

**FERROELECTRICITY IN
CRYSTALS AND LIQUID
CRYSTALS: NATURE
OF THE PHENOMENON,
PHASE TRANSITIONS,
NONTRADITIONAL
STATES OF MATERIALS**

B. A. STRUKOV

This article is a short review of the current status of research in the field of ferroelectric material science. A short historical review is given. The simplified model allowing to understand the physical phenomena underlying the ferroelectric state of matter is described.

Статья посвящена обзору современного состояния исследований в области физики сегнетоэлектрического материаловедения. Дан краткий исторический очерк развития проблемы, рассмотрена простая модель, позволяющая понять физические причины возникновения сегнетоэлектрического состояния в веществе.

© Струков Б.А., 1996

**СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО
В КРИСТАЛЛАХ И ЖИДКИХ
КРИСТАЛЛАХ: ПРИРОДА
ЯВЛЕНИЯ, ФАЗОВЫЕ
ПЕРЕХОДЫ, НЕТРАДИЦИОННЫЕ
СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА**

Б. А. СТРУКОВ

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Хорошо известно, что в веществе, помещенном в электрическое поле, происходят изменения, связанные с кулоновским взаимодействием положительно и отрицательно заряженных частиц с этим полем. Итогом этого взаимодействия является электрическая поляризация вещества — возникновение электрического дипольного момента, пропорционального электрическому полю (в диэлектриках), либо устранение поля внутри вещества за счет перемещения к поверхностям образца свободных электрических зарядов (полупроводники, проводники, ионные проводники).

Механизм электрической поляризации диэлектриков определяется разделением “центров тяжести” положительных и отрицательных зарядов, связанных между собой силами, имеющими различную природу и допускающими лишь их перемещение на конечные расстояния Δr_i . Для кристалла, имеющего в элементарной ячейке i различных атомов, возникающий дипольный момент

$$p = \sum q_i \Delta r_i$$

вызывает появление электрической поляризации $P = p/v_y$, где v_y — объем элементарной ячейки, Δr_i — смещение i -го иона. Возникновение электрической поляризации приводит к появлению связанного электрического заряда на поверхностях кристалла, ослабляющего электрическое поле внутри диэлектрика; при этом способность вещества к поляризации характеризуется диэлектрической восприимчивостью $\chi = P/E$, а ослабление электрического поля — его электрической проницаемостью $\epsilon = E_0/E$ (E_0 — напряженность электрического поля в отсутствие диэлектрика, E — напряженность электрического поля в диэлектрике, “ослабленного” поверхностными зарядами); обе величины связаны соотношением $\epsilon = 1 + 4\pi\chi$ и являются важнейшими характеристиками диэлектрических материалов,

обычно слабо зависящими от давления и температуры. Установление этих зависимостей, а также самих абсолютных значений χ и ϵ для веществ различного состава и строения — одна из важнейших проблем физики диэлектриков. В настоящее время имеется понимание на качественном уровне причин необычайно широкого диапазона значений ϵ (от нескольких единиц до 10^3) для различных классов диэлектрических веществ — газов, жидкостей, кристаллов.

Несовпадение центров тяжести положительных и отрицательных зарядов в элементарной ячейке кристалла в отсутствие внешнего электрического поля эквивалентно существованию в кристалле спонтанной (самопроизвольной) электрической поляризации, наличие которой может быть идентифицировано измерением связанных зарядов, возникающих на поверхности кристалла при изменении его температуры и обусловленных температурным изменением спонтанной поляризации. Такие кристаллы называют пьезоэлектрическими, а появление зарядов при нагревании или охлаждении кристалла — пьезоэлектрическим эффектом.

Среди пьезоэлектрических кристаллов выделяется особая группа кристаллов, в которых направление спонтанной поляризации может быть изменено внешним электрическим полем. Впервые это явление наблюдалось в 1920 году американским ученым Джозефом Валашеком на кристаллах сегнетовой соли $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 1). В русскоязычной литературе совокупность явлений, связанных с наличием в кристалле спонтанной поляризации, направление которой может быть изменено внешним электрическим полем и рядом сопутствующих свойств (наличием фазового перехода, разбиением кристалла на области с различным направлением спонтанной поляризации — домены и т.д.), называют сегнетоэлектрическим эффектом, а материалы, в которых этот эффект имеет место, — сегнетоэлектриками. Отметим, что ввиду явной формальной аналогии магнитных свойств ферромагнетиков с

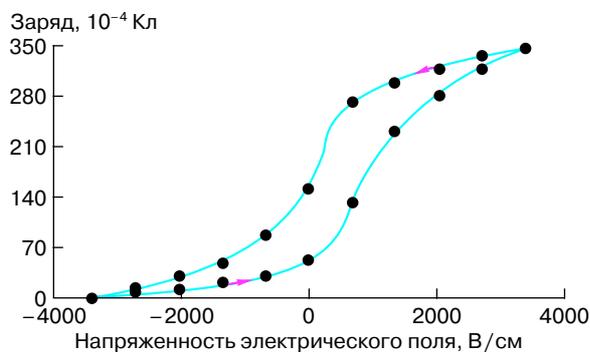


Рис. 1. Зависимость заряда от электрического поля на кристалле сегнетовой соли, полученная Дж. Валашеком в 1920 году.

