

Г. А. СМОЛЕНСКИЙ и Р. Е. ПАСЫНКОВ

К ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

(Представлено академиком И. В. Гребенщиковым 16 V 1951)

Термодинамический потенциал Φ сегнетоэлектрика со структурой типа перовскита вблизи точки Кюри, как известно (1, 2), может быть представлен в следующем виде:

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

где P_i — составляющие вектора поляризации; ϵ_i — составляющие вектора напряженности электрического поля; u_{ij} — компоненты тензора деформаций; c_{ij} — упругие константы; q_{ij} — константы; α , β_1 и β_2 — коэффициенты, зависящие от температуры и давления.

Пользуясь условиями $\partial(\Phi + \mathbf{E} \cdot \mathbf{P}) / \partial P_i = E_i$ и $\partial\Phi / \partial u_{ij} = -\sigma_{ij}$, где σ_{ij} — компоненты тензора напряжений, получаем систему уравнений (2), с помощью которой исследуем затем все интересующие нас случаи состояния кристалла. Как обычно, рассуждения ведутся относительно однодоменного монокристалла.

Рассмотрим прежде всего случай, когда все $E_i = 0$ и $\sigma_{ij} = 0$. После решения системы (2) при $T < \theta$ (для тетрагональной структуры):

$$P_{x0} = P_{y0} = 0; \quad P_{z0}^2 = -\frac{\alpha}{\beta_1 - \vartheta}; \quad (3)$$

$$u_{xx0} = u_{yy0} = \vartheta_{xx} P_{z0}^2; \quad u_{zz0} = \vartheta_{zz} P_{z0}^2, \quad (4)$$

$$\vartheta_{xx} = \vartheta_{yy} = \frac{q_{11} c_{12} - q_{12} c_{11}}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}; \quad \vartheta_{zz} = \frac{2q_{12} c_{12} - q_{11}(c_{11} + c_{12})}{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})}; \quad (5)$$

$$\vartheta = -(q_{11} \vartheta_{zz} + 2q_{12} \vartheta_{xx}), \quad (6)$$

причем из условия устойчивости деформированного состояния кристалла следует, что $\vartheta \geq 0$.

Легко показать, что скачок теплоемкости в точке Кюри равен

$$\Delta c_\theta = \theta \frac{(\alpha'_\theta)^2}{\beta_1 - \vartheta}. \quad (7)$$

Таким образом, в результате деформации кристалла ниже точки Кюри (электрострикции) происходит увеличение скачка теплоемкости и скорости роста спонтанной поляризации с уменьшением температуры.

Теперь рассмотрим случай, когда $E_z \neq 0$ и все $\sigma_{ij} = 0$. Поляризация P при этом будет складываться из спонтанной P_0 и индуцированной P_u поляризаций. Пусть приложено достаточно слабое электрическое поле вдоль сегнетоэлектрической оси ($E_z \neq 0$, $E_x = E_y = 0$). Тогда при $T > \theta$

$$\epsilon_z = \frac{2\pi}{\alpha} = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (T - \theta)}; \quad (8)$$

$$u_{xxu} = u_{yuu} = \frac{\vartheta_{xx} \epsilon_z^2}{16\pi^2} E_z^2, \quad u_{zzu} = \frac{\vartheta_{zz} \epsilon_z^2}{16\pi^2} E_z^2, \quad (9)$$

где u_{iju} — деформации, возникшие в результате наложения поля E_i .

В сегнетоэлектрической области ($T < \theta$)

$$\epsilon_z = \frac{\pi}{\alpha'_0 (\theta - T)}; \quad (10)$$

$$u_{xxu} = u_{yuu} = d_{31} E_z, \quad u_{zzu} = d_{33} E_z, \quad (11)$$

где пьезомодули

$$d_{31} = \frac{\vartheta_{xx} V \epsilon_z}{2V \pi (\beta_1 - \vartheta)}, \quad d_{33} = \frac{\vartheta_{zz} V \epsilon_z}{2V \pi (\beta_1 - \vartheta)}. \quad (12)$$

Формулы (10) и (11) получены в предположении, что $P_{z0} \gg P_{zu}$.

Когда внешнее поле направлено перпендикулярно сегнетоэлектрической оси, например вдоль оси x , то при $T > \theta$

$$\epsilon_x \cong \frac{2\pi}{\alpha} = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (T - \theta)}, \quad (13)$$

$$u_{xxu} = \frac{\vartheta_{zz} \epsilon_x^2}{16\pi^2} E_x^2, \quad u_{yuu} = u_{zzu} = \frac{\vartheta_{xx} \epsilon_x^2}{16\pi^2} E_x^2, \quad (14)$$

