

Профессор Ермаченко В.М. и профессор Евсеев И.В.

Лекция 7.

Пироэлектричество. Свойства сегнетоэлектриков в пироэлектрической фазе. Фазовый переход в сегнетоэлектрике.

До сих пор рассматривались диэлектрики, у которых плотность дипольного момента \mathbf{P} пропорциональна напряжённости электрического поля \mathbf{E} . Рассмотрим теперь класс веществ, которые и в отсутствие внешнего электрического поля могут обладать отличной от нуля плотностью дипольного момента \mathbf{P}_0 (спонтанная поляризация):

$$P_i = P_{0i} + \kappa_{ik} E_k, \quad (7.1)$$

$$D_i = D_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k, \quad (7.2)$$

где

$$D_0 = 4\pi P_0. \quad (7.3)$$

Такие вещества называются пироэлектриками. Примером пироэлектрика может служить сульфат лития. Величина \mathbf{P}_0 зависит от свойств и термодинамического состояния пироэлектрика.

Сформулируем электростатическую задачу об определении напряжённости поля, создаваемого пироэлектрическим телом, находящимся в вакууме. Предположим, что пироэлектрик занимает замкнутую область пространства, причем спонтанная поляризация однородна:

$$\mathbf{P}_0 = \text{const}. \quad (7.4)$$

Задача сводится к нахождению напряжённости поля внутри и вне этого тела из уравнений электростатики:

$$\text{rot} \mathbf{E} = 0, \quad (7.5)$$

$$\text{div} \mathbf{D} = 0, \quad (7.6)$$

причём \mathbf{D} и \mathbf{E} связаны между собой соотношением (7.2) внутри тела и соотношением

$$\mathbf{D} = \mathbf{E} \quad (7.7)$$

вне тела. Обозначая $\mathbf{E}^{(i)}$ и $\mathbf{E}^{(e)}$ напряжённости поля внутри и вне тела, запишем граничные условия:

$$\mathbf{E}_t^{(i)}|_s = \mathbf{E}_t^{(e)}|_s, \quad (7.8)$$

$$n_i(D_{0i} + \varepsilon_{ik} E_k^{(i)})|_s = E_n^{(e)}|_s, \quad (7.9)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{E}^{(e)}(\mathbf{r}) = 0 \quad (7.10)$$

(\mathbf{n} - единичный вектор внешней нормали тела). Граничные условия отличаются от граничных условий для обычных диэлектриков наличием дополнительного слагаемого D_{0n} в (7.9). Оно соответствует поверхностным зарядам, возникающим на границе пирозлектрика вследствие спонтанной поляризации.

Покажем, что сформулированная выше задача может быть сведена к задаче о диэлектрике, находящемся в некотором внешнем однородном электрическом поле \mathbf{E} (третья постановка задачи электростатики диэлектриков). Для этого введём новые поля $\mathbf{E}_1^{(i)}$ и $\mathbf{E}_1^{(e)}$ равенствами

$$\mathbf{E}_1^{(i)} = \mathbf{E}^{(i)} + \mathbf{E}, \quad (7.11)$$

$$\mathbf{E}_1^{(e)} = \mathbf{E}^{(e)} + \mathbf{E}, \quad (7.12)$$

где \mathbf{E} постоянная величина, физический смысл которой будет ясен в дальнейшем. Выберем величину \mathbf{E} так, чтобы граничные условия имели такой же вид, как и для обычного диэлектрика. Подставляя (7.11) и (7.12) в граничные условия (7.8) - (7.10), получаем:

$$\mathbf{E}_{1t}^{(i)}|_s = \mathbf{E}_{1t}^{(e)}|_s, \quad (7.13)$$

$$n_i(D_{0i} - (\varepsilon_{ik} - \delta_{ik})E_k + \varepsilon_{ik}E_{1k}^{(i)})|_s = E_{1n}^{(e)}|_s, \quad (7.14)$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} \mathbf{E}_1^{(e)}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}. \quad (7.15)$$

Наша цель будет достигнута, если

$$n_i(D_{0i} - (\varepsilon_{ik} - \delta_{ik})E_k)|_s = 0, \quad (7.16)$$

что может быть выполнено на замкнутой поверхности лишь в том случае, когда

$$D_{0i} - (\varepsilon_{ik} - \delta_{ik})E_k = 0. \quad (7.17)$$

Соотношение (7.17) представляет собой систему уравнений для нахождения величин E_k ($k = x, y, z$). Наиболее просто можно найти величину \mathbf{E} из (7.17), направляя оси x, y, z по главным осям тензора ε_{ik} . Тогда имеем

$$E_i = D_{0i} / (\varepsilon_{ii} - 1) \quad (7.18)$$

(ε_{ii} - главные значения тензора ε_{ik} ; здесь нет суммирования по повторяющимся индексам в отличие от предыдущих соотношений).

