

# Глава 2.

Сегнетоэлектрики.

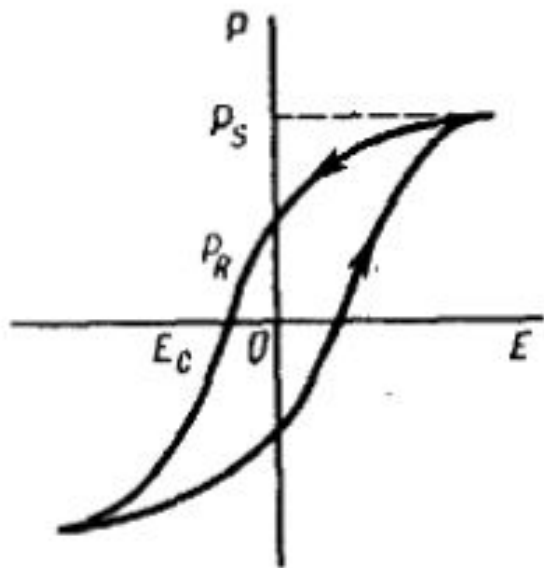


## П.1 Диэлектрический гистерезис. Домены в сегнетоэлектриках.

Выше отмечалось, что в ряде диэлектрических кристаллов существует спонтанная поляризация, т. е. кристалл поляризован даже в отсутствие внешнего электрического поля. Спонтанная поляризация проявляется в пьезоэлектрическом эффекте, обусловленном тепловым разупорядочиванием диполей. В обычных линейных пьезоэлектриках величина поляризации  $P$  уменьшается с ростом температуры. При этом никакие электрические поля вплоть до полей, при которых наступает пробой, не могут изменить направление вектора спонтанной поляризации.

Существует, однако, большая группа диэлектриков, для которых характерно явление самопроизвольной поляризации, обладающих нелинейной зависимостью поляризации от напряженности поля и способностью к реполяризации.

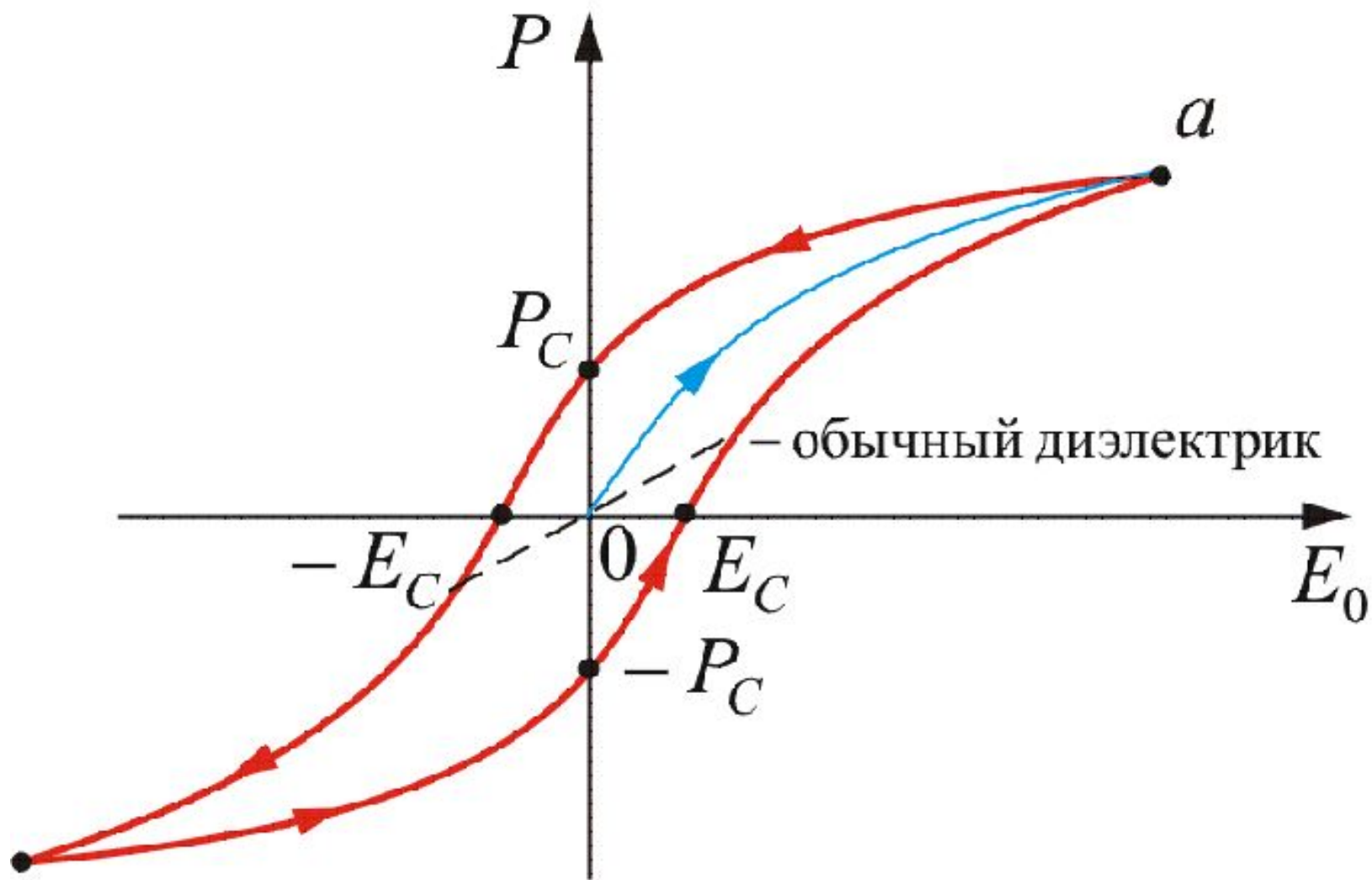
**Такие нелинейные пьезоэлектрики называются сегнетоэлектриками.**



Наиболее характерной особенностью сегнетоэлектриков является то, что зависимость их поляризации  $P$  от поля  $E$  имеет вид петли гистерезиса (рис.).

