

УДК 537.611.44

ЭЛЕКТРОГИРАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ВЫСШИХ ФЕРРОИКОВ

Я.О. ШАБЛОВСКИЙ

(Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого)

Рассматривается актуальный вопрос параметрической кристаллооптики – теоретический анализ электрогирации полиморфных кристаллов. Выполнено всестороннее теоретическое исследование совместного влияния температуры и электрического поля на оптическую активность (электрогирацию). Получены результаты, представляющие как теоретический, так и практический интерес. Предложено аналитическое описание электроиндуцированной оптической активности полиморфных гиротропных кристаллов. Получены выражения зависимостей скалярного параметра гирации и электрогирационного коэффициента от температуры и напряжённости электрического поля. Найдена взаимосвязь критических показателей полиморфных гиротропных кристаллов.

Введение. Явление электрогирации заключается в возникновении или изменении гиротропии (оптической активности) среды под действием электрического поля [1].

Предметом настоящего исследования является электроиндуцированная гиротропия полиморфных диэлектрических кристаллов в области структурного фазового перехода.

Полиморфные кристаллы принято разделять на ферроики различных порядков [2]. Порядок n ферроика по определению равен рангу тензора, соответствующего воздействию, «переключающему» домены низкосимметричной структурной модификации кристалла. Среди известных полиморфных гиротропных кристаллов преобладают сегнетоэлектрики ($n = 1$). Сегнетоэластики ($n = 2$) также образуют весьма многочисленный класс кристаллов, однако большинство в нём составляют «смешанные» сегнетоэластики, являющиеся одновременно сегнетоэлектриками; «чистые» сегнетоэластики на практике встречаются чрезвычайно редко. Среди высших ферроиков ($n \geq 3$) практический интерес представляет только небольшая группа малоизученных ферроиков третьего порядка, испытывающих гиротропные фазовые переходы (ФП) – такие, при которых количественной характеристикой различия между структурными модификациями является гиротропия кристалла.

Цель настоящей работы – теоретическое исследование электрогирации в сегнетоэлектриках и гиротропных ферроиках третьего порядка.

Теоретический анализ. Основной количественной характеристикой гиротропии анизотропной среды является скалярный параметр гирации

$$G = g_{ij} m_i m_j,$$

где g – псевдотензор гирации; m – вектор волновой нормали.

В области сегнетоэлектрического ФП, т.е. при малых значениях поляризации P кристалла, псевдоскаляр G можно разложить в ряд [3]:

$$G = G_0 + \Delta G = G_0 + A_1 P + A_2 P^2 + \dots, \quad (1)$$

где константы A_k ($k = 1, 2, \dots$) зависят от направления распространения света, а слагаемое $G_0 = G|_{P=0}$ – вклад «регулярной» составляющей гиротропии, не связанной с доменной структурой. В области ФП эта составляющая имеет заведомо более слабую температурную зависимость, нежели ΔG , поэтому, в соответствии с [3], величину G_0 также разлагают в ряд:

$$G_0 = A + B(T - T_\lambda) + \dots, \quad (2)$$

где T_λ – температура ФП.

Ограничиваясь в (1) и (2) выписанными членами разложения, переходят к следующей форме представления G [3]:

$$G = A + B(T - T_\lambda) + A_1 P + A_2 P^2. \quad (3)$$

Если реполяризация сегнетоэлектрика внешним электрическим полем приводит к изменению знака оптического вращения, т.е. G оказывается нечетной функцией поляризации, то выражение (3) сводится к виду:

$$G = A_1 P, \quad (4)$$

а соответствующие сегнетоэлектрики называют гироэлектрическими [3]. Если же оптическая вращательная способность не изменяется при переполяризации, т.е. гиротропия – четная функция поляризации, то

$$G = A + B(T - T_\lambda) + A_2 P^2, \quad (5)$$

а сегнетоэлектрики называют гипергироэлектрическими [3].

Для количественного описания закономерностей электрогирации необходимо аналитическое выражение зависимости скалярного параметра гирации от температуры T и напряжённости электрического поля E . В силу (4) и (5) требуемая зависимость определяется функцией $P(T, E)$. Найдём её.

