соль принадлежит к *моноклинной системе*, причем полярная ось  $a$  [100] направлена параллельно исходной оси  $a$  ромбического кристалла. (Вообще, полярная фаза сегнетоэлектрика всегда характеризуется меньшей степенью симметрии, чем неполярная.) Аномальные диэлектрические свойства сегнетовой соли выражены максимально, когда поле  $E$  направлено по оси  $a$ . Аномалии не наблюдаются, когда направление  $E$  параллельно осям  $b$  и  $c$ .

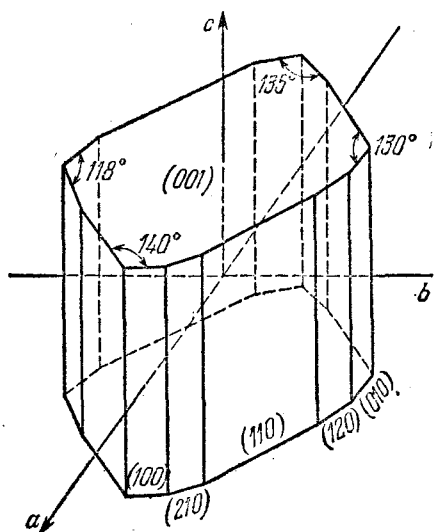


Рис. 100.

3. Титанат бария имеет наиболее простую кристаллическую структуру по сравнению со всеми известными сегнетоэлектриками. В неполярной фазе выше  $120^\circ\text{C}$  это есть так называемая *кубическая структура типа перовскита*, приведенная на рис. 101 (такой структурой обладает минерал перовскит  $\text{CaTiO}_3$ , откуда и произошло название). Ввиду наличия центра симметрии титанат бария в неполярной фазе не обладает пьезоэлектрическими свойствами. В полярной области температур между точкой Кюри ( $120^\circ\text{C}$ ) и температурой  $5^\circ\text{C}$  кристаллы  $\text{BaTiO}_3$  имеют *тетрагональную симметрию* и становятся пьезоэлектрическими. Фазовый переход при температуре  $120^\circ\text{C}$  сводится к тому, что одно из ребер кубической ячейки удлиняется и становится *полярной тетрагональной осью симметрии*, обозначаемой через  $c$ , два других ребра одинаково укорачиваются, переходя в *тетрагональные оси*, обозначаемые через  $a$ . Какое из ребер исходной кубической ячейки удлинится и перейдет в полярную ось  $c$  — это дело случая. Однако если в результате флуктуации возникнет какое-то случайное удлинение, то оно определит *выделенное направление*, вдоль которого и будет происходить дальнейшее

удлинение, вдоль которого и будет происходить дальнейшее

удлинение. Поскольку все три ребра кубической ячейки эквивалентны, каждое из них может перейти в полярную ось. В тетрагональной фазе существует, следовательно, *шесть* возможных направлений спонтанной поляризации — по два взаимно противоположных направления вдоль ребер кубической ячейки. Ниже  $5^\circ\text{C}$  титанат бария испытывает второе *фазовое превращение*. Получается новая сегнетоэлектрическая фаза, устойчивая между  $5$  и  $-90^\circ\text{C}$  и обладающая *орторомбической симметрией*. Элементарная ячейка может быть получена из исходной кубической ячейки, если ее растянуть вдоль диагонали одной из граней куба и сжать вдоль другой диагонали той же грани. Растянутая диагональ служит полярной осью кристалла. Число граней — шесть, число их диагоналей — двенадцать. Однако эти диагонали попарно параллельны. Поэтому в орторомбической фазе существует *двенадцать направлений*, вдоль которых может ориентироваться вектор спонтанной поляризации кристалла. При  $-90^\circ\text{C}$  происходит третий фазовый переход. Кристалл становится *ромбоэдрическим* с полярной осью вдоль одной из пространственных диагоналей куба, т. е. диагоналей, соединяющих его противоположные вершины. Так как исходная кубическая ячейка содержит четыре эквивалентных пространственных диагонали и каждой диагонали соответствуют два взаимно противоположных направления спонтанной поляризации, то в ромбоэдрической фазе существует *восемь направлений*, в которых может ориентироваться вектор спонтанной поляризации.