Существование гистерезиса в сегнетоэлектриках связано с наличием **сегнетоэлектрических доменов** — объемных областей, в каждой из которых дипольные моменты ориентированы одинаково, но в соседних доменах векторы  $P$  направлены различно.

Такие домены были обнаружены экспериментально в титанате бария.



Возникновение доменов можно объяснить с энергетической точки зрения следующим образом.

Взаимодействие между соседними диполями приводит к их упорядочению в кристалле. Это стремление к упорядочению передается от диполя к диполю, так что целые макроскопические области твердого тела становятся поляризованными в определенном направлении. **Однако энергетически выгодным является образование не однодоменной структуры, а многодоменной.**

Однодоменный кристалл создает в окружающем пространстве электрическое поле, которое, как было отмечено выше, называют деполяризующим (рис. а). Из рис. б видно, что уже в двухдоменном кристалле энергия деполяризующего поля будет меньше. Дальнейшее снижение энергии деполяризации наблюдается при образовании многодоменной структуры (рис. в). Таким образом, деление сегнетоэлектрика на домены приводит к снижению энергии деполяризации. В то же время при этом возрастает энергия, связанная с образованием границ доменов — тонких слоев, разделяющих области с различным направлением поляризации.

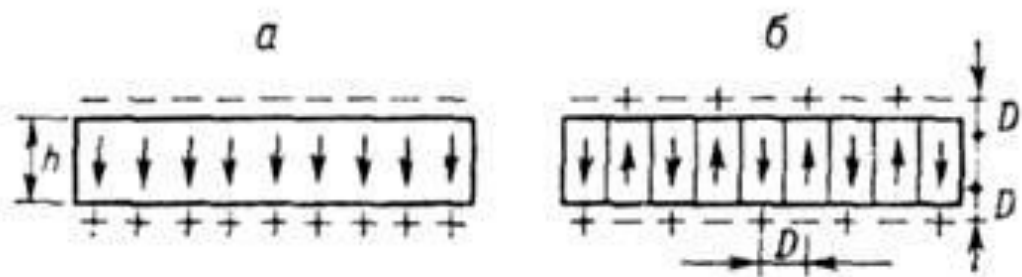
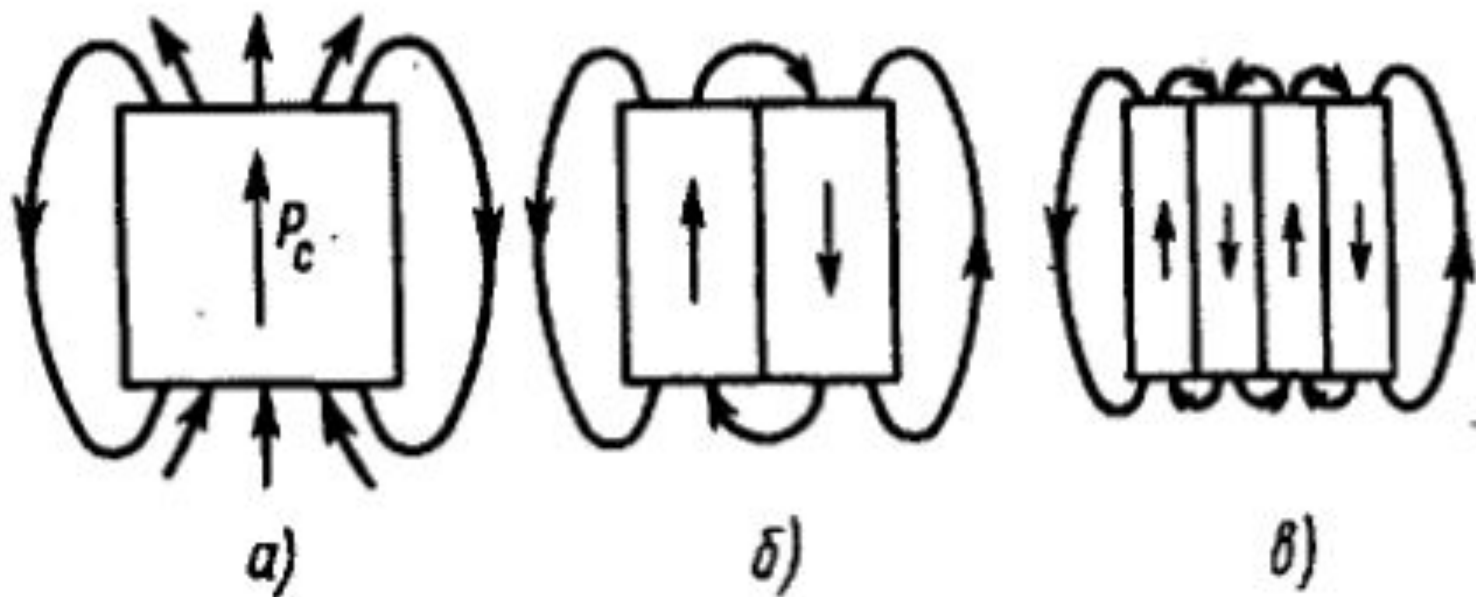


Рис. 2.