электрическими свойствами сегнетоэлектриков в англоязычной литературе последние называют ферроэлектриками. Интересно, что в течение 15 последующих после открытия Валашека лет обнаруженное явление рассматривалось как эффект изолированный и свойственный только одному кристаллу — сегнетовой соли. Только в 1935 — 1938 годах новые сегнетоэлектрические кристаллы были открыты в Швейцарии. Это кристаллы группы AH_2BO_4 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$; $B = \text{P}, \text{As}$). Спустя еще 10 лет Б.М. Вул и И.М. Гольдман в Физическом институте АН СССР обнаружили сегнетоэлектрический эффект в кристаллах титаната бария BaTiO_3 , имеющих простую структуру типа перовскита. Это дало мощный толчок развитию экспериментальных, теоретических, поисковых работ в области физики сегнетоэлектриков: в последующие три десятилетия было обнаружено большое число сегнетоэлектрических кристаллов различных структурных типов и химического состава. Сегнетоэлектричество оказалось весьма распространенным в природе явлением; к настоящему времени представителей сегнетоэлектрических кристаллов можно обнаружить среди фосфатов и арсенатов, нитратов и солей глицина и бетаина, пропионатов и нитритов, двойных и сложных окислов, других соединений, содержащих почти все элементы таблицы Менделеева — всего более 200. Замечательной особенностью почти всех сегнетоэлектриков оказалось наличие структурных фазовых превращений: каждое сегнетоэлектрическое вещество обладает своими особыми свойствами лишь в определенном интервале температур и давлений. Своеобразным паспортом всякого сегнетоэлектрика (как, впрочем, и любого другого соединения) является его фазовая диаграмма, указывающая, при каких значениях указанных параметров реализуется сегнетоэлектрическая фаза. Ниже мы кратко остановимся на некоторых особенностях фазовых диаграмм сегнетоэлектриков. Здесь же отметим, что физика сегнетоэлектриков в настоящее время привлекает внимание исследователей не только в связи с многообразием потенциальных практических применений явления, но также и с принципиальным характером задач, которые приходится решать теоретикам и экспериментаторам для построения последовательной теории связи между строением и химическим составом кристалла и его свойствами, выяснения условий, способствующих возникновению в веществе спонтанно поляризованного состояния и фазовых превращений.

О ПРИРОДЕ СПОНТАННОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Важнейшая задача сегнетоэлектрического материаловедения — “строить” сегнетоэлектрики с заданными свойствами из атомов Периодической системы Менделеева, руководствуясь пониманием микроскопических молекулярных механизмов возникновения спонтанной поляризации. По существу,

проблема состоит в следующем: почему в диэлектрическом кристалле, состоящем из ионов с различными по знаку электрическими зарядами, при охлаждении от высоких (близких к температуре плавления) температур при некоторой температуре может произойти самопроизвольная (без приложения внешнего электрического поля) “подвижка” катионов и анионов, приводящая к спонтанной электрической поляризации кристалла? Каким образом фазовые диаграммы кристаллов связаны с их составом и структурой? Почему температура фазового перехода и величина спонтанной поляризации в различных сегнетоэлектриках могут изменяться в необычайно широких пределах – на несколько порядков?

Для простоты мы рассмотрим модель простейшего двухатомного ионного кристалла. Если мы хотим выяснить величину смещений ионов во внешнем поле, необходимо учесть все силы взаимодействия частиц в кристалле; очевидно, что прежде всего это кулоновские силы, действующие между заряженными ионами, которых обычно недостаточно, поскольку хорошо известно, что любая система, в которой частицы взаимодействуют только через кулоновское электростатическое поле, не является устойчивой. Дополнительные силы, которые необходимо учесть в данном случае, – это силы отталкивания, которые становятся существенными, когда ионы начинают “соприкасаться”. Природа этих сил достаточно сложна и может быть выяснена в рамках квантовой механики; однако приближенный расчет дает следующий простой результат: если, например, положительный ион смещается относительно отрицательного на вектор \mathbf{u} , то энергия системы (в расчете на один ион) получает приращение

$$W_1 = \frac{K_1}{2}u^2 + \frac{K_2}{4}u^4 > 0.$$

Здесь K_1 и K_2 – коэффициенты упругости, микроскопический смысл которых может быть определен, как отмечалось, точным квантовомеханическим расчетом. С другой стороны, если произошло относительное смещение ионов во всех элементарных ячейках кристалла, возникает дополнительная энергия, имеющая отрицательный знак и обусловленная электростатическим взаимодействием заряженных частиц, смещенных из симметричных положений. Как было показано Лорентцом, в этом случае на каждый смещенный ион действует электрическое поле напряженностью $\mathbf{E}_{\text{Лор}} = -\beta\mathbf{P}$ (β – коэффициент, называемый фактором Лорентца, \mathbf{P} – вектор поляризации). Тогда электростатическая часть энергии, приходящаяся на один ион, будет иметь вид

$$W_2 = -\frac{1}{2N}\mathbf{E}_{\text{Лор}} \cdot \mathbf{P} = -\frac{1}{2N}\beta P^2 = -\frac{1}{2}\beta Nq^2 u^2,$$