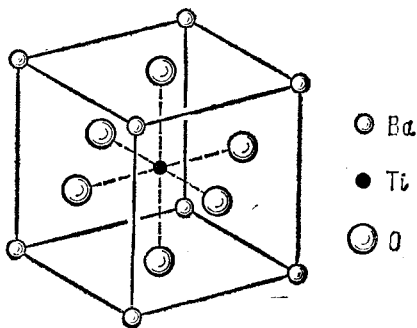


Рис. 101.

4. Спонтанная поляризация сегнетоэлектрика  $P_c$  меняется с температурой, обращаясь в нуль на границах полярной области. Для сегнетовой соли  $P_c$  достигает максимума при  $5^\circ\text{C}$  и составляет  $P_c = 7,5 \cdot 10^2$  СГСЭ-ед.  $= 2,5 \cdot 10^{-2}$  Кл/см<sup>2</sup>. Для титаната бария спонтанная поляризация вдоль полярной оси на два порядка больше, при комнатной температуре она составляет  $P_c = 7,8 \cdot 10^4$  СГСЭ-ед.  $= 2,6 \cdot 10^{-5}$  Кл/см<sup>2</sup>.

При наложении электрического поля поляризация сегнетоэлектрика меняется. В полярной фазе она складывается из спонтанной поляризации  $P_c$ , не зависящей от поля  $E$ , и индуцированной поляризации  $P_{и}$ , вызванной этим полем. Связь между  $P$  и  $E$  нелинейна, так что обычное определение поляризуемости  $\alpha$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  к сегнетоэлектрику в полярной фазе неприменимо. Только в слабых полях можно ограничиться линейным приближе-

При наложении электрического поля поляризация сегнетоэлектрика меняется. В полярной фазе она складывается из спонтанной поляризации  $P_c$ , не зависящей от поля  $E$ , и индуцированной поляризации  $P_{и}$ , вызванной этим полем. Связь между  $P$  и  $E$  нелинейна, так что обычное определение поляризуемости  $\alpha$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  к сегнетоэлектрику в полярной фазе неприменимо. Только в слабых полях можно ограничиться линейным приближе-

нием, полагая  $P = P_c + \alpha E$  или  $P_{||} = \alpha E$ . Таким образом, обычная связь между поляризацией и полем  $P = \alpha E$  в случае сегнетоэлектриков в слабых полях относится не к полной, а к *индуцированной поляризации*. Коэффициент  $\alpha$  и называется *поляризуемостью* (или *диэлектрической восприимчивостью*) сегнетоэлектрика. Из-за анизотропии кристалла поляризуемость  $\alpha$  есть *тензор*. Для простоты мы будем пренебрегать анизотропией. Это можно делать, когда поле  $E$  параллельно одной из трех главных осей тензора  $\alpha$ . В этом случае тензорные свойства величины  $\alpha$  не проявляются и ее можно считать *скаляром*. В сильных полях поляризуемость  $\alpha$  определяется производной  $\alpha = \partial P_{||} / \partial E$  и зависит от напряженности поля. Диэлектрическая проницаемость, как всегда, связана с  $\alpha$  соотношением  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ . Ниже, когда приводятся численные значения  $\epsilon$  и  $\alpha$ , всегда предполагается, что эти величины измерены в слабых полях.

5. Одна из характерных особенностей сегнетоэлектриков состоит в том, что значения диэлектрической проницаемости в полярной фазе *аномально велики*. Для сегнетовой соли в максимуме  $\epsilon \approx 10\,000$ , для титаната бария  $\epsilon_{\text{макс}} \approx 6000 - 7000$ .