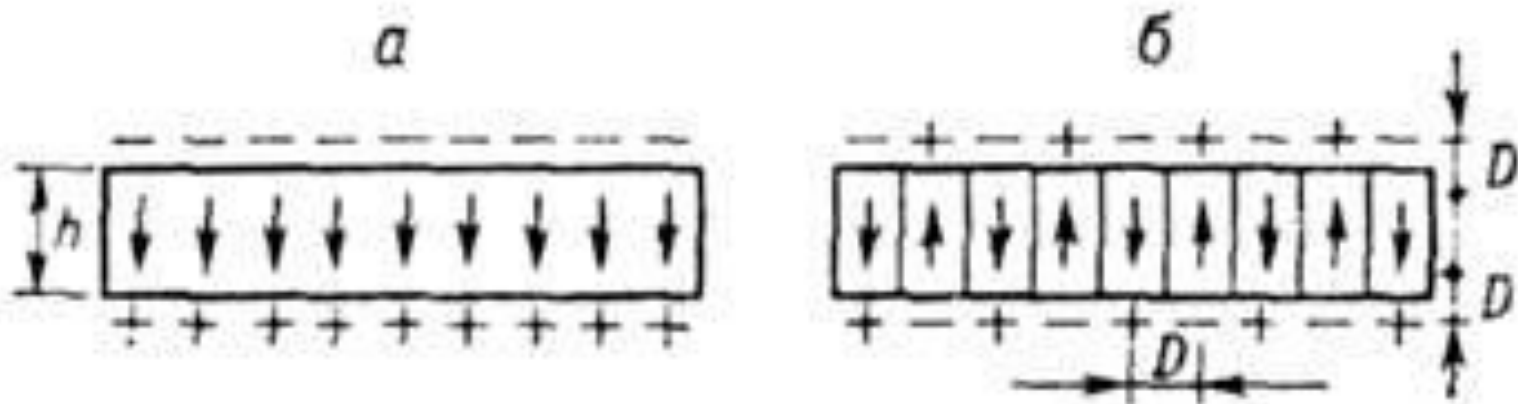


Рис. 2.

На предыдущем рис.2 изображены домены, в которых угол между доменами составляет  $180^\circ$  (180-градусные домены). Эти углы могут составлять также  $90^\circ$  или иметь другие значения. Расчеты показывают, что толщина области, разделяющей 180-градусные домены (*доменной стенки*), не превышает нескольких ангстрем. При этом энергия стенки достаточно велика ( $\sim 10^{-6}$  Дж/см<sup>2</sup>). Процесс деления на домены заканчивается, **когда уменьшение энергии деполяризующего поля сравняется с увеличением поверхностной энергии доменных стенок.**

Суммарная поляризация сегнетоэлектрического кристалла представляет собой векторную сумму поляризаций всех доменов.



Изменение поляризации макроскопического образца сегнетоэлектрика во внешнем электрическом поле может осуществляться за счет следующих процессов:

- 1) поляризация каждого домена может меняться по величине;
- 2) векторы поляризации отдельных доменов могут изменять свое направление (поворачиваться в направлении поля);
- 3) наиболее выгодно ориентированные домены могут увеличиваться в размерах за счет доменов с невыгодной ориентацией, т. е. может наблюдаться смещение границ доменов.

Из рис. петли видно, что при определенной величине поля  $E$  поляризация достигает насыщения  $P_s$ . Если после достижения насыщения поле уменьшается до нуля, то сохраняется поляризация  $P_r$ , называемая *остаточной*. **Для того, чтобы эту поляризацию свести к нулю, необходимо приложить внешнее поле обратного направления. Это поле  $E_c$  называют коэрцитивной силой.** Остаточная поляризация и коэрцитивная сила зависят как от природы материала, так и от факторов, влияющих на движение доменных стенок, — размеров кристаллитов, примесей, дефектов.

Поскольку поляризация  $P$  сегнетоэлектриков зависит от внешнего поля  $E$  нелинейно, определить диэлектрическую проницаемость таких материалов нельзя так просто, как это можно сделать для несегнетоэлектриков. **В этом случае  $\epsilon$  сама является функцией напряженности поля  $\epsilon = \epsilon(E)$ .**

Поэтому для сегнетоэлектриков вводится понятие **ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ ОТНОСИТЕЛЬНОЙ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ:**

$$\epsilon_{\text{диф}} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\partial D}{\partial E}.$$

Далее рассмотрим температурную зависимость спонтанной поляризации.

Установлено, что  $P_s$  сегнетоэлектриков сильно зависит от температуры. С повышением температуры  $P$  уменьшается и при некоторой температуре  $T_K$ , называемой **сегнетоэлектрической точкой Кюри**,  $P$  обращается в нуль.

Таким образом, при  $T > T_K$  тепловое движение разрушает сегнетоэлектрическое состояние и сегнетоэлектрик переходит в параэлектрическое состояние. В параэлектрической области зависимость  $\varepsilon$  от температуры описывается законом Кюри—Вейсса:

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_K}.$$

Вещество	Химическая формула	Температура Кюри, $T_K, K$
Ниобат лития	$LiNbO_3$	1500
Ниобат калия	$KNbO_3$	685
Титанат бария	$BaTiO_3$	400
КДР	$KH_2PO_4$	123
Сегнетова соль	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	297
	»	255

## п.2. Фазовые переходы в диэлектриках

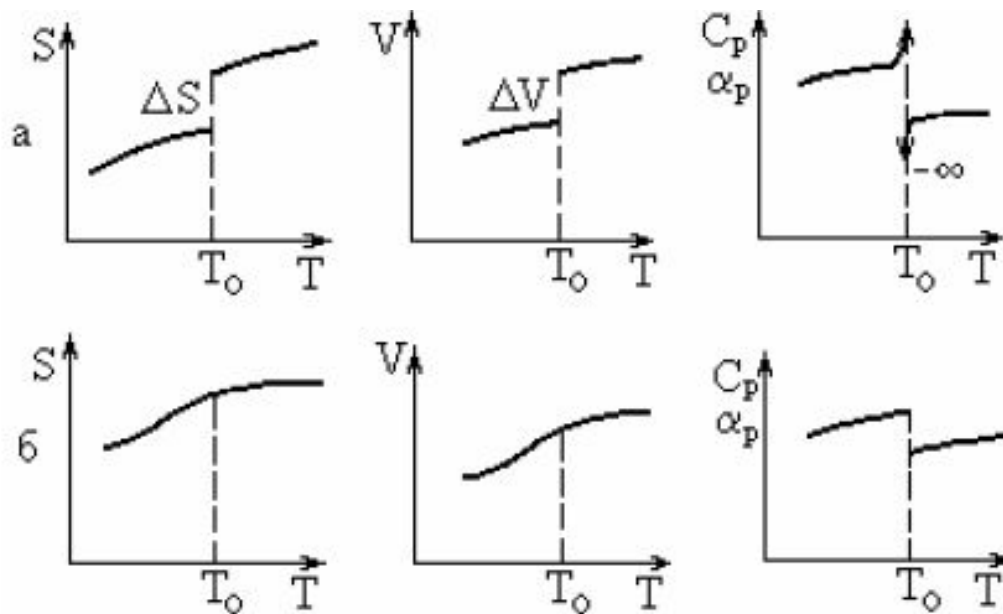
С макроскопической точки зрения **фаза** **определяется как физически** и химически однородное состояние вещества, обладающее определенной совокупностью свойств. После перехода в другую фазу вещество остается однородным, но приобретает иные свойства. В химии наиболее известные фазовые переходы – это агрегатные превращения газ  $\Leftrightarrow$  жидкость  $\Leftrightarrow$  твердое тело.