Итак, поля $\mathbf{E}_1^{(i)}$ и $\mathbf{E}_1^{(e)}$ удовлетворяют обычным граничным условиям на поверхности тела, условию (7.15) на бесконечности и уравнениям электростатики (7.5) и (7.6) вследствие однородности величин P_0 и \mathbf{E} . Следовательно, мы действительно пришли к рассмотренной в лекции 5 задаче об обычном диэлектрике, помещённом во внешнее однородное поле \mathbf{E} . В частности, полный дипольный момент \mathbf{P} пирозлектрика равен (см. (5.24))

$$P_i = V \alpha_{ik} E_k,$$

где α_{ik} тензор поляризации обычного диэлектрика с диэлектрической проницаемостью ε_{ik} .

Подставляя вместо E_k выражение (7.18), получаем

$$P_i = V \sum_k \alpha_{ik} \frac{D_{0k}}{(\varepsilon_{kk} - 1)}.$$

Для шара, например,

$$\alpha_{ik} = \frac{3(\varepsilon_{ii} - 1)}{4\pi(\varepsilon_{ii} + 2)} \delta_{ik}, \quad (7.19)$$

и поэтому

$$P_i = V \frac{3P_{0i}}{(\varepsilon_{ii} + 2)}.$$

Отличие полного дипольного момента однородного пирозлектрика от величины VP_0 вызвано дополнительной поляризацией, обусловленной существующим внутри него электрическим полем.

Перейдем теперь к изучению свойств пирозлектрических тел. Пирозлектричество означает выстроенность элементарных дипольных моментов в теле. В газах и жидкостях такое выстраивание требует затраты энергии и, следовательно, энергетически невыгодно. Таким образом, пирозлектричество не может быть связано с выстраиванием дипольных моментов при хаотическом расположении центров инерции атомов, а является следствием определённой закономерности в расположении атомов, которая и приводит к выстраиванию дипольных моментов. Следовательно, пирозлектрическими могут быть только кристаллические тела. Более того, симметрия электрических свойств пирозлектрика означает наличие определённых свойств симметрии кристаллической решётки. Поэтому пирозлектриками могут быть не все кристаллы, а лишь те, кристаллическая решётка которых удовлетворяет определённым условиям симметрии. В частности, при всех преобразованиях симметрии должна оставаться неизменной ось, по которой направлен вектор P_0 . Этому требованию удовлетворяют, например, кристаллы, обладающие гексагональной и ромбической решётками.

В зависимости от кристаллической структуры вещество может находиться в пирозлектрической или непирозлектрической фазе. Вещества, у которых фазовый переход из пирозлектрической фазы в непирозлектрическую является фазовым переходом II рода, принято называть сегнетоэлектриками. Ось, по которой направлен вектор P_0 в пирозлектрической фазе, называется сегнетоэлектрической осью. Сегнетоэлектриками являются, например, сегнетова соль и титанат бария. В точке фазового перехода происходит скачкообразное изменение свойств симметрии кристаллической решётки. Это изменение не означает, однако, существенной перестройки решётки. Оно достигается путем малых смещений от-

дельных атомов. Поэтому плотность спонтанного дипольного момента P_0 мала вблизи точки фазового перехода. Точка фазового перехода из непироэлектрической фазы в пироэлектрическую называется точкой Кюри, а температура, при которой происходит этот переход, - температурой Кюри T_c (для титаната бария, например, $T_c = 391$ К). Предполагая, что пироэлектрическая фаза существует при $T < T_c$, перечислим известные из эксперимента свойства сегнетоэлектриков вблизи точки фазового перехода (приводимые ниже факты являются идеализацией экспериментальных результатов):

1. Плотность спонтанного дипольного момента P_0 пироэлектрической фазы зависит от температуры по закону

$$P_0 \sim \sqrt{T_c - T}, \text{ при } T < T_c \text{ и } P_0 = 0 \text{ при } T > T_c. \quad (7.20)$$

2. Компонента тензора диэлектрической восприимчивости, соответствующая направлению сегнетоэлектрической оси и обозначаемая в дальнейшем κ , в точке перехода имеет особенность:

$$\kappa \sim 1/|T - T_c|. \quad (7.21)$$

Наличие спонтанной поляризации приводит, вообще говоря, к появлению электрического поля, напряжённость которого может быть найдена из решения сформулированной выше задачи. Возникновение поля усложняет картину фазового перехода. Наиболее простая ситуация наблюдается в том случае, когда напряжённость $E = 0$ при $P_0 \neq 0$, что возможно в достаточно длинном однородном цилиндре, сегнетоэлектрическая ось которого параллельна образующей цилиндра (цилиндр в отличие от тел другой формы находится либо весь в пироэлектрической фазе, либо в обычной).