В неполярной фазе сегнетоэлектрик ведет себя как обычный *линейный диэлектрик*, в котором поляризация пропорциональна электрическому полю. Однако поляризуемость  $\alpha$  и диэлектрическая проницаемость  $\epsilon$  меняются с температурой. Вблизи точки Кюри имеет место *закон Кюри — Вейсса*, т. е. соотношение

$$\alpha = \frac{C}{T - T_0}, \quad (39.1)$$

где  $C$  и  $T_0$  — постоянные, из которых  $T_0$  называется *температурой Кюри — Вейсса*. Она очень мало отличается от температуры Кюри  $T_K$ , при которой происходит фазовый переход из полярной фазы в неполярную (или обратно); этим различием обычно пренебрегают. Если точек Кюри две, то в окрестности каждой из них в неполярной фазе выполняется *закон Кюри — Вейсса*: вблизи верхней точки — в прежней форме (39.1), вблизи нижней — в форме

$$\alpha = \frac{C'}{T_0 - T} \quad (39.2)$$

(конечно, с другими постоянными  $C'$  и  $T_0$ ). Мы видим, что и в неполярной фазе в окрестности точки Кюри величины  $\epsilon$  и  $\alpha$  также *аномально велики*.

На рис. 102 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  монокристалла сегнетовой соли вдоль полярной оси  $a$  (по измерениям Хаблютцеля). Аналогичная кривая для титаната бария (по измерениям Мерца) представлена на рис. 103. У титаната бария в тетрагональной фазе два главных значения диэлектрической проницаемости:  $\epsilon_c$  вдоль полярной оси и  $\epsilon_a$  вдоль перпендикулярной к ней оси. Они и приведены на графике для одно-

доменного кристалла (см. ниже). В орторомбической и тетрагональной фазах  $\epsilon$  измерена в тех же направлениях. В этих фазах кристалл разделяется на *домены* (см. ниже). С разделением на домены связано

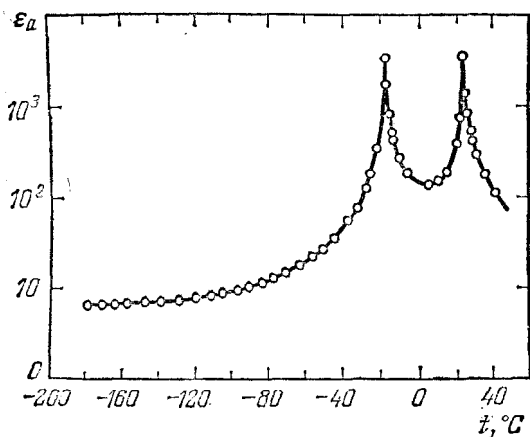


Рис. 102.

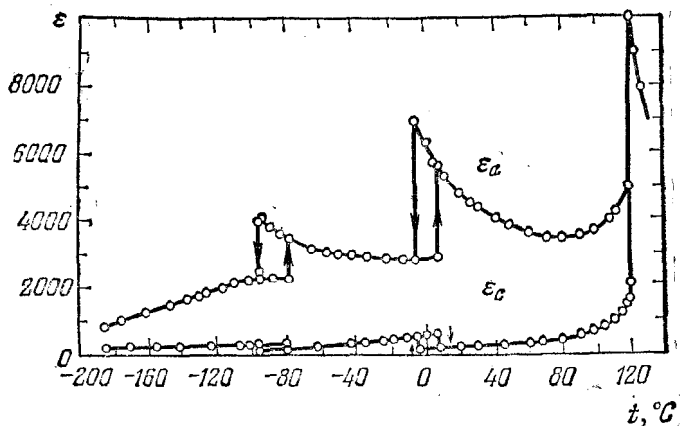


Рис. 103.

то обстоятельство, что кривые, снятые при возрастании и убывании электрического поля, в окрестности точек фазовых превращений не совпадают между собой.