В окрестности фазовых превращений структура вещества оказывается чрезвычайно податливой к внешним воздействиям (тепловым, электрическим, магнитным или механическим), причем даже при малых изменениях  $T$ ,  $E$ ,  $H$  *электрические, оптические и другие свойства веществ значительно изменяются. Именно необычно высокая чувствительность к слабым внешним воздействиям, имеющая место вблизи фазовых превращений, используется во многих видах приборов и устройств электронной техники и приборостроения.* Обычно при изменении внешних условий электрические свойства диэлектриков (проводимость, диэлектрическая проницаемость, оптическая активность и др.) изменяются плавно и непрерывно. Однако вблизи фазовых превращений данные параметры могут изменяться резко, скачком, иногда на несколько порядков по величине. Эти особенности свидетельствуют о качественном изменении свойств диэлектрика, т.е. о том, что в нем произошел фазовый переход (ФП).



□ Вещество в твердом состоянии может находиться в различных фазах, соответствующих разным кристаллическим модификациям. **Это явление называется полиморфизмом.** В каждой фазе кристаллическое состояние твердого тела характеризуется определенной симметрией в расположении атомов вещества. Изменение симметрии приводит к изменению физических свойств вещества. Спонтанное нарушение симметрии - фазовый переход. Этот переход может происходить двумя путями, т.е. существуют фазовые переходы первого и второго рода.

На рис. показано изменение термодинамических параметров вещества, таких как энтропия, объем, удельная теплопроводность при постоянном давлении  $C_p$  и коэффициент термического расширения  $\alpha_p$ , для фазовых переходов первого (а) и второго (б) рода. При ФП1 вблизи перехода  $\Delta S$  и  $\Delta V$  изменяются скачком, а при ФП2 эти параметры изменяются плавно.





- Первые производные энтропии и объема по температуре при постоянном давлении при ФП1 испытывают бесконечный разрыв, а при ФП2 - скачок.

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad \alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

- Более полувека назад Ландау сформулировал основные принципы феноменологической теории фазовых переходов второго рода. Этот метод широко применяется для анализа конкретных фазовых переходов в системах и является основой интерпретации экспериментальных данных о поведении физических характеристик систем вблизи фазового перехода, включая и их поведение при различных внешних воздействиях - давлении, электрическом поле. Наиболее эффективными оказались симметричные аспекты теории Ландау при анализе фазовых переходов в кристаллах, поскольку соответствующий математический аппарат симметрии - представление пространственных групп кристаллов - хорошо разработан.

- Применительно к сегнетоэлектрическим фазовым переходам теория Ландау развита В. Л. Гинзбургом и А.Ф. Девонширом. Рассмотрим основы этой теории. Поведение различных систем вблизи фазовых переходов второго рода может быть понято на основе введенного Ландау понятия параметра порядка. **Роль параметра порядка в нашем случае играет поляризация.** Она появляется в системе в результате фазового перехода из исходной фазы, в которой она отсутствовала.

$$F = U - TS$$

Свободная энергия системы  $F$ , зависящая от температуры  $T$  и обобщенных сил, в окрестности точки фазового перехода должна характеризоваться также значением параметра порядка - поляризации  $P$  и вследствие ее малости в этой окрестности может быть разложена в ряд по степеням поляризации:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 + \dots ,$$

где  $F_0$  - свободная энергия кристалла в фазе, где  $P=0$  (параэлектрическая фаза),  $\alpha, \beta, \gamma$  - коэффициенты в разложении свободной энергии.

В разложении присутствуют только члены с четными степенями поляризации. Это связано с тем, что энергия системы не должна зависеть от направления вектора . При фазовом переходе второго рода достаточно в разложении удерживать члены не более четвертого порядка (устойчивость состояния системы при этом обеспечивается). Известно, что система устойчива, если ее свободная энергия имеет минимум, т.е. выполняются соотношения вида

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 = 0 \quad \frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha + 3\beta P^2 > 0.$$

Получаем два решения:

$$P_S = 0, \quad P_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta} \quad . \quad 1. \quad 4$$

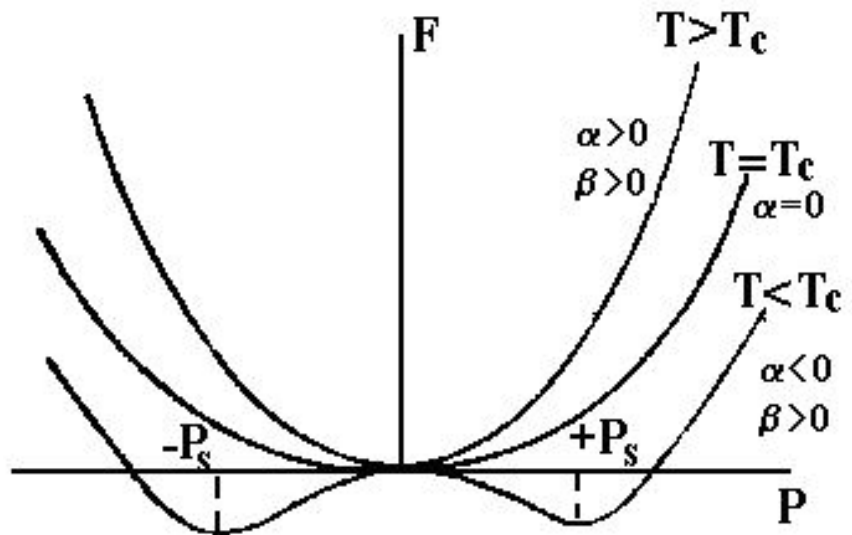
Из него следует, что  $\alpha > 0$  при  $\underline{P} = 0$ . Значит в фазе, где  $\underline{P} = 0$ , коэффициент  $\alpha$  должен быть положителен. Если  $\underline{P} \neq 0$  ( $P_S^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$ ), то, подставляя (1.4) в (1.3), имеем  $-2\alpha > 0$ , т.е.  $\alpha < 0$ . Следовательно, в самой точке перехода  $\alpha = 0$ . Можно предположить, что коэффициент при квадратичном члене в разложении  $F$  является в окрестности  $\underline{T}_c$  линейной функцией температуры