Будем исходить из того, что переход кристалла из параэлектрической структурной модификации в сегнетоэлектрическую сопровождается понижением симметрии кристаллической решётки, т.е. её упорядочением. Состояние упорядочивающейся системы описывается термодинамическим потенциалом [4]:

$$\varphi = [\varphi] + \{\varphi\} - qQ, \quad (6)$$

где q – обобщенная координата системы, появляющаяся при упорядочении; $[\varphi] \equiv \varphi|_{q=0}$ – регулярная составляющая термодинамического потенциала φ ; $\{\varphi\}$ – аномальная составляющая, обусловленная упорядочением ($\{\varphi\}|_{q=0} = 0$); Q – упорядочивающее внешнее поле. Для сегнетоэлектрического фазового перехода $Q \equiv E$, а координатой q служит величина электрической поляризации P . Благодаря тому, что

$$\frac{P}{\chi_0 E} < 1, \quad (7)$$

где χ_0 – поляризуемость параэлектрической модификации, составляющую $\{\varphi\}$ можно разложить в ряд:

$$\{\varphi\} = aP + \frac{bP^2}{2!} + \frac{cP^3}{3!} + \frac{hP^4}{4!} + \dots \quad (8)$$

При этом, учитывая (7), пренебрегаем невыписанными слагаемыми.

Независимо от вида $\{\varphi\}$, при $Q = 0$ потенциал φ должен быть инвариантен относительно замены $q \rightarrow -q$ [4]. Исходя из этого в разложении (8) должны отсутствовать слагаемые нечётных порядков:

$$a \equiv 0, \quad c \equiv 0, \dots \quad (9)$$

Тогда, подставляя (8) в (6), в итоге получаем:

$$\varphi = [\varphi] + \frac{bP^2}{2!} + \frac{hP^4}{4!} - PE. \quad (10)$$

Чтобы получить выражение той же степени приближения, что и выражение (3), в равенстве (10) следует принять

$$b = b'(T - T_\lambda).$$

Исходя из требований термодинамической устойчивости, полагаем, что b' и h – положительные константы.

Результаты и их обсуждение. Основываясь на том, что равновесное состояние системы соответствует минимуму её термодинамического потенциала, из (9) находим, что $P(T, E)$ – корень уравнения:

$$b'(T - T_\lambda)P + \frac{hP^3}{3!} - E = 0. \quad (11)$$

Точное решение уравнения (11) громоздко и малоприспособно для практических расчетов. Приближенное решение (погрешность приближения $< 4,5\%$) имеет вид:

$$\begin{aligned} P \approx F_1(t_E) &= \left[b'(1 + t_E \sqrt{1 - t_E}) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad t_E \leq 0, \\ P \approx F_2(t_E) &= (b')^{\frac{1}{3}} \left[(t_E + \sqrt{3})^{-1} + 1 - \frac{\sqrt{3}}{3} \right], \quad t_E \geq 0, \end{aligned} \quad (12)$$

где $t_E = \frac{\sqrt[3]{6b'(T - T_\lambda)}}{(hE^2)^{1/3}}$.

Подставляя полученные формулы (12) в (4) и (5), находим, что для giroэлектриков:

$$\begin{aligned} G &= A_1 F_1(t_E), \quad t_E \leq 0; \\ G &= A_1 F_2(t_E), \quad t_E \geq 0, \end{aligned} \tag{13}$$

а для гипер giroэлектриков:

$$\begin{aligned} G &= A + (hE^2)^{1/3} \frac{Bt_E}{b'} + A_2 F_1^2(t_E), \quad t_E \leq 0; \\ G &= A + (hE^2)^{1/3} \frac{Bt_E}{b'} + A_2 F_2^2(t_E), \quad t_E \geq 0. \end{aligned} \tag{14}$$

Для слабых полей ($E \rightarrow 0$) и для температур, далёких от T_λ , формулы (13) и (14) принимают следующий вид:

- для giroэлектриков:

$$\begin{aligned} G &= A_1 \left(\frac{b'}{h} (T_\lambda - T) \right)^{1/2}, \quad T \leq T_\lambda, \\ G &= 0, \quad T > T_\lambda. \end{aligned} \tag{15}$$

- для гипер giroэлектриков:

$$\begin{aligned} G &= A + \left(A_2 \frac{b'}{h} - B \right) (T_\lambda - T), \quad T \leq T_\lambda, \\ G &= A + B(T - T_\lambda), \quad T > T_\lambda. \end{aligned} \tag{16}$$

Выражения (13) – (16) показывают, что в отсутствие электрического поля оптическая вращающая способность giroэлектриков в точке ФП обращается в ноль, а для гипер giroэлектриков характерен излом зависимости $G(T)$ в этой точке. В то же время при $E \neq 0$ температурная зависимость гиротропии для кристаллов обоих типов – непрерывная гладкая функция без каких-либо особенностей.

Для электрогирационного коэффициента

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial E} \right)_T$$

из (13) и (14) находим, что для giroэлектриков

$$\begin{aligned} \gamma &= A_1 f_1(t_E), \quad t_E \leq 0; \\ \gamma &= A_1 f_2(t_E), \quad t_E \geq 0, \end{aligned} \tag{17}$$

а для гипер giroэлектриков

$$\begin{aligned} \gamma &= 2A_2 f_1(t_E) F_1(t_E), \quad t_E \leq 0; \\ \gamma &= 2A_2 f_2(t_E) F_2(t_E), \quad t_E \geq 0, \end{aligned} \tag{18}$$

где $f_1(t_E) = (t_E + 3F_1^2(t_E))^{-1}$; $f_2(t_E) = (t_E + 3F_2^2(t_E))^{-1}$.

Из формул (17) и (18) вытекают следующие характерные особенности температурного поведения электрогирационного коэффициента γ :

1) при изменении напряженности электрического поля максимум зависимости $\gamma(T)$ смещается вдоль оси температур по закону:

$$T_m = T_c + W_1 E^{2/3}; \tag{19}$$

2) максимальное значение γ_m электрогирационного коэффициента зависит от напряженности приложенного поля:

$$\gamma_m = W_2 E^{-2/3}. \tag{20}$$

Коэффициенты пропорциональности в формулах (19) и (20) выражаются через константы кристалла следующим образом:

- для giroэлектриков:

$$W_1 = \frac{Wh^{1/3}}{b'}, \quad W_2 = A_1 W^+;$$

- для гипергиросэлектриков:

$$W_1 = \frac{Wh^{1/3}}{b'}, \quad W_2 = 2A_2 (E/h)^{1/3} W^+,$$

где

$$W^+ = \left[W + 3 \left(m + (W + \sqrt{3})^{-1} \right)^2 \right]^{-1} h^{-1/3},$$

W – постоянная Видера.

Перейдём к обсуждению электрогирации в области гиротропного ФП в ферроиках третьего порядка.

Первое сообщение об экспериментальном наблюдении такого фазового перехода появилось достаточно давно [5]. Однако впоследствии попытка теоретического исследования этого явления предпринималась только в работе [6], где были выявлены некоторые качественные закономерности гиротропных ФП и предложена их классификация. Поскольку обсуждаемые фазовые переходы являются переходами второго рода, их можно рассматривать как «возмущение» состояния высокосимметричной модификации кристалла в результате искажения его структуры при переходе в низкосимметричную модификацию. С учётом этого для количественного описания гиротропного ФП введём безразмерный параметр g . Многочисленные экспериментальные данные (см., например, [7]) свидетельствуют о том, что если высокотемпературная модификация кристалла центросимметрична, т.е. гиротропия присутствует только в низкотемпературной фазе, то при $\frac{T_\lambda - T}{T_c} \gg 1$ удельное оптическое вращение