при $T < \theta$

$$\epsilon_x = \frac{2\pi}{\alpha'_0 (\theta - T)} \frac{\beta_1 - \vartheta}{\beta_2 - \beta_1 + (q_{11} - q_{12}) (\vartheta_{xx} - \vartheta_{zz}) + q_{44} \vartheta_{xz}/2}, \quad (15)$$

$$u_{xxu} = \frac{\epsilon_x^2}{16\pi^2} \left[\vartheta_{zz} - \vartheta_{xx} \frac{\beta_2 + q_{12} \vartheta_{zz} + (q_{11} + q_{12}) \vartheta_{xx} + q_{44} \vartheta_{xz}/2}{\beta_1 - \vartheta} \right] E_x^2, \quad (16)$$

$$u_{yuu} = -\frac{\epsilon_x^2}{16\pi^2} \vartheta_{xx} \frac{\beta_2 - \beta_1 + (q_{11} - q_{12}) (\vartheta_{xx} - \vartheta_{zz}) + q_{44} \vartheta_{xz}/2}{\beta_1 - \vartheta} E_x^2$$

$$u_{zzu} = \frac{\epsilon_x^2}{16\pi^2} \left[\vartheta_{xx} - \vartheta_{zz} \frac{\beta_2 + q_{12} \vartheta_{zz} + (q_{11} + q_{12}) \vartheta_{xx} + q_{44} \vartheta_{xz}/2}{\beta_1 - \vartheta} \right] E_x^2, \quad u_{xzu} = d_{15} E_x,$$

где пьезомодуль сдвига

$$d_{15} = \frac{\vartheta_{xz} \epsilon_x}{4V \pi (\beta_1 - \vartheta) \epsilon_z}, \quad \vartheta_{xz} = -\frac{q_{44}}{c_{44}}. \quad (17)$$

В отсутствие внешнего поля знаки коэффициентов продольной (λ_{zz}) поперечной (λ_{xx} , λ_{yy}) и объемной (λ_v) электрострикции сегнетоэлектрика определяются знаками величин ϑ_{zz} , ϑ_{xx} , ϑ_{yy} и $\vartheta_{xx} + \vartheta_{yy} - \vartheta_{zz}$, соответственно. Согласно опытным данным, BaTiO₃ и PbTiO₃ имеют положительную объемную электрострикцию ($2\vartheta_{xx} + \vartheta_{zz} > 0$), кроме того, $\vartheta_{zz} > 0$ и $\vartheta_{xx} = \vartheta_{yy} < 0$. У PbZrO₃ наблюдается отрицательная объемная электрострикция ($2\vartheta_{xx} + \vartheta_{zz} < 0$) и, согласно рентгеноструктурным данным, $\vartheta_{zz} < 0$, а $\vartheta_{xx} = \vartheta_{yy} > 0$. Из (11), (12), (14) и (16) видно, что при

наложении поля деформации и, следовательно, пьезомодули у PbZrO_3 имеют обратные знаки по сравнению с BaTiO_3 . Этот вывод не может быть распространен на деформацию сдвига, характер которой ввиду отсутствия данных остается не выясненным.

Как следует из (15), наклон прямой $\frac{1}{\epsilon_x}(T)$ уменьшается с уменьшением ϑ , достигая минимума при $\vartheta = \lambda_v = 0$. Следует отметить, что при этом $\vartheta_{xx} = \vartheta_{zz} = d_{13} = d_{33} = 0$, что имеет смысл, если $q_{11} = q_{12} = 0$ (см. (4, 5)). Можно показать, что у PbZrO_3 $q_{11} > 0$ и $q_{12} < 0$.

До сих пор предполагалось, что образец может свободно деформироваться ($\sigma_j = 0$). Теперь перейдем к статическому пьезоэффекту. Пусть приложено однородное гидростатическое давление $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_{zz} = \Pi$ и $E_i = 0$. Тогда из (2) получаем

$$P'_z = \frac{\alpha + \Pi(\vartheta_{zz} + 2\vartheta_{xx})}{\beta_1 - \vartheta}, \quad (18)$$

где P'_z — поляризация при увеличении давления на величину Π .

Точка Кюри θ' при этом давлении будет

$$\theta' = \theta - \frac{\vartheta_{zz} + 2\vartheta_{xx}}{\alpha_0} \Pi. \quad (19)$$

Таким образом, при гидростатическом давлении точка Кюри сегнетоэлектрика сдвигается в область низких температур при $\lambda_v > 0$ (BaTiO_3 , PbTiO_3) и в область высоких температур при $\lambda_v < 0$ (PbZrO_3). Точка Кюри сегнетоэлектрика с нулевой объемной электрострикцией в принятом приближении не зависит от давления. Из (18) следует, что поляризация сегнетоэлектрика при данной температуре с увеличением давления уменьшается при $\lambda_v > 0$, увеличивается при $\lambda_v < 0$ и остается неизменной при $\lambda_v = 0$.