6. Спонтанно поляризованный сегнетоэлектрик в полярной области температур должен обладать *большой устойчивостью*, чем тот же сегнетоэлектрик в неполяризованном состоянии. В противном случае в этой области температур должен был бы происходить самопроизвольный переход сегнетоэлектрика в неполяризован-

ную фазу, чего на самом деле не происходит. Поэтому к проблеме сегнетоэлектричества применимы *общие принципы термодинамического равновесия* — условия минимума энергии или какой-либо другой термодинамической функции в зависимости от того, какие термодинамические параметры поддерживаются постоянными. Из этих принципов следует, что уже в отсутствие внешнего электрического поля сегнетоэлектрик, если только размеры его достаточно велики, должен *самопроизвольно* делиться на области с различными направлениями вектора поляризации, называемые *доменами* (точнее, *диэлектрическими доменами*). Действительно, поляризованный кристалл создает электрическое поле не только внутри, но и во внешнем пространстве. Внешнему полю соответствует определенная электрическая энергия. Полная энергия кристалла складывается из трех частей: 1) суммы внутренних энергий всех доменов, 2) энергии внешнего электрического поля, 3) поверхностной энергии на границах раздела доменов. Энергия внешнего электрического поля максимальна, когда кристалл по всему объему поляризован *однородно*. Поэтому деление на домены может оказаться «энергетически выгодным», т. е. сопровождаться уменьшением полной энергии. Однако процесс деления сопровождается увеличением поверхностной энергии. Он прекратится, когда полная энергия достигнет минимума.

Если сегнетоэлектрик имеет *одну полярную ось*, то возможны только два взаимно противоположных направления поляризации доменов, параллельные этой оси. Такие сегнетоэлектрики имеют *слоистую доменную структуру*. В сегнетоэлектриках с *несколькими полярными осями* доменная структура более разнообразна. Число возможных направлений поляризации доменов в таких кристаллах вдвое больше числа полярных осей.

Экспериментальные доказательства доменной структуры сегнетоэлектриков сначала были косвенными. Прямое доказательство дали наблюдения кристаллов сегнетоэлектрика в *поляризованном свете*. Другой метод основан на *травлении* поверхности сегнетоэлектрика. Например, положительный край домена  $\text{BaTiO}_3$  при травлении кислотой разрушается сильнее, чем отрицательный.

7. Благодаря доменной структуре дипольный момент кристалла сегнетоэлектрика в отсутствие внешнего электрического поля равен нулю, так как поляризация одних доменов компенсируется противоположно направленной поляризацией других. В этом смысле такой кристалл не поляризован. При наложении электрического поля происходит частичная переориентация доменов, а также рост одних доменов за счет других. Это ведет к появлению в кристалле поляризации  $P$ . Зависимость  $P$  от напряженности электрического поля  $E$  представлена на рис. 104. Сначала рост  $P$  происходит вдоль кривой  $OA$ . В точке  $A$  поляризация всех доменов оказывается сориентированной вдоль поля  $E$ . Начиная с этой точки, дальнейшее

возрастание  $P$  происходит за счет индуцированной поляризации  $P_{ii} = \alpha E$ , и кривая  $OA$  переходит в прямолинейный участок  $AD$ . Если этот участок продолжить влево, то он отсечет на оси ординат отрезок  $OC$ , длина которого равна спонтанной поляризации  $P_c$ .

Будем теперь уменьшать напряженность электрического поля. Оказывается, что изменение поляризации  $P$  пойдет не по прежней кривой  $DAO$ , а по новой кривой  $DAB'A'D'$ , расположенной выше. Это явление называется *диэлектрическим гистерезисом* и связано с *доменной структурой диэлектрика*: процесс переориентации и роста доменов в электрическом поле задерживается, напоминая известное явление застоя, обусловленное силами сухого трения (см. т. I, § 17). Таким образом, поляризация  $P$  не определяется

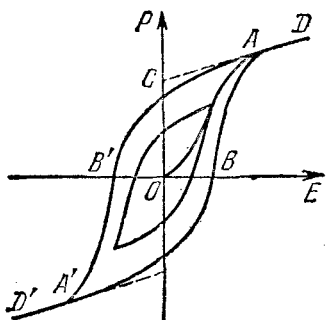


Рис. 104.