где N – число положительных ионов в единице объема кристалла. Суммарное изменение энергии, приходящееся на один ион кристалла, учитывающее электростатический и квантовомеханический вклады, имеет вид

$$W_{\Sigma} = W_1 + W_2 = \frac{1}{2}(K_1 - \beta Nq^2)u^2 + \frac{K_2}{4}u^4.$$

На рисунке 2 представлена зависимость $W_{\Sigma}(u)$ для двух вариантов соотношений между константами кристалла. Мы видим, что если $K_1 > \beta Nq^2$, то эта зависимость имеет единственный минимум при $u = 0$, и это соответствует центральному положению катионов. С другой стороны, при $K_1 < \beta Nq^2$ центральное положение подрешетки катионов становится энергетически невыгодным, и при $T = 0$ кристалл заведомо окажется в несимметричном (то есть спонтанно поляризованном) состоянии даже в отсутствие внешнего поля. Это означает, что кулоновское взаимодействие ионов может быть причиной самопроизвольных смещений ионов и возникновения спонтанной поляризации. Очевидно, что при $T \neq 0$ равновесная конфигурация системы определяется минимальностью не энергии, а свободной энергии кристалла $F = W - TS$, где S – энтропия. Расчет показывает, что зависимость свободной энергии от смещений катионов имеет такой же вид, как представленный на рисунке 2, а при повышении температуры кривая типа 1 плавно переходит в кривую типа 2. Фактически это означает, что при некоторой температуре (будем называть ее температурой Кюри T_C) произойдет фазовый переход из несимметричной спонтанно поляризованной кристаллической модификации в симметричную, где электрическая поляризация может возникнуть только при наложении на кристалл внешнего электрического поля. В несимметричной поляризованной фазе зависимость поляризации от поля имеет вид, показанный на рисунке 1, и это – общее свойство всех сегнетоэлектрических кристаллов.

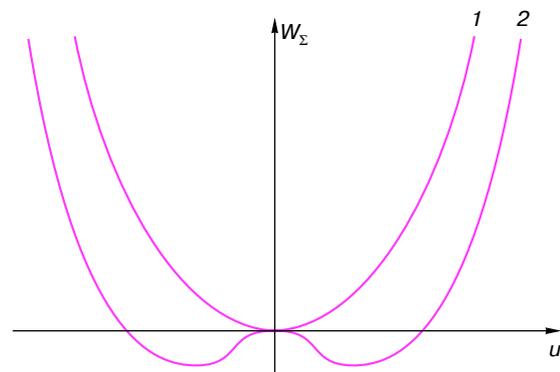


Рис. 2. Зависимость суммарной энергии кристалла от смещения катионов из симметричного положения. 1 – $K_1 > \beta Nq^2$, 2 – $K_1 < \beta Nq^2$.

Хотя сказанное выше позволяет понять на качественном уровне возможность возникновения спонтанной электрической поляризации в ионных диэлектриках (ясно, что для большинства из них $K_1 > \beta Nq^2$ во всем интервале существования кристаллической фазы, то есть сегнетоэлектричество не реализуется), очевидно, что разнообразие структурных типов сегнетоэлектрических кристаллов свидетельствует о широком многообразии молекулярных механизмов этого явления, которые в большей степени являются индивидуальными и характерными лишь для какой-то одной группы соединений. Экспериментаторы используют весь арсенал современных средств исследования вещества: рентгеновскую дифрактометрию, рассеяние фотонов и нейтронов, эффект Мёссбауэра, оптическую спектроскопию, изучают тепловые, упругие, электрические свойства кристаллов с тем, чтобы выяснить конкретные механизмы сегнетоэлектрических фазовых переходов и получить возможность приблизиться к решению главной задачи — направленного синтеза кристаллов определенного химического состава с заданной структурой, температурой фазового перехода, величиной спонтанной поляризации и т.д.

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ. КРИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

Как мы уже отметили, характерным признаком сегнетоэлектрического эффекта является наличие фазового перехода из симметричной неполярной фазы в менее симметричную, полярную, обладающую спонтанной электрической поляризацией. Такого рода фазовые переходы происходят в той области фазовой диаграммы вещества, которая отвечает его твердому — кристаллическому — состоянию, и наиболее характерным их признаком является понижение симметрии, связанное с относительным смещением атомов. Если при этом спонтанная поляризация появляется при $T = T_C$ непрерывно, без скачка, говорят о фазовых переходах II рода. Обычно сегнетоэлектрические фазовые переходы II рода сопровождаются сильными аномалиями физических свойств вещества: диэлектрической проницаемости, модулей упругости, пирозлектрических коэффициентов, коэффициентов теплового расширения и др. Фазовые переходы между различными кристаллическими модификациями могут быть и I рода, то есть сопровождаться скачкообразным изменением спонтанной поляризации. Линии переходов I рода на фазовых диаграммах будут соответствовать равенству свободных энергий сосуществующих фаз.

Отметим, что, как правило, вещества имеют определенные интервалы температур и давлений, в которых они существуют в газообразном, жидком и кристаллическом состояниях, причем, в отличие от жидкости и газа, кристаллическая фаза может быть

в принципе реализована множеством разновидностей — фаз, имеющих идентичный химический состав, но различную кристаллическую структуру и симметрию. Схематически эта ситуация отражена на рисунке 3, где в координатах давление—температура представлен вид фазовой диаграммы вещества, у которого имеется несколько кристаллических фаз различной симметрии. В отношении штриховых линий, являющихся линиями фазового равновесия кристаллических фаз различной симметрии, в соответствии со сказанным можно сделать следующие замечания.