$$\alpha = \alpha'_c (T - T_c) \quad , \quad (1.5)$$

где

$$| \quad \alpha'_c = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_{T=T_c} \quad . \quad (1.6)$$

Зависимость  $F$  от  $P$  имеет вид, представленный на рис. 1.1. Минимум энергии соответствует нулевой поляризации при  $T > T_c$ ,  $\alpha > 0$ ,  $\beta > 0$ . Однако при  $T < T_c$ ,  $\alpha < 0$ ,  $\beta > 0$  вместо минимума при  $P = 0$  мы имеем максимум. Минимуму свободной энергии  $F$  отвечает поляризация, отличная от нуля ( $-P_s$ ,  $+P_s$ ).



- При  $T = T_c$  параэлектрическая фаза теряет устойчивость: появляется другое состояние, равновесное значение поляризации которого отлично от нуля и определяется соотношением

$$P_s^2 = -\frac{\alpha}{\beta} = -\frac{\alpha'_c(T - T_c)}{\beta} = \frac{\alpha'_c(T_c - T)}{\beta}$$



- Это соотношение дает параболическую зависимость  $P_s$  от температуры (рис.1.2) и линейную зависимость от  $T_c - T$  (см. рис.1.3).

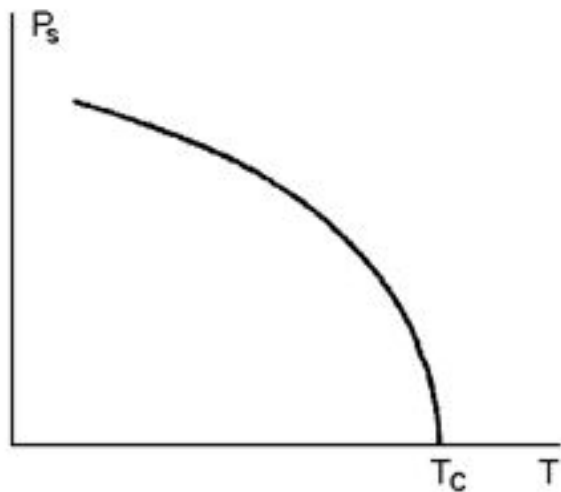


Рис.1.2. Зависимость спонтанной поляризации от температуры

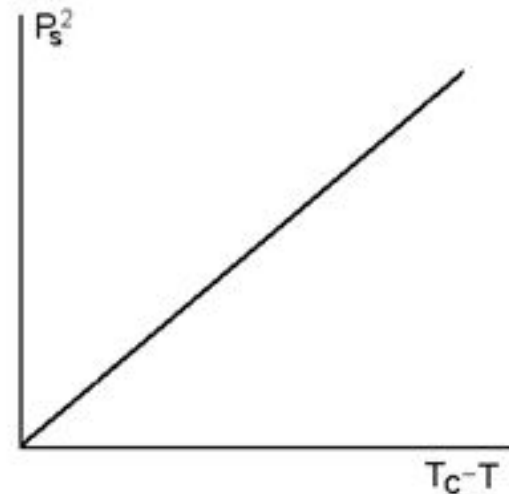


Рис.1.3. Зависимость квадрата поляризации от температуры

- Таким образом, мы получили довольно важный результат - температурную зависимость величины спонтанной поляризации вблизи точки фазового перехода. В области фазового перехода для сегнетоэлектриков обычно характерны существенные аномалии диэлектрических свойств, поэтому рассмотрим выводы термодинамической теории о поведении сегнетоэлектрика при приложении слабого электрического поля.

Из соотношения (1.2) можно получить выражение для обратной величины диэлектрической восприимчивости  $\chi$ :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 = \alpha'_c(T - T_c) + 3\beta P^2 \quad . \quad (1.8)$$

Это соотношение позволяет определить температурный ход восприимчивости в районе фазового перехода как выше, так и ниже точки фазового превращения. Рассмотрим область температур, для которой  $T > T_c$ , в этом случае  $P=0$  и выражение  $1/\chi$  имеет вид

$$\frac{1}{\chi} = \alpha'_c(T - T_c) = \alpha \quad . \quad (1.9)$$

Из этого соотношения следует, что величина диэлектрической восприимчивости определяется соотношением

$$\chi = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'_c(T - T_c)} = \frac{C^*}{T - T_c} \quad , \quad (1.10)$$

где  $C^* = 1/\alpha'_c$  - некоторая постоянная величина.

- От выражения для диэлектрической восприимчивости  $\chi$  (1.10) можно перейти к выражению для диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ . Используя соотношение  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$  и учитывая, что для сегнетоэлектриков  $\varepsilon \gg 1$ , можно записать

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_C},$$

где  $C = 4\pi C^*$  - константа Кюри. Последнее соотношение выражает известный закон Кюри - Вейсса. Этот закон хорошо выполняется для параэлектрической фазы большинства сегнетоэлектриков.