$$\rho \rightarrow \rho_\infty = \text{const}.$$

В таком случае

$$g = \frac{\rho}{\rho_\infty}$$

(подразумевается, что величина ρ_∞ известна). Если же высокотемпературная модификация нецентросимметрична, то при $T > T_\lambda$

$$\rho = \rho^+ \approx \rho_\lambda + l(T - T_\lambda), \quad (21)$$

где ρ_λ и l – константы, причем обычно $l \rightarrow 0$. В этом случае функцию $\rho^+(T)$ можно экстраполировать в низкотемпературную фазу и отождествить с регулярной составляющей суммарного вращения ρ , на фоне которой в низкотемпературной фазе возникает приращение

$$\Delta\rho = |\rho - \rho^+|.$$

В таком случае целесообразно выбрать параметр g в виде

$$g = \frac{\Delta\rho}{\rho^+},$$

считая температурную зависимость ρ^+ известной – формула (21).

Рассматривая параметр как обобщённую термодинамическую координату, разложим термодинамический потенциал кристалла в области гиротропного ФП в ряд по этому параметру (ср. (8), (9)):

$$\varphi = [\varphi] + \frac{\alpha g^2}{2!} + \frac{\beta g^4}{4!} + \frac{\eta g^6}{6!} + \dots \quad (22)$$

При этом величина

$$\Gamma = \frac{\partial \varphi}{\partial g} \quad (23)$$

окажется обобщённой термодинамической силой, сопряжённой координате g , а соотношение

$$\Gamma = f(g) \quad (24)$$

будет уравнением состояния кристалла в области гиротропного ФП. Для расчета температурных зависимостей физических величин на основе подобных соотношений необходимо, руководствуясь спецификой задачи, установить либо постулировать вид зависимостей коэффициентов α , β , η , ... от температуры и внешних полей. Предварительно ограничимся следующим предположением. Будем считать, во-первых, что существует аналитическая функция

$$\Gamma = \Gamma(g, t, Y), \quad (25)$$

где $t = \frac{(T - T_c)}{T_c}$; Y – обобщенная термодинамическая сила (давление, напряжённость электрического поля и т.п.), и, во-вторых, что функция (25) представима в виде:

$$\Gamma = g \cdot f(t, g^Z Y^D), \quad (26)$$

где $f(t, g^Z Y^D)$ – однородная функция переменных t , g^Z и Y^D , а Z, D – неизвестные пока степенные показатели, по своему смыслу аналогичные критическим показателям, применяемым в современной теории критического состояния [8] (см. далее формулы (29)).

По определению, однородная функция степени ξ удовлетворяет равенству:

$$f(Qt, Qg^Z QY^D) = Q^\xi f(t, g^Z Y^D). \quad (27)$$

Равновесное значение параметра перехода g , реализующееся в кристалле при заданных внешних условиях, соответствует минимуму термодинамического потенциала. С учётом (23) условие

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial g} \right)_T = 0$$

достижения этого минимума эквивалентно требованию

$$\Gamma = 0. \quad (28)$$

Используя (27), (28), можно показать, что выбор уравнения состояния в форме (26) эквивалентен асимптотическим соотношениям:

$$g = N_g t^{1/Z}; \quad g = R_g Y^{D/Z}; \quad g = F_g \Gamma^{\frac{1}{1+Z\xi}}; \quad \left(\frac{\partial g}{\partial \Gamma} \right)_T = N_T t^{-\xi}, \quad (29)$$

где N_g , N_T , R_g и F_g – постоянные множители.

Связь показателей Z, D и ξ с критическими показателями других характеристик кристалла можно найти, воспользовавшись соотношением для термогирационного коэффициента $\Theta = \left(\frac{\partial g}{\partial T} \right)_E$:

$$\Theta = \left[\frac{\Delta C_Y}{T} \cdot \left(\frac{\partial g}{\partial \Gamma} \right)_T \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (30)$$

Однако для этого вначале необходимо проанализировать поведение величины $(\partial g / \partial \Gamma)$.