1. Поле кристаллической фазы разбито на несколько подполей, отвечающих разным фазам; подполя могут быть ограничены линиями фазового равновесия I рода (подобными сплошным линиям диаграммы, соответствующим фазовым переходам между различными агрегатными состояниями вещества) и линиями фазовых переходов II рода, разделяющими, например, кристаллические фазы 2 и 3, одна из которых (2) обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

2. На линии CD , разделяющей эти фазы, имеется тройная точка K , где сосуществуют три фазы, две из которых имеют одну симметрию, но различаются величиной какого-либо внутреннего параметра. Величина этого параметра изменяется скачком при пересечении линии BK . Однако величина скачка при изменении температуры и давления может

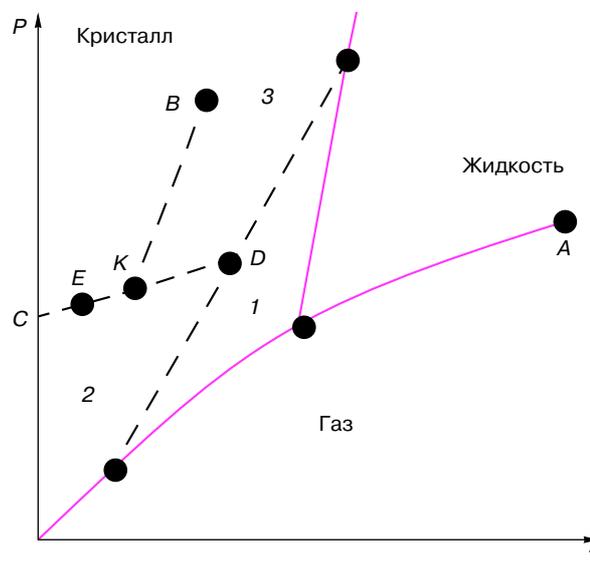


Рис. 3. Принципиальный вид фазовой диаграммы вещества. Точка A — критическая точка фазового равновесия жидкость—газ; штриховые линии разделяют кристаллические фазы различной симметрии; точка B — конечная критическая точка фазовых переходов I рода без изменения симметрии в фазе 3; D , K — тройные точки в кристаллической фазе, E — трикритическая точка.

уменьшаться до нуля в точке B , и в этом случае на фазовой диаграмме появляется концевая критическая точка B . Очевидно, что такие критические точки подобны критической точке жидкость–газ A и возможны только между фазами, имеющими одинаковую симметрию.

3. Линия, разделяющая на фазовой диаграмме жидкую и кристаллическую фазы, критической точки не имеет; также не имеют критической точки линии, разделяющие кристаллические фазы с различной симметрией, и эти линии либо уходят в бесконечность, либо заканчиваются в тройных точках типа K, D .

4. Вдоль одной линии фазовых переходов могут осуществляться фазовые переходы как I, так и II рода; в этом случае на линии фазовых переходов имеется особая – трикритическая – точка, в которой происходит изменение рода фазового перехода (точка E).

5. Фазовые диаграммы могут быть многомерными, поскольку температуры фазовых переходов зависят не только от давления, но и от других внешних параметров: электрического поля, концентраций компонент (в случае твердых растворов) и дефектов различных типов.

Мы уже отмечали, что различные кристаллические фазы одного и того же вещества могут иметь совершенно различные физические свойства. Лишь одна из многих фаз может обладать необходимыми свойствами, поэтому изучение многомерных фазовых диаграмм кристаллических материалов – актуальная проблема физического материаловедения. Ограниченные возможности теоретического расчета фазовых диаграмм даже простых по составу кристаллов, обладающих сегнетоэлектрическими свойствами, стимулируют многоплановые экспериментальные исследования изменений фазового состояния вещества, в том числе при экстремальных условиях весьма высоких давлений и электрических полей. Особый интерес представляют так называемые критические явления: характер и аналитическая форма аномалий различных параметров в кристалле при приближении к точке фазового перехода.

Измерения температурных зависимостей термодинамических переменных – спонтанной поляризации P_s , теплоемкости C_p , диэлектрической восприимчивости χ и других вблизи точек фазовых переходов II рода, трикритической точки, концевых критических точек – показывают удивительный результат: все эти величины испытывают степенные сингулярности при $T = T_c$, то есть показывают температурные зависимости, имеющие вид

$$P_s \sim (T_c - T)^\beta, \quad C_p \sim (T - T_c)^{-\alpha}, \quad \chi \sim (T - T_c)^{-\gamma},$$

где β, α, γ – некоторые константы, называемые критическими индексами и играющие центральную роль в теории критических явлений. Отметим,