- Рассмотрим поведение диэлектрической восприимчивости в области температур  $T < T_c$ . В этом случае соотношение (1.8) принимает вид

$$\frac{1}{\chi} = \alpha + 3\beta P^2 = \alpha + 3\beta \left( -\frac{\alpha}{\beta} \right) = -2\alpha = 2\alpha'_c (T - T_c)$$

$$\chi = \frac{1}{2\alpha'_c(T_c - T)} = \frac{C^*}{2(T_c - T)}.$$

Умножив обе части этого соотношения на  $4\pi$ , имеем выражение для диэлектрической восприимчивости

$$\varepsilon = \frac{C}{2(T_c - T)}.$$

Как следует из формул (1.11) и (1.14), при приближении к точке фазового перехода как со стороны сегнетофазы, так и со стороны парафазы величина  $\chi$  стремится к бесконечности. Однако ход этих кривых несимметричен относительно точки фазового перехода. В самом деле, ниже точки фазового перехода  $1/\chi = -2\alpha$ , а выше:  $1/\chi = \alpha$  (см. рис. 1.4).

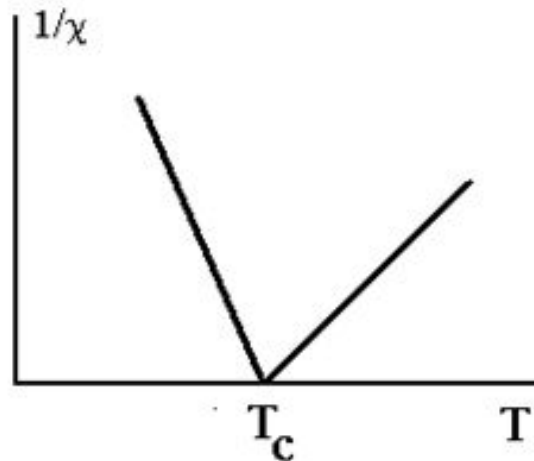


Рис.1.4. Зависимость обратной величины диэлектрической восприимчивости  $1/\chi$  от температуры

Из этих соотношений следует, что тангенс угла наклона графической зависимости обратной восприимчивости от температуры в сегнетофазе отличается по величине от соответствующего тангенса в парафазе в два раза, а знаки их противоположны. Это можно записать в виде

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\chi} \right)_{T < T_c} : \frac{d}{dT} \left( \frac{1}{\chi} \right)_{T > T_c} = -2. \quad (1.15)$$

Последнее соотношение называют правилом "двойки". Это правило сравнительно неплохо выполняется для сегнетоэлектриков с фазовым переходом второго рода. Для ТГС это соотношение равно 2,7.



Таким образом, зависимость для областей  $T < T_c$  и  $T > T_c$  имеет разные наклоны, отличающиеся в два раза:

$$\frac{\chi_+}{\chi_-} = -2 .$$

Это закон «двойки» (рис. . ).



- Значения констант Кюри в зависимости от типа фазового перехода лежат в пределах  $10^3 \div 10^5$  К. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках принято делить на два основных типа - **фазовый переход типа порядок-беспорядок** и **типа смещения**. В соответствии с характером перехода и сами сегнетоэлектрики относят к типу смещения или порядок-беспорядок. У представителей первой группы кристаллов константа Кюри имеет порядок  $10^5$  К, а у представителей второй группы -  $10^3$  К. Кристалл триглицинсульфата относится ко второй группе.

- Значения констант Кюри для ряда сегнетоэлектриков представлены в таблице 1.1.

Вещество	Тип перехода	C, К
Сегнетова соль ( $\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )	порядок-	$2,2 \cdot 10^3$
Дигидрофосфат калия ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ - KDP)	беспорядок	$3,3 \cdot 10^3$
Триглицинсульфат ( $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ )		$3,2 \cdot 10^3$
Титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ )	смещения	$1,5 \cdot 10^5$
Ниобат калия ( $\text{KNbO}_3$ )		$2,0 \cdot 10^5$

Согласно макроскопической (феноменологической) классификации фазовых переходов сегнетоэлектрические ФП делятся на два больших класса: ФП типа смещения и ФП типа порядок – беспорядок. *С микроскопической точки зрения в первом случае выше точки* перехода (точки Кюри  $T_k \approx \theta$ ) *в кристалле существует неустойчивость по отношению к одному из решеточных колебаний, которое называется мягкой модой.*

*По мере понижения температуры и приближения к  $T_k$  частота этой моды колебаний понижается и в пределе стремится к нулю. В результате в точке ФП происходит самопроизвольное смещение подрешеток кристалла, восстанавливающее динамическую устойчивость, причем в сегнетоэлектриках это смещение обуславливает появление спонтанной поляризованности  $P_s$  (а в антисегнетоэлектриках спонтанная поляризация скомпенсирована в подрешетках, так что суммарная  $P_s = 0$ ).*

Особенностью сегнетоэлектрических переходов типа *порядок – беспорядок* является то, что структурные элементы кристалла (молекулы, радикалы, ионы) могут находиться в двух или нескольких равновесных положениях, которые можно охарактеризовать дипольными моментами. **В неполярной (высокотемпературной) фазе, энергия разупорядочивающего теплового движения превышает энергию диполь-дипольного взаимодействия, вследствие чего диполи в каждый момент времени направлены хаотично и суммарная поляризация отсутствует ( $P_c=0$ ).** По мере понижения температуры, за счет диполь-дипольных взаимодействий, в области ФП происходит самопроизвольное упорядочение полярных структурных элементов; при этом в сегнетоэлектриках возникает спонтанная поляризация ( $P_c > 0$ ).

В антисегнетоэлектриках такие диполи выстраиваются антипараллельно и, несмотря на самопроизвольное упорядочение структуры, суммарная спонтанная поляризация отсутствует ( $P_c = 0$ ).

# Рассмотрим теорию фазовых переходов первого рода в сегнетоэлектриках

- Во многих сегнетоэлектрических кристаллах фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу имеет черты фазового перехода первого рода. К таким кристаллам относятся титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ), сульфид сурьмы ( $\text{SbSI}$ ), фторбериллат аммония и др. Характер фазовых переходов в зависимости от величины и знаков коэффициентов разложения свободной энергии  $F$  системы по степеням поляризации может меняться, образуя целый набор фазовых переходов второго и первого рода. Фазовому переходу первого рода в сегнетоэлектриках соответствует скачок первых производных свободной энергии  $F$  по независимым переменным. Как показывают экспериментальные зависимости, в этом случае наблюдается скачок спонтанной поляризации  $P_s$ , энтропии  $S$  и др.