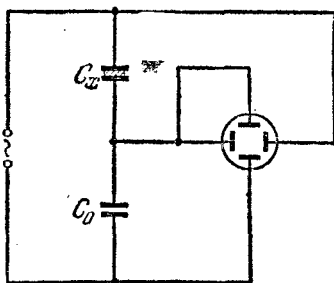


Рис. 105.

однозначно полем  $E$ , а зависит также от *предшествующей истории* сегнетоэлектрика. Если менять электрическое поле в обратном порядке, то зависимость  $P$  от  $E$  изобразится нижней кривой  $D'A'BAD$ , симметричной с кривой  $D'A'B'AD$  относительно начала координат  $O$ . Таким образом, получается замкнутая кривая  $AB'A'BA$ , называемая *диэлектрической петлей гистерезиса*. Можно получить петли гистерезиса меньших размеров, одна из которых изображена на рис. 104. Совершенно аналогичные петли гистерезиса получатся, если по оси ординат откладывать индукцию  $D = E + 4\pi P$ . Они практически не отличаются (точнее, отличаются только масштабом) от кривых  $P = P(E)$ , так как в сегнетоэлектриках  $E \ll D$  и слагаемым  $E$  можно пренебречь.

8. Петлю гистерезиса легко воспроизвести на осциллографе. С этой целью два конденсатора  $C_0$  и  $C_x$  соединяются последовательно и питаются переменным током от одного и того же генератора (рис. 105). Конденсатор  $C_0$  заполнен обычным «линейным» диэлектриком с постоянной диэлектрической проницаемостью  $\epsilon_0$ , а конденсатор  $C_x$  — сегнетоэлектриком. Ясно, что напряжение на конденсаторе  $C_x$  пропорционально полю  $E$  в сегнетоэлектрике. Поскольку



конденсаторы соединены последовательно, они имеют одинаковые заряды, а следовательно, и одинаковые индукции:  $D_0 = D$ . А так как величина  $\epsilon_0$  постоянна, то напряжение на конденсаторе  $C_0$  будет пропорционально индукции  $D_0 = D$ . Если подать на горизонтально отклоняющие пластины осциллографа напряжение с конденсатора  $C_x$ , а на вертикально отклоняющие — с конденсатора  $C_0$ , то на экране осциллографа будет воспроизведена зависимость  $D = D(E)$ , т. е. петля гистерезиса.

9. Мы не будем излагать микроскопические теории явления сегнетоэлектричества, которые еще далеки до окончательного завершения. Ограничимся только следующим замечанием. Предположим, что к диэлектрику с индуцированными диполями применимо выражение для действующего поля  $E' = E + aP$ , где  $a$  — постоянная. (Для кубических кристаллов, построенных из точечных изотропных атомов, согласно Лорентцу,  $a = 4\pi/3$ , см. § 35.) Пусть  $\beta$  — поляризуемость молекулы, а  $N$  — число молекул в единице объема. Тогда  $N\beta E' = P = N\beta E + Na\beta P$ , или

$$(1 - Na\beta) P = N\beta E.$$

Если  $Na\beta = 1$ , то при  $E = 0$  это уравнение имеет два решения: 1)  $P = 0$ ; 2)  $P \neq 0$ . Из соответствующих им двух состояний в действительности реализуется то, которое термодинамически более устойчиво. Пусть таковым является второе состояние. Тогда диэлектрик будет поляризован спонтанно: если сначала  $P = 0$ , то всякая флуктуация поляризации  $P$  переведет диэлектрик в более устойчивое состояние, в котором  $P \neq 0$ . Величина  $Na\beta$  зависит от температуры (хотя бы из-за теплового расширения диэлектрика). Условие  $Na\beta = 1$  определяет положение точки Кюри. В окрестности этой точки поляризуемость диэлектрика  $\alpha = N\beta/(1 - Na\beta)$  будет аномально велика. Разлагая знаменатель  $1 - Na\beta$  в ряд по степеням  $T - T_K$  и ограничиваясь при этом линейным членом, придем к соотношению  $\alpha = \text{const}/(T - T_K)$ , т. е. к закону Кюри — Вейсса. На этот пример нельзя смотреть как на «теорию сегнетоэлектричества». Он указывает лишь на *принципиальную возможность* объяснения спонтанной поляризации и связанной с ней аномально большой величины  $\epsilon$  в окрестности точки Кюри.