Для объяснения фазового перехода в сегнетоэлектрике воспользуемся теорией фазовых переходов II рода, развитой Л.Д. Ландау.

Рассмотрим совокупность термодинамически неравновесных состояний тела. Они отличаются друг от друга значением какого-либо внутреннего параметра при фиксированных внешних параметрах. В отличие от равновесных состояний внутренние параметры в данном случае являются независимыми переменными. Термодинамически равновесному состоянию соответствует минимум свободной энергии, рассматриваемой как функция внутреннего параметра при фиксированных внешних. При этом изменение характеристик этого минимума при каком-то значении температуры или других внешних параметров отвечает фазовому переходу. В данном случае в качестве внешнего параметра выберем напряжённость внешнего поля E , а в качестве внутреннего – плотность дипольного момента P .

Задача состоит в определении свободной энергии тела для неравновесных состояний с различными значениями P при фиксированном значении E . Будем считать векторы E и P направленными по сегнетоэлектрической оси. Нас интересует область температур вблизи точки фазового перехода, где плотность дипольного момента P мала. Поэтому свободную энергию тела $\hat{F}(T, V, P, E)$ разложим в ряд по степеням P . Разложение будет идти по чётным степеням P , так как оба направления сегнетоэлектрической оси при отсутствии поля E равноправны:

$$\hat{F}(T, V, P, E) = F_0(T, V) + VaP^2/2 - VPE, \quad (7.22)$$

где V – объём тела. Первое слагаемое в (7.22) представляет собой свободную энергию тела в непироэлектрической фазе при $E = 0$, второе - характеризует добавку, связанную с поляризацией диэлектрика, третье - добавку, возникающую при помещении тела во внешнее поле E . Напомним, что величины P и E в (7.22) являются независимыми. Практически такое состояние можно получить следующим образом. Поместим тело в конденсатор с заданной разностью потенциалов. Выбором геометрии тела и конденсатора картину можно сделать однородной. В результате в теле установится поляризация P , соответствующая напряжённости поля E_0 . Затем быстро (за времена значительно меньшие, чем время релаксации дипольного момента) изменим напряжённость поля от E_0 до E . В результате получится неравновесное состояние, в котором P и E не связаны друг с другом. В состоянии термодинамического равновесия связь между P и E определяется из условия минимума свободной энергии (7.22):

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = V(aP - E) = 0. \quad (7.23)$$

Отсюда получаем

$$P = E/a.$$

С другой стороны, в состоянии термодинамического равновесия при выбранной геометрии тела

$$P = \kappa E,$$

следовательно,

$$a = 1/\kappa. \quad (7.24)$$

Однако, как следует из (7.21), вблизи точки фазового перехода $\kappa \rightarrow \infty$ и, следовательно, $a \rightarrow 0$. Поэтому в разложении (7.22) нужно учесть следующие члены ряда:

$$\hat{F}(T, V, P, E) = F_0(T, V) + VaP^2/2 + VbP^4/4 - VPE. \quad (7.25)$$

Относительно коэффициента b можно утверждать, что он положителен:

$$b > 0, \quad (7.26)$$

в противном случае свободная энергия, рассматриваемая как функция плотности дипольного момента, не имела бы минимума ни при каком конечном значении P .

Рассмотрим сначала условие термодинамического равновесия в отсутствие внешнего поля, т.е. при $E = 0$:

$$\frac{\partial \hat{F}}{\partial P} = VP(a + bP^2) = 0. \quad (7.27)$$

Если $a > 0$, то из (7.27) следует, что термодинамически равновесное значение плотности дипольного момента при отсутствии внешнего поля равно нулю:

$$P_0 = 0. \quad (7.28)$$

Следовательно, в непироэлектрической фазе $a > 0$. Если же $a < 0$, то значение $P = 0$ не определяет минимум функции (7.25) при $E = 0$, в чём нетрудно убедиться, определяя знак второй производной. В этом случае минимум достигается при

$$P_0 = \sqrt{-\frac{a}{b}}. \quad (7.29)$$

Отсюда следует, что отрицательные значения a соответствуют пироэлектрической фазе. В точке фазового перехода $a = 0$. Поэтому в окрестности T_c величину a можно разложить в ряд по степеням $(T - T_c)$:

$$a = \alpha(T - T_c), \quad (7.30)$$

где величина $\alpha > 0$ и не зависит от температуры. Тогда из (7.29) получим

$$P_0 = \sqrt{\alpha(T_c - T)/b}, \quad T < T_c. \quad (7.31)$$

Формулы (7.31) и (7.28) объясняют экспериментально наблюдаемое изменение спонтанного дипольного момента при изменении температуры.