что для сегнетоэлектрических кристаллов в большинстве случаев для фазовых переходов II рода имеет место набор критических индексов, который определяют как “классический”:

$$\beta = 0,5; \quad \alpha = 0; \quad \gamma = 1$$

вплоть до ближайшей окрестности точки фазового перехода. Именно такие значения индексов дает теория фазовых переходов II рода Ландау, известным недостатком которой является неучет флуктуаций смещений ионов из симметричных положений. Объектом детальных исследований является именно эта область – “ближайшая окрестность” или так называемая “критическая область”, где теория Ландау неприменима и вступает в силу иная, флуктуационная теория фазовых переходов и, кроме того, свойства кристалла оказываются необычайно чувствительными к внешним воздействиям. В самом деле, значение критического индекса $\gamma = 1$ означает, что диэлектрическая восприимчивость зависит вблизи T_c от температуры по закону $(T - T_c)^{-1}$ и, следовательно, стремится к бесконечности в точке фазового перехода. Реально можно получить в окрестности точки сегнетоэлектрического фазового перехода значения ϵ порядка $10^4 - 10^5$ и уменьшить эту величину до “нормальных” значений порядка $10^2 - 10^3$ приложением сравнительно небольшого внешнего электрического поля. Исследование свойств различных сегнетоэлектриков в области фазовых превращений, нахождение из экспериментов критических индексов для различных классов соединений, последующие попытки связать найденные значения с представлениями современной теории фазовых превращений с конкретными характеристиками исследуемых систем – одна из актуальных проблем физики сегнетоэлектрических явлений. Несомненно, что впереди увлекательные исследования, конечной целью которых будет компьютерный анализ путей синтеза новых сегнетоэлектрических материалов и расчет их полных фазовых диаграмм. Но и сейчас интуиция исследователей и разнообразные эмпирические критерии позволяют обнаруживать новые материалы, зачастую с весьма необычными свойствами, перспективными для разнообразных практических применений, ставшими новые задачи перед теоретиками. На некоторых из таких материалов, разработка и исследование которых составляют предмет исследований в области физики сегнетоэлектриков и фазовых переходов в настоящее время, мы кратко остановимся.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЖИДКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Существуют ли сегнетоэлектрики-жидкости? Возможно ли упорядочение дипольных молекул в жидкости таким образом, чтобы в ней возникла спонтанная электрическая поляризация? До сих пор экспериментаторы давали на этот вопрос отрицательный ответ: все жидкости кристаллизуются

раньше, чем реализуются условия, необходимые для того, чтобы электростатическое взаимодействие дипольных молекул преодолело разупорядочивающее воздействие теплового движения. Более того, можно с уверенностью предположить, что даже для молекул с очень большим дипольным моментом известные особенности диполь-дипольного взаимодействия приведут не к параллельной, а к антипараллельной ориентации диполей с полной компенсацией суммарного электрического момента.

И все-таки жидкие сегнетоэлектрики были найдены! В 1975 году группа ученых под руководством американского физика Р. Мейера сообщила о сегнетоэлектрических свойствах органического вещества сложного состава — *p*-децилоксибензилден-*p*-амино-2-метилбутилциннамата (сокращенно ДОБАМБЦ), обладающего специфическими жидкокристаллическими свойствами. На фазовой диаграмме этого соединения имеется линия фазовых переходов II рода между двумя фазами, которые можно назвать кристаллическими лишь с большой натяжкой: обе эти фазы имеют лишь одно направление (ось *Z*), вдоль которого вещество ведет себя как кристалл: молекулярные слои, перпендикулярные этой оси, расположены на равных расстояниях *a* (порядка длины молекулы) друг от друга, то есть в направлении оси *Z* имеет место трансляционная (как у кристаллов) симметрия. В направлениях же, перпендикулярных *Z*, система ведет себя как обычная жидкость: слои молекул могут скользить друг относительно друга, а молекулы в слоях перемещаются по слою хаотически. Такую фазу сегнетоэлектрика классифицируют как фазу жидкого кристалла. При пересечении линии фазовых переходов происходит следующее. В состоянии *A* (будем так условно называть фазу при $T > T_c$) стержнеобразные молекулы беспорядочно перемещаются в слоях, оставаясь в среднем параллельными оси *Z* (рис. 5); нетрудно видеть, что при этом вся система в целом будет иметь ось *Z* в качестве оси бесконечного порядка, поскольку поворот на любой угол вокруг нее не изменяет положений молекул в фазе *A*. Как только точка, указывающая состояние системы на фазовой диаграмме, пересечет указанную линию фазовых переходов и попадет в состояние *C* ($T < T_c$), длинные оси молекул самопроизвольно и синхронно отклоняются от оси *Z* на угол Θ , причем зависимость $\Theta(T)$ вблизи T_c имеет вид, представленный на рисунке 4а, то есть непрерывна и соответствует фазовому переходу II рода. Может ли быть такой фазовый переход сегнетоэлектрическим, то есть сопровождаться появлением управляемой электрическим полем спонтанной поляризации? Очевидно — и это было ключевым моментом в рассуждениях Р. Мейера — только в том случае, если каждая молекула имеет спиральную структуру, то есть не имеет плоской симметрии вдоль длинной оси. Из рисунка 5 видно, что спиральная *C*-фаза имеет весьма низкую симметрию — единственную ось второго порядка,

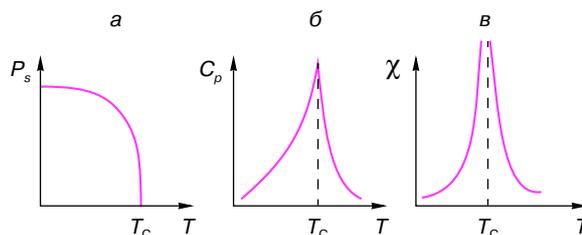


Рис. 4. Температурные зависимости спонтанной поляризации (а), теплоемкости (б), диэлектрической восприимчивости (в) вблизи сегнетоэлектрического фазового перехода II рода.