10. Более определенными по сравнению с молекулярными теориями сегнетоэлектричества являются *термодинамические теории*. Точнее их следовало бы назвать *феноменологическими теориями*, поскольку наряду с термодинамикой в их основе лежат некоторые предположения феноменологического характера. Феноменологические теории, разумеется, не разъясняют физическую природу явления сегнетоэлектричества. Они позволяют только установить связь между различными физическими величинами, характеризующими сегнетоэлектрики. Одним из пионеров в создании термодинамической теории сегнетоэлектричества был В. Л. Гинзбург (р. 1916). Ниже приводится краткое изложение теории Гинзбурга.

Термодинамическое соотношение для равновесных процессов в диэлектрике при наличии электрического поля  $E$  запишем в виде

$$dU = T dS - \mathcal{F} dV + E dP. \quad (39.3)$$

(Мы пренебрегаем анизотропией диэлектрика и предполагаем, что механических напряжений нет. Вместо  $E dP$  можно было бы писать  $E dD/(4\pi)$ , как это подробно было разъяснено в § 31.) Если ввести термодинамический потенциал  $\Phi = U - TS + PV - EP$ , то это соотношение перейдет в

$$d\Phi = -S dT + V d\mathcal{F} - P dE. \quad (39.4)$$

Независимыми переменными, от которых зависит функция  $\Phi$ , являются температура  $T$ , давление  $\mathcal{F}$  и напряженность электрического поля  $E$ . Заданием этих величин определяются все прочие внутренние параметры, характеризующие диэлектрик в состоянии термодинамического равновесия. Однако для наших целей необходимо ввести некоторые отклонения от термодинамического равновесия и принять, что поляризация  $P$  может меняться *независимо*. Тогда процесс становится *неравновесным* и в соотношении (39.3) вместо знака равенства надо поставить знак  $\leq 0$ . Равенство (39.4) при этом перейдет в неравенство

$$d\Phi \leq -S dT + V d\mathcal{F} - P dE.$$

Если величины  $T$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $E$  постоянны, то  $d\Phi \leq 0$ . Отсюда следует, что в состоянии термодинамического равновесия термодинамический потенциал минимален (при условии, что  $T$ ,  $\mathcal{F}$ ,  $E$  поддерживаются постоянными). Из условия минимума  $\Phi$  и найдется равновесное значение поляризации  $P$ .

11. После этого термодинамического отступления перейдем к изложению теории Гинзбурга. Основным в теории Гинзбурга является предположение, что *переход из полярной фазы сегнетоэлектрика в неполярную (или обратно) есть фазовый переход второго рода или близкий к нему переход первого рода* (см. т. II, § 120). Гинзбург применил к сегнетоэлектрикам основные положения теории фазовых переходов второго рода, развитой Л. Д. Ландау (1908—1968). Допустим сначала, что электрического поля нет ( $E = 0$ ). В полярной фазе  $P \neq 0$ , в неполярной  $P = 0$ . Допустим, что в точке Кюри поляризация  $P$  меняется непрерывно с температурой и что в окрестности этой точки термодинамический потенциал  $\Phi$  можно разложить в степенной ряд по  $P$ . Это допущение является слабым пунктом теории Гинзбурга, как и аналогичное допущение в общей теории фазовых переходов второго рода Ландау. Но если разложение возможно, то оно должно содержать только четные степени  $P$ , так как при изменении направления вектора  $P$  на противоположное в отсутствие электрического поля потенциал  $\Phi$  не должен меняться. Имея это в виду и оборвав разложение на четных степенях, напишем

$$\Phi = \Phi_0 + AP^2 + \frac{1}{2}BP^4, \quad (39.5)$$

где  $\Phi_0$ ,  $A$ ,  $B$  — функции температуры и давления. Равновесная поляризация  $P$  найдется из условия минимума  $\Phi$ . Это приводит к соотношениям

$$\frac{\partial \Phi}{\partial P} = 2(AP + BP^3) = 0, \quad (39.6)$$

$$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial P^2} = 2(A + 3BP^2) > 0. \quad (39.7)$$