Имеем

$$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial g} \right)_T = f(t, g^Z, Y^D) + g \frac{\partial f(t, g^Z, Y^D)}{\partial g}. \quad (31)$$

Используя (27) и (29), находим

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial g} = Q^{-\xi} f(Qt, QN_g t, QY^D) + ZN_g^Z t Q \frac{\partial f(Qt, QN_g t, QY^D)}{\partial(QN_g t)}. \quad (32)$$

Параметр Q , по определению, может быть выбран произвольно. Если $Y = \text{const}$, то удобно выбрать $Q = t^{-1}$. Тогда, возвращаясь к (30) и определяя для Θ критические показатели соотношениями:

$$\Theta = \left(\frac{N_g}{Z} \right) \cdot t^{\frac{1}{Z-1}}, \quad \Theta = R_g Y^\psi,$$

с учетом (29), получаем соотношения, устанавливающие взаимосвязь между критическими показателями гирационных эффектов и критическим показателем теплоемкости α_c :

$$Z = \frac{2}{\alpha_c + \xi + 2}; \quad \Psi = \frac{1}{2} \left(\alpha_c - \frac{Z\xi}{1 + Z\xi} \right). \quad (33)$$

Равенства (33), выведенные из достаточно общих предположений (25) и (26), определяют характер взаимосвязи между критическими показателями. Индивидуальные гирационные свойства ферроиков, подчиняющихся этим равенствам, могут существенно различаться.

Перейдем к более детальному анализу электрогирации высших ферроиков.

Вначале проанализируем наиболее распространенную схему опыта, полагая, что при воздействии на кристалл электрического поля механическое воздействие отсутствует. Разложение (22), соответствующее свободному кристаллу (см. условие (28)), в этом случае следует дополнить кристаллографически инвариантным слагаемым, характеризующим взаимодействие параметра g с обобщенной термодинамической силой Y , в роли которой выступает напряженность внешнего электрического поля E . Пренебрегая в области ФП ($g \ll 1$) вкладом слагаемых высших порядков, от (22) можно перейти к приближенному равенству:

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha g^2}{2} + \frac{\beta g^4}{4} - \zeta g^2 E^2, \quad (34)$$

где

$$\alpha = \alpha'(T - T_\lambda),$$

α' , β и ζ – положительные константы (ср. (10)).

Используя (34), нетрудно выразить равновесное значение параметра перехода:

$$g = \begin{cases} \left[\frac{\alpha'(T_Y - T)}{\beta} \right]^{1/2}, & T \leq T_Y; \\ g = 0, & T > T_Y, \end{cases} \quad (35)$$

где

$$T_Y = \frac{T_\lambda + \zeta E_i^2}{\alpha'}. \quad (36)$$

Из (35) в свою очередь следует, что электрогирационный коэффициент ферроика третьего порядка в области гиротропного ФП приближенно выражается равенством:

$$\gamma \approx \begin{cases} \frac{\zeta E}{[(\alpha'\beta)(T_Y - T)]^{1/2}}, & T \leq T_Y; \\ \gamma = 0, & T > T_Y. \end{cases} \quad (37)$$

Рассмотрим теперь случай, когда электрическое поле E_i и механическое напряжение X_V воздействуют на кристалл одновременно. Практическая значимость такой нетрадиционной схемы опыта обусловлена тем, что определённые сочетания E_i и X_V способны «переключать» домены низкосимметричной модификации кристалла, представляют собой обобщенную термодинамическую силу Γ , сопряженную параметру g (см. формулу (23)). В этом случае разложение (22) следует дополнить слагаемым, учитывающим взаимодействие параметра g с сопряженной ему величиной Γ . Тогда вместо (34) будем иметь

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{\alpha g^2}{2} + \frac{\beta g^4}{4} - \tilde{\zeta} g \Gamma, \quad (38)$$

где $\tilde{\zeta}$ – константа взаимодействия параметра g с обобщенной силой Γ .