лежащую в плоскости слоя перпендикулярно оси *Z*. Вдоль этой оси может располагаться спонтанная поляризация жидкого кристалла в том случае, если молекулы имеют поперечный дипольный момент, параллельный плоскости слоев. Именно этими свойствами — спиральностью и поперечным дипольным моментом — обладают молекулы ДОБАМБЦ; оказалось, что изменение направления вектора \mathbf{P}_s внешним электрическим полем приводит к изменению знака угла Θ молекул по отношению к оси *Z*. Существенным отличием жидкокристаллических сегнетоэлектриков от кристаллических является то, что в спиральной смектической *C*-фазе длинные оси молекул, отклоненные от оси *Z* на угол Θ , вращаются вокруг этой оси, образуя

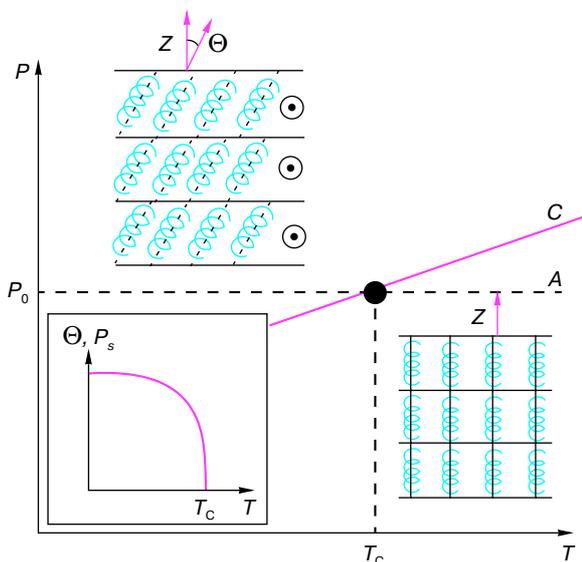


Рис. 5. Участок фазовой диаграммы спирального слоистого жидкого кристалла в области линии фазового перехода II рода между фазой *A* (оси молекул параллельны оси *Z*) и фазой *C* (оси молекул наклонены по отношению к оси *Z* на угол Θ); направление \mathbf{P}_s «к нам» условно показано точками в кружках. На врезке: температурная зависимость угла Θ и спонтанной поляризации P_s , термодинамический путь вдоль штриховой линии.

пространстве макроскопическую спираль (геликоид) с шагом $h = 2\pi a/\alpha$, где a – величина трансляции, α – угол между проекциями осей молекул соседних слоев на плоскость слоя. По существу, при приложении электрического поля в направлении, перпендикулярном оси Z (то есть в плоскости слоя), происходит “раскручивание” геликоида и установление однородной поляризации и однородного по объему наклона молекул, исчезающих в точке фазового перехода в A -фазу.

Макроскопическая геликоидальная структура может быть “раскручена” также путем смешивания различных жидкокристаллических соединений, имеющих, например, разный знак спирали “отдельных” молекул (“правые” и “левые” молекулы), а также специальной обработкой поверхностей, удерживающих жидкокристаллический образец (поверхностно стабилизированные сегнетоэлектрические жидкие кристаллы).

Сегнетоэлектрическое жидкокристаллическое материаловедение переживает в настоящее время настоящий расцвет. Несмотря на сложную структуру молекул, обладающих спиральностью и поперечным дипольным моментом (как правило, в состав этих молекул входит два или три ароматических кольца, формирующих ее “стержень”, а также подвижные цепочечные концевые группы), своеобразная молекулярная инженерия позволяет “конструировать” молекулы по заданной схеме, обеспечивая необходимое значение дипольного момента и локализацию так называемого “спирального” центра, обеспечивающего отсутствие плоскостей симметрии, проходящих через ось молекулы. В самое последнее время на этом пути достигнуты замечательные успехи: количество новых жидкокристаллических сегнетоэлектриков быстро растет, их спонтанная поляризация приближается по величине к спонтанной поляризации кристаллических сегнетоэлектриков, реализованы фазы, в которых дипольные моменты молекул в слоях чередуются так, что формируется своеобразная “антисегнетоэлектрическая” конфигурация молекул с дипольными моментами в соседних слоях, ориентированными в противоположных направлениях.

Нетрудно представить, насколько сложным является теоретическое описание явлений и фазовых переходов в этих “кентаврах” природы; тем не менее эмпирические закономерности, устанавливаемые физиками и химиками в рядах родственных соединений, позволяют быстро развиваться этому направлению сегнетоэлектрического материаловедения, обещая создание весьма перспективных материалов – элементов оптических компьютеров, эффективно изменяющих свои оптические характеристики под действием малых электрических полей.