- В соответствии с теорией фазовых переходов второго рода состояние с отличной от нуля спонтанной поляризацией  $P_s$  реализуется при  $\alpha < 0$ ,  $\beta > 0$ . Но состояние с  $P_s \neq 0$  может реализоваться и при  $\alpha > 0$ ,  $\beta < 0$ . При этом ограничиваться членами 4-го порядка уже нельзя, поскольку не выполняется условие минимума  $F$ . В этом случае необходимо учитывать и более высокие члены разложения, например  $\sim P^6$ . При  $\alpha > 0$ ,  $\beta < 0$  и  $\gamma > 0$  может реализоваться минимум зависимости  $F(P)$ . Это будет соответствовать фазовому переходу первого рода.
- В применении к одноосному сегнетоэлектрику разложение свободной энергии по степеням поляризации для фазового перехода первого рода можно записать в виде

$$F = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P^2 + \frac{1}{4} \beta P^4 + \frac{1}{6} \gamma P^6$$

В разложении (1.22) присутствуют только члены с четными степенями, поскольку энергия системы не зависит от направления поляризации. График зависимости свободной энергии  $F$  от поляризации  $P$  для фазового перехода первого рода представлен на рис.1.5. Как видно, зависимость  $F(P)$  имеет более сложный вид, чем в случае фазового перехода второго рода. Рассмотрим особенности зависимости  $F(P)$  при  $T=T_c$ . Как видно из рис. 1.5, кривая имеет три минимума при  $T=T_c$ , т.е. **при одном и том же значении свободной энергии  $F$  может существовать состояние с  $P=0$  и  $P=P_s$ .**

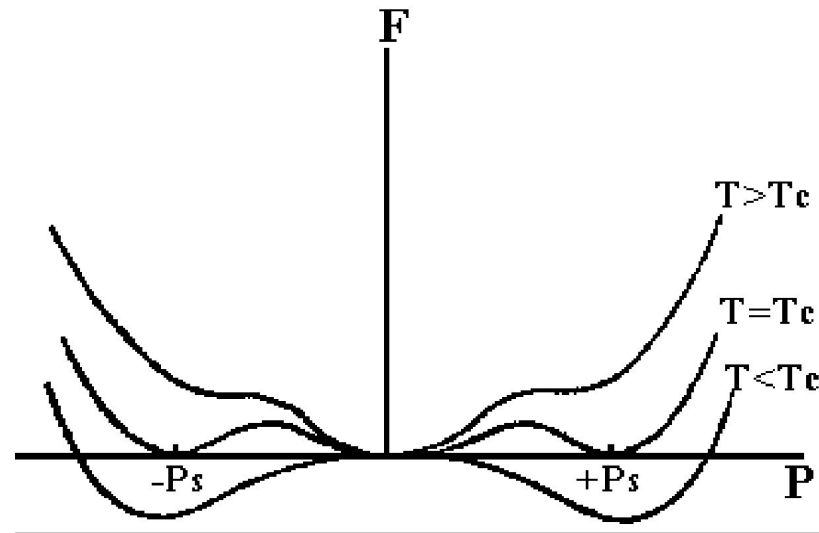


Рис. 1.5. Зависимость свободной энергии от поляризации для фазовых переходов 1 рода

**Этому соответствует одновременное существование полярной и неполярной фаз, что является характерной особенностью фазовых переходов первого рода.** Следовательно, свободная энергия полярного состояния  $F_{P_s \neq 0}$  равна свободной энергии, соответствующей неполярному состоянию  $F_{P_s = 0}$  :



На основании выражения (1.22) можно записать:

$F_{P_S \neq 0} = F_0 + \frac{1}{2} \alpha P_S^2 + \frac{1}{4} \beta P_S^4 + \frac{1}{6} \gamma P_S^6$ , и  $F_{P_S=0} = F_0 + 0$ . Учитывая равенство свободных энергий полярного и неполярного состояния, получим

$$\frac{1}{2} \alpha P_S^2 + \frac{1}{4} \beta P_S^4 + \frac{1}{6} \gamma P_S^6 = 0, \quad (1.24)$$

откуда следует

$$\alpha + \frac{1}{2} \beta P_S^2 + \frac{1}{3} \gamma P_S^4 = 0. \quad (1.25)$$

Используя условие экстремума  $\frac{\partial F}{\partial P} = 0$ , из соотношения (1.22) получим

$$\frac{\partial F}{\partial P} = E = \alpha P + \beta P^3 + \gamma P^5 = 0. \quad (1.26)$$

Полагая, что равновесное значение поляризации  $\underline{P} = P_S$ , имеем

$$\alpha + \beta P_S^2 + \gamma P_S^4 = 0. \quad (1.27)$$

Таким образом, для нахождения связи между коэффициентами разложения имеем два уравнения (1.27) и (1.25):

$$\begin{cases} \alpha + \beta P_S^2 + \gamma P_S^4 = 0, \\ \alpha + \frac{1}{2} \beta P_S^2 + \frac{1}{3} \gamma P_S^4 = 0. \end{cases}$$

Вычитая из первого соотношения второе, получим:

$$\frac{1}{2} \beta P_S^2 + \frac{2}{3} \gamma P_S^4 = 0,$$

откуда

$$P_S^2 \left( \frac{1}{2} \beta + \frac{2}{3} \gamma P_S^2 \right) = 0. \quad (1.28)$$