Объясним теперь второй экспериментальный факт – зависимость (7.21) величины κ от температуры. При выбранной геометрии тела, когда κ совпадает с соответствующей компонентой тензора поляризуемости α_{ik} , её можно определить как производную термодинамически равновесного значения P по E :

$$\kappa = \left. \frac{\partial P}{\partial E} \right|_{E=0}. \quad (7.32)$$

Взяв значение производной при $E = 0$, мы выделяем линейную восприимчивость. Для определения зависимости термодинамически равновесного значения P от E вычисляем производную от выражения (7.25) по P и приравниваем её нулю. В результате получим следующее уравнение, определяющее зависимость термодинамически равновесного значения P от E :

$$bP^3 + aP - E = 0. \quad (7.33)$$

Дифференцируя (7.33) по E , находим

$$\frac{\partial P}{\partial E} = 1/(a + 3bP^2). \quad (7.34)$$

Для получения величины κ в (7.34) вместо P нужно подставить его термодинамически равновесное значение при $E = 0$, т.е. (7.28) при $T > T_c$ и (7.31) при $T < T_c$. В результате имеем

$$\kappa = 1/[\alpha(T - T_c)], \quad T > T_c,$$

$$\kappa = 1/[2\alpha(T_c - T)], \quad T < T_c.$$

Таким образом, изложенная здесь феноменологическая теория позволяет объяснить наблюдаемые на опыте зависимости величин P и κ от температуры в окрестности точки фазового перехода.

Для фазового перехода в сегнетоэлектрике, так же как и для других фазовых переходов II рода, характерно отсутствие перегретых и переохлаждённых состояний. В этом заключается одно из существенных отличий фазовых переходов II рода от фазовых переходов I рода. Причину этого отличия нетрудно проследить, рассматривая кривую свободной энергии как функцию внутреннего параметра λ системы. В случае фазовых переходов I рода эта кривая имеет вид, изображенный на рис. 3.

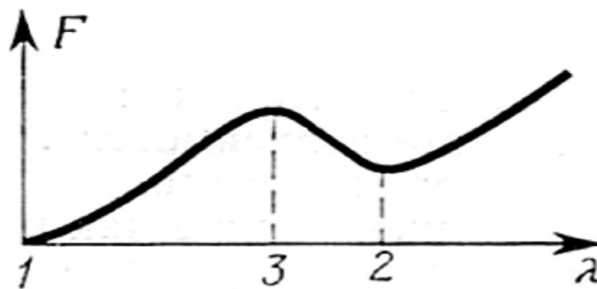


Рис. 3. Зависимость свободной энергии F от внутреннего параметра λ при фазовых переходах I рода.

Она имеет два минимума. Состояния вещества, отвечающие каждому из этих двух минимумов, локально устойчивы и равновесны. Этим состояниям соответствуют две фазы вещества. С термодинамической точки зрения эти фазы неравноценны: фаза, отвечающая первому минимуму, имеет меньшую свободную энергию, чем вторая. Поэтому термодинамически устойчивой является первая фаза. Что касается второй фазы, то, хотя она и энергетически менее выгодна, из-за локальной устойчивости она может существовать достаточно долго. Время её существования определяется временем ожидания тепловой флуктуации, необходимой для преодоления барьера 3. Вследствие макроскопического характера барьера это время имеет макроскопический порядок величины. Поэтому, вторая фаза

является метастабильной, а вещество в этом состоянии - перегретым или переохлаждённым. При изменении температуры взаимное расположение минимумов на кривой меняется. Температура, при которой энергии в минимумах совпадают, отвечает температуре фазового перехода. При дальнейшем изменении температуры второму минимуму будет соответствовать меньшая энергия.

Обратимся теперь к фазовым переходам II рода. В этом случае кривая свободной энергии как функция внутреннего параметра λ имеет только один минимум при любой температуре. Это значит, что при любой температуре имеется только одно локально устойчивое состояние, которое и является термодинамически равновесным. Поэтому не возникает вопроса о перегретых и переохлаждённых состояниях.