НЕСОРАЗМЕРНЫЕ ФАЗЫ

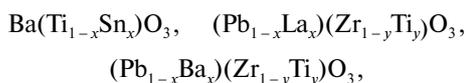
Обсудим еще одно “экзотическое” (и потому интересное) состояние, которое возникает на фазовых диаграммах некоторых сегнетоэлектрических кристаллов и свойства которого в некоторых отношениях существенно отличаются от свойств обычных кристаллов. Речь идет о фазовых переходах в структуры, характерной особенностью которых является самопроизвольное возникновение пространственной модуляции с определенным пространственным периодом смещений атомов в кристаллической решетке. Существенно, что период возникающей модуляции оказывается независимым от основного периода кристаллической решетки и отношение A/a (A – период модуляции, a – период базисной кристаллической решетки) может быть любым, в том числе и иррациональным, числом. Это и есть несоразмерность, в результате которой кристалл вообще теряет трансляционную симметрию: его электронную плотность можно представить в виде суммы двух независимых периодических функций, периоды которых несоразмерны.

Несоразмерная фаза обычно “вклинивается” между исходной симметричной и низкотемпературной сегнетоэлектрической фазами, и ее протяженность (при нормальном давлении) может изменяться от единиц до сотен градусов. Типичными представителями сегнетоэлектриков с несоразмерными фазами являются кристаллы группы A_2BX_4 (Rb_2ZnCl_4 , K_2SeO_4 , $(NH_4)_2BeF_4$ и другие). Превращение несоразмерной фазы в сегнетоэлектрическую при понижении температуры происходит благодаря температурной зависимости периода модуляции, который изменяется от некоторого конечного значения при $T = T_C$ – фазовом переходе из нормальной в несоразмерную фазу до бесконечности – при T_i – фазовом переходе из несоразмерной в сегнетоэлектрическую фазу. Целый комплекс интересных и необычных явлений сопутствует эволюции несоразмерной фазы при изменении температуры от T_i до T_C . Одно из них – постепенное изменение профиля модуляции от чисто синусоидального вблизи T_i до прямоугольного, при котором кристалл фактически разбивается на слои с противоположно направленной поляризацией – домены. Таким образом, фазовый переход при $T = T_C$ нельзя отнести к обычным, рассмотренным ранее структурным фазовым переходам, поскольку он происходит в системе доменных границ, которые “разбегаются” при понижении температуры и исчезают в самой точке фазового перехода. Экспериментальные доказательства происходящей в системе эволюции такого типа были в самое недавнее время подтверждены исследователями с помощью электронной микроскопии; полученные результаты ставят множество новых вопросов, ответы на которые дадут возможность понять природу несоразмерных фаз и тех взаимодействий между элементами кристаллической

решетки, которые обеспечивают несоразмерной фазе свое место на фазовой диаграмме кристалла. Неослабевающий интерес к проблеме несоразмерных фаз в значительной степени связан также с заманчивой перспективой естественным образом получать регулярные слоистые структуры с периодом, лежащим в диапазоне 10 – 1000 нм.

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ: ЭКЗОТИЧЕСКИЕ “БЕЛЫЕ ПЯТНА” НА ФАЗОВЫХ ДИАГРАММАХ

Последние десять лет характеризуются возросшим интересом к исследованию фазовых состояний в многокомпонентных сегнетоэлектрических системах, твердых растворах различных сегнетоэлектрических материалов. Хотя, как правило, при получении сегнетоэлектрических монокристаллов с различной концентрацией компонент монотонно изменяются все параметры образующихся твердых растворов, включая температуру фазового перехода, в зависимости от концентрации (примером могут служить твердые растворы $\text{KN}_2\text{PO}_4\text{--KD}_2\text{PO}_4$), в ряде случаев у твердых растворов обнаруживаются свойства, существенным образом отличающиеся от свойств чистых компонент. Таковыми являются твердые растворы соединений типа перовскита



а также перовскиты сложного состава



и некоторые другие. Несколько особняком стоит система твердых растворов $\text{RbH}_2\text{PO}_4\text{--NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (RDP–ADP), имеющая весьма необычную фазовую диаграмму, на которой мы кратко остановимся ниже. Полезной особенностью упомянутых сложных соединений со структурой перовскита является необычный “размытый” характер фазового перехода: аномалии физических свойств, которые в обычных сегнетоэлектриках проявляются в узком температурном интервале вблизи T_C , здесь “размыты” на многие десятки градусов. Выяснение физических причин таких свойств сложных перовскитов – это дело будущего; однако обсуждаемой рабочей гипотезой является представление о существовании в таких соединениях флуктуаций состава в микроскопических (нанометрового масштаба) областях кристалла. Например, в кристаллах PMN возможны локальные флуктуации распределения ионов Mg^{2+} и Nb^{5+} . Каждая область имеет свою “микротемпературу” фазового перехода, и в результате на фазовой диаграмме границе между сегнетоэлектрической и “нормальной” фазами, имеющими различную симметрию, отвечает не линия (как при обычных фазовых переходах I и II рода), а некая протяженная область, соответствующая, как представляется, сложной гетерогенной структуре, состоящей из на-

нобластей с флуктуирующей или “замороженной” спонтанной поляризацией. К сожалению, мы не имеем возможности останавливаться более подробно на развитии экспериментальных и теоретических исследований размытых фазовых превращений, представляющих современные тенденции в теории фазовых переходов, которая создавалась для однородных и в этом смысле “простых” систем.