Перейдем теперь к рассмотрению молекулярных теорий, претендующих на объяснение сегнетоэлектрических свойств BaTiO_3 (2-4). В одной из них ³⁾ предполагается, что ион Ti^{4+} образует ковалентные связи с ионами O^{2-} и имеет в пределах элементарной ячейки 6 локальных минимумов потенциальной энергии. Часть спонтанной поляризации P_{0d} , обусловленной смещением ионов Ti^{4+} , определяется из

$$P_{0d} = \frac{N\mu \operatorname{sh}(4\pi C'_4 \mu P_{0d} / C_3 kT)}{2 + \operatorname{ch}(4C'_4 \mu P_{0d} / C_3 kT)}, \quad (20)$$

где N — число ионов Ti^{4+} в 1 см^3 ; μ — электрический момент элементарной ячейки; C_3 и $C'_4 = -C_4$ — коэффициенты, вычисленные для BaTiO_3 Слейтером (4) и являющиеся функциями поляризуемости структурных элементов решетки и ее параметров. (20) несколько отличается от аналогичного уравнения, полученного Мезоном и Маттиасом, которые, как выяснилось, допустили ряд существенных неточностей. При исследовании (20) вблизи точки Кюри оказалось, что

$$P_{0d}^2 \sim (\theta - T)^{1/2}, \quad \Delta c_\theta \sim \theta^{1/2}(\theta - T)^{-1/2}. \quad (21)$$

Таким образом, теория Мезона и Маттиаса приводит к тому, что точка перехода BaTiO_3 является близкой к критической точке Кюри. Этот вывод находится в противоречии с опытными данными. Кроме того, применяемая авторами математическая обработка предложенной ими модели является законной только в том предельном случае, когда $u_0 \gg F\mu$, где u_0 — высота потенциального барьера между локальными минимумами и F — внутреннее поле. В действительности $u_0 \approx F\mu$, и, следовательно, приближение, сделанное Мезоном и Маттиасом, грубо.

Девоншир и Слейтер^(2,4) полагают, что ион титана находится в широкой потенциальной яме. В связи с этим возникает необходимость учета ангармоничности колебаний, что позволило авторам объяснить образование спонтанной поляризации. Используя расчеты, выполненные Слейтером, получаем выражение для точки Кюри:

$$\theta = \frac{a}{k(3b_1 + 2b_2)} \left(\frac{2\pi C'_4}{C_3} Ne^2 - a \right), \quad (22)$$

где e — эффективный заряд иона; k — постоянная Больцмана; a — постоянная, характеризующая гармонические силы; b_1 и b_2 — постоянные ангармонических сил⁽⁴⁾. Из (22) следует, что θ будет тем выше, чем больше отношение $\frac{a}{3b_1 + 2b_2}$, т. е. чем сильнее размыта потенциальная яма и чем больше силы, смещающие ион Ti^{4+} из центра ячейки ($\sim \frac{2\pi C'_4}{C_3} Ne^2$), превышают возвращающую силу, возникающую при этом смещении. Таким образом, θ определяется размерами центрального иона и октаэдра и фактором $\frac{C'_4}{C_3} Ne^2$, характеризующим внутреннее поле. Из табл. 1, где приводятся эти данные для трех соединений перовскитовой структуры, видно, что формула (22) не в состоянии объяснить того обстоятельства, что $\theta_{PbTiO_3} > \theta_{BaTiO_3}$ и $\theta_{PbZrO_3} > \theta_{BaTiO_3}$ *

Таблица 1

Формула соединения	Радиус центрального иона в Å	Постоянная решетки при $T=0$, θ , в Å	$\frac{C'_4}{C_3} N \cdot 10^{-22}$	Точка Кюри в °K (экспериментальное значение)
BaTiO ₃	0,64	4,001	8,42	393 ⁽⁵⁾
PbTiO ₃	0,64	3,955	3,84	773 ⁽⁶⁾
PbZrO ₃	0,77	~4,1	4,95	500 ⁽⁶⁾

Повидимому, модель Девоншира — Слейтера не может быть применима ко всему ряду кристаллов, обладающих решеткой типа перовскита. Возможно, что для некоторых веществ более близка к действительности, вследствие возрастания роли сил неэлектростатического происхождения, модель Мезона — Маттиаса. Эти соображения косвенно подтверждаются обнаружением значительных скачков теплоемкости и коэффициента расширения у PbZrO₃ и PbTiO₃, которые свидетельствуют о том, что точки Кюри у этих кристаллов по характеру перехода более близки к критической точке Кюри, чем в случае BaTiO₃.

В заключение отметим, что у ряда кристаллов, как, например, CaTiO₃, TiO₂, BaZrO₃, BaSnO₃, повышенное значение диэлектрической проницаемости и ее отрицательный температурный коэффициент могут быть объяснены, по всей вероятности, только при учете ангармонических колебаний.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
11 IV 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Л. Гинзбург, УФН, **38**, 4, 490 (1949). ² A. F. Devonshire, Phil. Mag., **40**, 7, 1040 (1949). ³ W. P. Mason and B. T. Matthias, Phys. Rev., **74**, 1662 (1948). ⁴ J. C. Slater, ibid., **78**, 748 (1950). ⁵ В. М. Вул, Электричество, **3**, 12 (1946). ⁶ Г. А. Смоленский и Н. В. Кожевникова, ДАН, **76**, № 4, 519 (1951).

* В данном случае рассматривается изменение свойств сегнетоэлектрических кристаллов при замене одних катионов другими. Большой интерес может представить анализ влияния аниона, что в известной мере можно осуществить в ряду твердых растворов BaO·TiO₂ — KF·TiO₂ или BaO·TiO₂ — RbF·TiO₂.