Уравнение (39.6) имеет два решения:

1-е решение

$$P = 0 \quad (T \geq T_K); \quad (39.8)$$

2-е решение

$$P^2 = -\frac{A}{B} \quad (T < T_K). \quad (39.9)$$

Первое решение относится к неполярной фазе ( $T \geq T_k$ ), второе — к полярной ( $T \leq T_k$ ). В точке Кюри  $P = 0$ , а потому коэффициент  $A$  должен обращаться в нуль:  $A(T_k) = 0$ . В неполярной фазе ( $T \geq T_k$ ) решение  $P = 0$  должно удовлетворять условию (39.7), а потому при  $T > T_k$  должно быть  $A > 0$ . В полярной фазе ( $T < T_k$ ) то же решение ( $P = 0$ ) условию минимума не удовлетворяет, и  $A < 0$ , а  $B > 0$ , как это следует из условия (39.7), в котором  $P^2$  — существенно положительная величина. Таким образом, в окрестности точки Кюри  $A$  является возрастающей функцией температуры:  $(\partial A / \partial T)_{T=T_k} > 0$ . В близкой окрестности точки Кюри величину  $A$  можно аппроксимировать выражением  $A = (\partial A / \partial T)_{T_k} (T - T_k)$ , а зависимость  $B$  от температуры — пренебречь. Тогда (39.9) приводит к соотношению

$$P^2 = \text{const} \left( \frac{\partial A / \partial T}{B} \right)_{T_k} (T_k - T) \quad (T \leq T_k). \quad (39.10)$$

12. Энтропия сегнетоэлектрика согласно формуле (39.4) определяется выражением

$$S = -\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -\frac{\partial \Phi_0}{\partial T} - P^2 \frac{\partial A}{\partial T} - A \frac{\partial P^2}{\partial T} - \frac{P^4 \partial B}{2 \partial T} - \frac{B \partial P^4}{2 \partial T}.$$

В точке Кюри все слагаемые, за исключением  $\partial \Phi_0 / \partial T$ , обращаются в нуль. Значит, при фазовом переходе изменения энтропии не происходит, а следовательно, не выделяется скрытая теплота, как это и должно быть для фазовых переходов второго рода. Зато имеет место скачок теплоемкости. Действительно, теплоемкость в точке Кюри в неполярной фазе

$$c_{\mathcal{F}}^{\text{непол}} = T \frac{\partial S}{\partial T} = -T \left( \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} \right)_k,$$

а в полярной

$$c_{\mathcal{F}}^{\text{пол}} = -T \frac{\partial^2 \Phi_0}{\partial T^2} - 2T \frac{\partial P^2}{\partial T} \frac{\partial A}{\partial T} = - \left( T \frac{\partial \Phi_0}{\partial T} \right)_k + 2 \left[ \frac{T}{B} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)^2 \right]_k.$$

Отсюда

$$\Delta c_{\mathcal{F}} = c_{\mathcal{F}}^{\text{пол}} - c_{\mathcal{F}}^{\text{непол}} = 2 \left[ \frac{T}{B} \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)^2 \right]_k. \quad (39.11)$$

Исключая из формул (39.10) и (39.11) величину  $B$ , для спонтанной поляризации  $P_{\text{сп}}$  получаем

$$P_{\text{сп}}^2 = \frac{\Delta c_{\mathcal{F}}}{2 \left[ T \left( \frac{\partial A}{\partial T} \right)_{\mathcal{F}} \right]_k} (T - T_k). \quad (39.12)$$

Это соотношение допускает экспериментальную проверку, так как все входящие в него величины могут быть независимо измерены на опыте:  $\Delta c_{\mathcal{F}}$  определяется calorиметрически,  $P_{\text{сп}}$  — по заряду конденсатора с сегнетоэлектриком,  $(\partial A / \partial T)_{\mathcal{F}}$  — по значению диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ .

13. Перейдем теперь к вычислению поляризуемости  $\alpha$  (или диэлектрической проницаемости  $\epsilon = 1 + 4\pi\alpha$ ) в слабых электрических полях. С этой целью прежде всего введем новую термодинамическую функцию  $\Omega = \Phi + EP$ . Для нее, как это непосредственно следует из (39.4),

$$d\Omega = -S dT + V d\mathcal{F} + E dP. \quad (39.13)$$

Принимая за независимые переменные  $T$ ,  $\mathcal{F}$  и  $P$ , отсюда получаем

$$E = \frac{\partial \Omega}{\partial P} \equiv \left( \frac{\partial \Omega}{\partial P} \right)_{T, \mathcal{F}}. \quad (39.14)$$

Вблизи точки Кюри, как это видно из (39.5),

$$\Omega = \Phi_0 + AP^2 + \frac{1}{2} BP^4. \quad (39.15)$$

Так как  $\Phi_0$ ,  $A$ ,  $B$  — функции только температуры и давления, то

$$E = 2(AP + BP^3).$$

Выше точки Кюри ( $T > T_K$ ) членом  $BP^3$  можно пренебречь. Тогда получается линейная связь между  $P$  и  $E$  с поляризуемостью  $\alpha = 1/(2A)$ , или после замены  $A$  на  $(\partial A/\partial T)_K(T - T_K)$

$$\alpha^{\text{непол}} = \frac{1}{2(\partial A/\partial T)_K(T - T_K)} \quad (T > T_K). \quad (39.16)$$

Ниже точки Кюри поляризуемость  $\alpha$  определяется производной:

$$\alpha = \frac{\partial P}{\partial E} = \frac{1}{2(A + 3BP^2)}.$$

В этом выражении можно пренебречь индуцированной поляризацией, полагая  $P = P_c$ . Тогда, ввиду формулы (39.10), получится

$$\alpha^{\text{пол}} = \frac{1}{4(\partial A/\partial T)_K(T_K - T)} \quad (T < T_K). \quad (39.17)$$

Мы видим, что на одинаковых расстояниях от точки Кюри  $\alpha^{\text{непол}} = 2\alpha^{\text{пол}}$ .

14. В заключение скажем несколько слов об *анти сегнетоэлектричестве*. Это явление имеет ту же физическую природу, что и сегнетоэлектричество, и состоит в следующем. В некоторых кристаллах в определенной области температур рядом стоящие ионы одинакового типа самопроизвольно ориентируются не параллельно друг другу, а *антипараллельно*. Такие кристаллы называются *анти сегнетоэлектрическими*. Анти сегнетоэлектрик можно представить себе в виде вставленных друг в друга подрешеток, причем в одной подрешетке все дипольные моменты ионов параллельно ориентированы в одном, а в другой — в противоположном направлениях, так что дипольный момент всего кристалла равен нулю. Переход от упорядоченного расположения ионов к неупорядоченному происходит в *анти сегнетоэлектрической точке Кюри*: упорядоченная ориентация наблюдается обычно ниже, а неупорядоченная — выше этой точки. В самой точке Кюри наблюдается максимум диэлектрической проницаемости, величина которого меньше, чем у многих сегнетоэлектриков. При наложении электрического поля возникает электрическая поляризация  $P$ . Поскольку в отсутствие поля  $P = 0$ , в слабых полях зависимость  $P$  от  $E$  практически линейна. Однако, если поле достаточно сильное, анти сегнетоэлектрик может перейти в *сегнетоэлектрическое состояние*. При таких «вынужденных» фазовых переходах в сильных полях наблюдаются *свойные петли гистерезиса* (рис. 106).

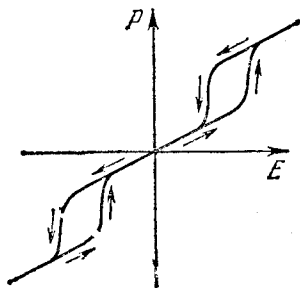


Рис. 106.