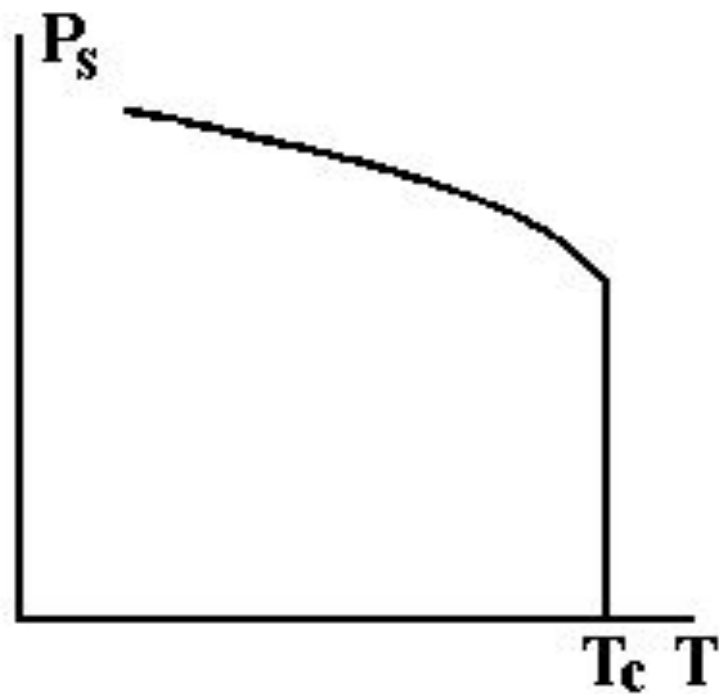
Первое решение уравнения (1.28) приводит к тривиальному результату:  $P_S = 0$ . Второе решение имеет вид

$$P_S^2(T_C) = -\frac{3\beta}{4\gamma}. \quad (1.29)$$

- ▣ Выражение (1.29) имеет физический смысл в том случае, если у  $\beta$  и  $\gamma$  разные знаки ( $\beta < 0$ ,  $\gamma > 0$ ). **Как видно из соотношения (1.29), при температуре Кюри спонтанная поляризация возникает скачком (см. рис. 1.6).** Подставляя значение скачка  $P_S$  при  $T = T_C$  (1.29) в соотношение (1.27), можно определить значение  $\alpha$  при  $T = T_C$ :

$$\alpha_{T_C} = -\beta \left( -\frac{3\beta}{4\gamma} \right) - \gamma \left( -\frac{3\beta}{4\gamma} \right)^2 = \frac{3\beta^2}{16\gamma}$$

**Рис.1.6. Зависимость спонтанной поляризации от температуры для фазовых переходов 1 рода**



□ Из выражения (1.30) видно, что при  $T=T_C$  коэффициент разложения  $\alpha$  не обращается в нуль, а принимает конечное значение. Проанализируем температурную зависимость диэлектрической восприимчивости  $\chi$ . Из соотношения (1.26) можно получить выражение для обратной величины диэлектрической восприимчивости :

$$\frac{1}{\chi} = \frac{\partial E}{\partial P} = \alpha + 3\beta P^2 + 5\gamma P^4.$$

- Используя соотношение (1.29) и полагая  $P=P_S$ , получим :

$$\frac{1}{\chi_-} = \alpha - \frac{9 \beta^2}{4 \gamma} + \frac{45 \beta^2}{16 \gamma} = 4\alpha,$$

где  $\chi_-$  - восприимчивость кристалла, рассматриваемая ниже точки Кюри.

Учитывая приближение  $E=\alpha P$ , получим  $P = 1/\alpha E = \chi_+ E$ , откуда

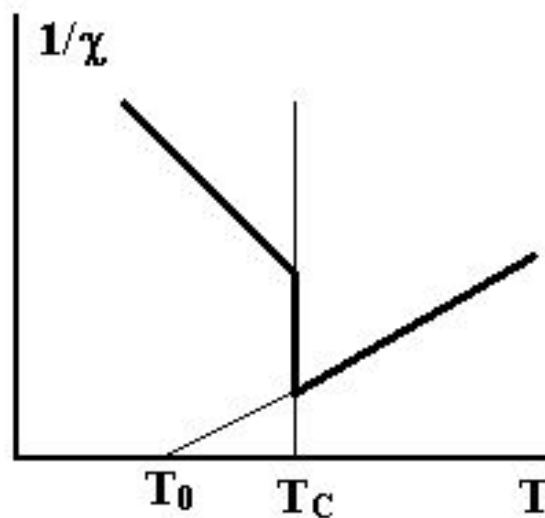
$$\chi_+ = \frac{1}{\alpha}$$

где  $\chi_+$  - восприимчивость выше температуры Кюри  $T_C$ .

$$\frac{\chi_+}{\chi_-} = 4$$

т.е. диэлектрическая восприимчивость при фазовом переходе первого рода испытывает конечный скачок. **В отличие от фазового перехода второго рода коэффициент  $\alpha$  в точке Кюри не обращается в нуль, а значит,  $\chi$  - в бесконечность.**

Рис. 1.7. Зависимость обратной величины диэлектрической восприимчивости  $1/\chi$  от температуры для фазовых переходов 1 рода



- Зависимость  $1/\chi$  от температуры  $T$  для фазовых переходов первого рода представлена на рис. 1.7.
- Экстраполируя зависимость  $1/\chi(T)$  для параэлектрической фазы до пересечения с осью температур, получим характерное значение температуры  $T=T_0$ , где  $T_0$  - температура Кюри –Вейсса.



Из рис. 1.7 видно, что  $1/\chi$  является линейной функцией температуры как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазах вблизи температуры Кюри. Следовательно, при фазовых переходах первого рода диэлектрическая восприимчивость выше точки Кюри подчиняется закону Кюри – Вейсса. Положив:

$$\alpha = \alpha'_{T''} (T - T_o),$$

получим выражение

$$\chi_+ = \frac{1}{\alpha} = \frac{1}{\alpha'_{T''} (T - T_o)} = \frac{C^*}{(T - T_o)},$$

$$C^* = \frac{1}{\alpha'_{T''}}$$

- Отсюда легко получить выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$ . Учитывая, что  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$ , а для сегнетоэлектриков  $\chi \gg 1$ , можно записать, что  $\varepsilon \approx 4\pi\chi$ . Следовательно,

$$\varepsilon = \frac{C}{T - T_0},$$

□ где  $C = 4\pi C^*$  - константа Кюри. Необходимо отметить, что для фазовых переходов второго рода  $T_C = T_o$ , а для фазовых переходов первого рода разность может достигать 10 К.