В действительности в сегнетоэлектрике возможно существование метастабильного состояния в несколько ином смысле. Рассматриваемая величина P_0 есть проекция вектора плотности спонтанного дипольного момента на сегнетоэлектрическую ось (другие проекции этого вектора равны нулю). Она может иметь два знака, поэтому функцию $\hat{F}(T, V, PE)$ нужно рассматривать как в области положительных, так и в области отрицательных значений P . В пирозлектрической фазе при $E = 0$ эта функция показана на рис. 4.

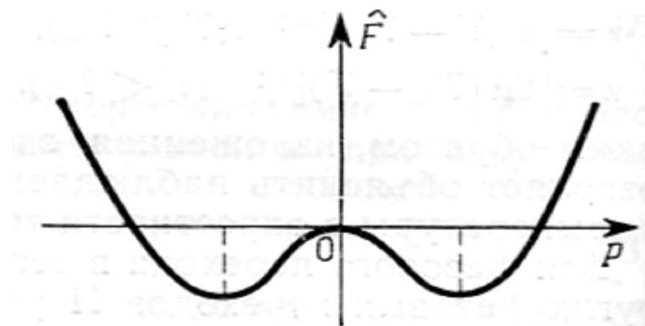


Рис. 4. Зависимость свободной энергии сегнетоэлектрика при $E = 0$ от P .

Она имеет два минимума, которым отвечают равные по модулю и противоположные по знаку значения P_0 :

$$P_0 = \pm \sqrt{\alpha(T_c - T)/b}.$$

Так как обоим минимумам соответствует одна и та же энергия, то они в одинаковой степени равновесны. Отсюда вытекает возможность образования доменов - отдельных макроскопических областей, отличающихся друг от друга направлением вектора плотности спонтанного дипольного момента. Вопрос о форме и размерах доменов является очень сложным и требует рассмотрения полного термодинамического потенциала сегнетоэлектрика. Если $E \neq 0$, то поле выделяет одно из этих направлений. Минимум с P направлен-

ным по линиям напряжённости поля, становится более глубоким, и, следовательно, такое состояние является энергетически более выгодным. Состояние с \mathbf{P} , направленным против линий напряжённости поля, становится невыгодным. Однако переход из этого состояния в другое, энергетически более выгодное, затруднён наличием барьера. Поэтому такое состояние является метастабильным.

Необходимость существования доменов вытекает из рассмотрения фазового перехода в сегнетоэлектрическом шаре. В случае шара тензор поляризуемости α_{ik} определяется выражением (7.19). Поэтому для коэффициента a в формуле (7.25) получим следующее выражение: $a = (3 + 4\pi k)/(3k)$. Отсюда видно, что при $k \rightarrow \infty$ коэффициент a не стремится к нулю, а остается положительным. Поэтому в точке Кюри он не меняет знак, и возникновение пироэлектрической фазы термодинамически невыгодно. Отсюда можно было бы сделать вывод об отсутствии фазового перехода в шаре. Однако такой вывод неправильный. Дело в том, что мы исследовали возможность возникновения однородной спонтанной поляризации и убедились, что такое состояние невыгодно. Физическая причина этого состоит в том, что при однородной поляризации в пространстве возникает электрическое поле, энергия которого превышает выигрыш внутренней энергии, получающийся при переходе в пироэлектрическое состояние. Выделим теперь в шаре цилиндр с образующей, параллельной сегнетоэлектрической оси. При возникновении в объёме этого цилиндра спонтанной поляризации электрическое поле практически не создается. Поэтому диэлектрические свойства оставшейся части шара несущественны, и такой цилиндр будет вести себя так же, как и цилиндр, находящийся в вакууме, т.е. переходить в пироэлектрическую фазу. Это означает, что при $T < T_c$ шар, во всяком случае, не может оставаться обычным диэлектриком. Наиболее выгодным ниже точки Кюри будет состояние, в котором шар разбит на совокупность областей, имеющих форму цилиндров с образующими, параллельными сегнетоэлектрической оси. Направления спонтанного дипольного момента в соседних областях (доменах) взаимно противоположны. В этом случае напряжённость электрического поля шара значительно меньше, чем в случае однородной поляризации, а выигрыш во внутренней энергии остается практически тем же.

В заключение заметим, что изложенная здесь теория фазовых переходов II рода имеет приближённый характер и неприменима в некоторой узкой области вблизи температуры Кюри, где становятся существенными флуктуации термодинамических величин.