Мы уже упоминали систему RDP–ADP, которая позволила выявить еще одну достаточно экзотическую ситуацию, реализующуюся в твердых растворах сегнетоэлектриков. В данном случае точнее было бы сказать: в твердом растворе сегнетоэлектрик–антисегнетоэлектрик. Дело в том, что кристалл ADP – $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, имеющий выше температуры фазового перехода структуру и свойства, вполне аналогичные родственному кристаллу RbH_2PO_4 , при переходе в низкотемпературную фазу изменяет свою структуру следующим образом: дипольные моменты соседних элементарных ячеек направлены не параллельно, а антипараллельно! Таким образом, в кристаллах ADP низкотемпературная фаза является антисегнетоэлектрической.

Что же произойдет, если мы начнем “разбавлять” кристалл RDP, вводя туда во все большей концентрации ионы NH_4^+ , замещающие Rb^+ ? Заметим, что температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние кристалла RDP ($T_C = 148$ К) и кристалла ADP в антисегнетоэлектрическое состояние ($T_C = 150$ К) весьма близки между собой, параметры элементарных ячеек также почти одинаковы, поэтому монокристаллы твердых растворов могут быть легко получены во всем интервале концентраций. Необычайно интересные свойства смешанных кристаллов обнаружились как результат своеобразных фрустраций – “затруднений”, которые испытывает кристалл, “решая”, в какую фазу ему целесообразно перейти: сегнето- или антисегнетоэлектрическую. Итог “размышлений” оказывается неожиданным: в интервале концентраций $0,2 < x < 0,8$ состояние, в которое переходит кристалл смешанного состава, можно охарактеризовать как новое нетрадиционное состояние вещества, наиболее подходящее название которому “дипольное стекло”. Характерной чертой его является случайное распределение в объеме кристалла микрообластей нанометрового диапазона с “замороженной” локальной поляризацией. Такие системы являются существенно неравновесными, и существует целый ряд макро- и микроскопических экспериментов, позволяющих однозначно идентифицировать стеклоподобное состояние. Нетрудно заметить, что возникающая здесь физическая картина (возникновение микрообластей, размытый характер фазового перехода, частотные и полевые зависимости диэлектрической проницаемости и упругих модулей и т.д.) имеет много общего с явлениями в сложных перовскитах, рассмотренных выше. Именно такие сложные неравновесные гетерогенные системы, имеющие необычные фазовые

диаграммы и неклассические фазовые переходы, и являются наиболее интересными объектами исследований в области сегнетоэлектрического материаловедения в настоящее время. Как мы уже неоднократно отмечали, получаемые фундаментальные результаты в этой области исследований тесно связаны с практическими применениями сегнетоэлектриков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Конечно, в статье весьма ограниченного объема очень сложно затронуть даже часть тех проблем, которые волнуют исследователей на нынешнем этапе развития физики сегнетоэлектрических материалов. Мы старались, где возможно, подчеркнуть, что актуальность этих исследований определяется “социальным заказом” – потребностями современных технологий, для которых необходимы эффективные электромеханические преобразователи, ячейки памяти с электронным и оптическим считыванием информации, чувствительные сенсорные устройства – датчики температуры, давления, плотности излучений в широком диапазоне частот, регулируемые линии задержки электромагнитных импульсов, электрооптические модуляторы и многое другое. Нет сомнений, что поиск новых сегнетоэлектрических материалов, обладающих оптимальными свойствами, будет продолжаться, причем наибольший интерес будут представлять многофункциональные устройства, сочетающие в себе одновременно несколько полезных функций. Уже сейчас созданы материалы (LiNbO_3 , LaBGeO_3), которые после введения примеси ионов неодима являются лазерной средой с самоудвоением частоты генерируемого излучения за счет высоких нелинейнооптических параметров кристалла.

Хотя можно констатировать, что проблемы, связанные с систематизацией и классификацией сегнетоэлектриков и сегнетоэлектрических фазовых переходов в однородных системах, на уровне феноменологического подхода близки к решению: новые материалы появляются не как результат глубокого

понимания микроскопической природы сегнетоэлектрического эффекта в конкретной кристаллической структуре, а скорее как удача отдельных наиболее настойчивых исследователей, применяющих различные эмпирические критерии. Открытие сегнетоэлектричества в спиральных слоистых жидких кристаллах, исходя из соображений симметрии, Р. Мейером – наглядная этому иллюстрация. Вместе с тем многокомпонентные гетерогенные сегнетоэлектрические системы, несоизмеримые фазы, дипольные стеклоподобные системы, полярные полимерные материалы, сегнетоэлектрические жидкие кристаллы, композитные материалы, монокристаллы, сильно искаженные введением значительных концентраций примесей и других дефектов, становятся объектами исследований современной физики сегнетоэлектриков. Мы не имели возможности детально остановиться на всех перечисленных системах, коснувшись лишь тех, которые играют ключевую роль, имея в виду показать, насколько интересные явления, происходящие в кристаллических и жидкокристаллических системах, испытывающих сегнетоэлектрические фазовые переходы. Более детально со всеми аспектами проблемы можно ознакомиться, прочитав монографию [1] и вышедшую в 1995 году книгу [2].

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г.А. Смоленского. М.: Наука, 1985.
2. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1995. 2-е изд.

* * *

Борис Анатольевич Струков, профессор, доктор физико-математических наук, заведующий кафедрой общей физики для естественных факультетов Физического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова. Автор более 200 статей, книг, научно-популярных изданий по физике сегнетоэлектрических явлений.