Из (38) получаем

$$\gamma = [\alpha^* + 3\beta^* g_0^2]^{-1} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E_i} \right)_T, \quad (39)$$

где $\alpha^* = \frac{\alpha}{\zeta}$; $\beta^* = \frac{\beta}{\zeta}$; g_0 – корень уравнения:

$$\alpha^* g_0 + \beta^* g_0^3 - \Gamma = 0.$$

Если $\Gamma \gg \alpha^*$, то в широкой окрестности точки ФП, т.е. при $0 < \frac{|T - T_\lambda|}{T_\lambda} \leq 1$,

$$g_0 \approx (\Gamma/\beta^*)^{1/3},$$

и гиротропные свойства ферроика нечувствительны к изменениям температуры.

Если же Γ не слишком велико, то при $T < T_Y$

$$\gamma_i \approx \frac{1}{2\alpha^*(T_Y - T)} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E_i} \right)_T, \tag{40}$$

а при $T > T_Y$

$$\gamma_i \approx \frac{1}{\alpha^*(T_Y - T)} \left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E_i} \right)_T. \tag{41}$$

Выражения $(\partial \Gamma / \partial E_i)_T$ для различных гиротропных ФП приведены в таблице.

Обобщенные термодинамические силы при гиротропных фазовых переходах

Гиротропный переход	$\left(\frac{\partial \Gamma}{\partial E_i} \right)_T$
$m3 \rightarrow 23$	$X_\mu, \mu = 4, 5, 6$
$6/mmm \rightarrow 622, 4mm \rightarrow 4, 6mm \rightarrow 6, 4/mmm \rightarrow 422, \bar{6}m2 \rightarrow 32$	$X_4 = X_5, i = 1, 2$
$4/mmm \rightarrow \bar{4}2m; 4/m \rightarrow \bar{4}$	$X_4 = X_5, i = 1, 2; X_6, i = 3$
$mmm \rightarrow 222$	$X_6, i = 1; X_6, i = 2; X_6, i = 3$
$\bar{3}m \rightarrow 32, 3m \rightarrow 3$	$X_4 = X_5, i = 1; X_5 = X_6, i = 2$

Выводы. Предложено аналитическое описание электроиндуцированной оптической активности (электрогирации) полиморфных гиротропных кристаллов. Получены выражения зависимостей скалярного параметра гирации и электрогирационного коэффициента от температуры и напряжённости электрического поля. Найдена взаимосвязь критических показателей полиморфных гиротропных кристаллов. При $E \geq 10^7$ В/м в области ФП возможно спонтанное увеличение электропроводности кристалла, способное приводить к насыщению наблюдаемых температурных зависимостей физических величин. Электропроводность нами не учитывалась, поэтому область применения количественных результатов настоящей работы ограничена величиной $E < 10^7$ В/м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оптические свойства кристаллов / А.Ф. Константинова [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1995. – 261 с.
2. Изюмов, Ю.А. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю.А. Изюмов, В.Н. Сыромятников. – М.: Наука, 1984. – С. 149 – 157.
3. Aizu, K. Reversal in optical rotatory power – gyroelectric and hypergyroelectric crystals / K. Aizu // Phys. Rev. – 1964. – Vol. 133, № 6. – P. 1584 – 1588.
4. Широков, В.Б. Термодинамический анализ упорядочивающихся систем / В.Б. Широков // Физика твердого тела. – 1989. – Т. 31, № 1. – С. 111.
5. Hirotsu, S. Some optical and thermal properties of CsCuCl₃ and its phase transition near 423 K / S. Hirotsu // Journal of Physics. C: Solid State Physics. – 1975. – Vol. 8, № 1. – P. L12 – L16.
6. Konak, C. Gyrotropic phase transitions / C. Konak, V. Kopsky, F. Smutny // J. Phys. C. – 1978. – Vol. 11, № 12. – P. 2493 – 2518.
7. Влох, О.Г. Явления пространственной дисперсии в параметрической кристаллооптике / О.Г. Влох. – Львов: Высш. шк., 1984. – 156 с.
8. Новиков, И.И. Термодинамика спинодалей и фазовых переходов / И.И. Новиков. – М.: Наука, 2000. – С. 136 – 147.

Поступила 09.01.2008