

## Учет тепловых явлений в модели Ландау-Гинзбурга фазового перехода второго рода

А. С. Старков, О. В. Пахомов, И. А. Старков<sup>+</sup>

Санкт-Петербургский государственный университет низкотемпературных и пищевых технологий,  
190002 Санкт-Петербург, Россия

<sup>+</sup>Institute for Microelectronics, Technische Universität Wien, A-1040 Wien, Austria

Поступила в редакцию 2 февраля 2010 г.

Исследовано влияние электрокалорического и пирозлектрического эффектов на фазовый переход в сегнетоэлектрике. Указано на отличие параметров модели Ландау для изотермического и адиабатического процессов. Температурная зависимость спонтанной поляризации описывается специальной функцией (интегралом вероятности), что приводит к исчезновению фазового перехода второго рода.

**Введение.** Одним из наиболее важных свойств сегнетоэлектрических кристаллов, используемых, например, в элементах накопительной памяти, является способность реверсировать направление поляризации электрическим полем. При этом важнейшими параметрами, определяющими возможность их исследования, являются:

- величина электрического поля, при котором происходит переключение спонтанной поляризации,
- время переключения поляризации,
- величина самой поляризации.

Основной характеристикой сегнетоэлектриков является зависимость поляризации  $P$  от приложенного электрического поля  $E$ , которая носит ярко выраженный нелинейный характер, проявляющийся в наличии гистерезиса. Согласно модели Ландау-Гинзбурга (ЛГ), данная зависимость является полиномиальной [1]:

$$E = aP + bP^3, \quad (1)$$

где  $a$  и  $b$  – коэффициенты ЛГ,

$$b = \text{const}, \quad a = a_0(T - T_c),$$

$T$  – температура,  $T_c$  – температура Кюри,  $a_0$  – постоянная Кюри-Вейсса. При  $E = 0$  в сегнетофазе (при  $T < T_c$ ) решением уравнения (1) является  $P = \pm P_s$ , где

$$P_s = \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{b}}$$

– спонтанная поляризация.

Наличие корневой особенности у  $P_s$  приводит к обращению в бесконечность в точке Кюри пироккоэффициента

$$p = \partial P / \partial T,$$

что обуславливает название “фазовый переход второго рода”. Однако этот факт противоречит имеющимся многочисленным экспериментальным данным. Отметим также, что проведенные в последние годы измерения свойств сегнетоэлектриков показали наличие температурного гистерезиса. Поляризация [2], диэлектрическая проницаемость [3, 4] и теплоемкость [5] сегнетоэлектриков зависят не только от температуры  $T$ , но и от того, увеличивается она или уменьшается. Подобное явление не может быть описано в рамках теории ЛГ. Даже если поляризация, температура и напряженность связаны более общим, чем уравнение (1), алгебраическим соотношением, например, полиномом более высокого порядка, то любому значению напряженности отвечает определенный набор поляризаций, каждая из которых не зависит от того, каким образом мы его получили. Для описания гистерезисных явлений необходим переход от алгебраических к дифференциальным уравнениям, подобно тому, как для описания обычного электромагнитного гистерезиса достаточно от уравнения ЛГ перейти к уравнению Ландау-Халатникова (ЛХ) [6–8].

С нашей точки зрения, для более точного описания экспериментальных данных следует совместно описывать электрические и тепловые явления. Так, при увеличении  $p$ , в соответствии с электрокалорическим эффектом (ЭКЭ), изменяется температура и увеличивается пироток

$$j_{pyr} = p \frac{dT}{dt},$$

что приводит к увеличению самой поляризации (пирозлектрический эффект) и уменьшению  $p$ . Таким образом, пирозлектрический коэффициент  $p$  вследствие возникающей обратной связи остается ограни-

ченным. Количественное описание указанных эффектов приводится ниже.

**Учет электрокалорического эффекта для адиабатного процесса.** Электрокалорический эффект заключается в изменении температуры под воздействием электрического поля и может быть описан любым из двух нижеприведенных уравнений [9]:

$$\rho C_E dT = -T p dE, \quad \rho C_P dT = T \frac{\partial E}{\partial T} dP, \quad (2)$$

где  $\rho$  – плотность,  $C_E$  и  $C_P$  – теплоемкости при постоянной напряженности и поляризации. Уравнения (2) являются универсальными и не зависят от явного вида уравнения состояния, связывающего  $P$ ,  $E$ ,  $T$ . Поскольку все входящие в уравнения (2) величины могут быть получены опытным путем, то их удобно использовать при обработке экспериментальных данных.

Формулы (2) написаны в адиабатическом приближении и позволяют достаточно точно описывать ЭКЭ образца при квазистатическом изменении напряженности электрического поля. В случае теплообмена с окружающей средой в нем возникает неоднородное распределение температуры, и (2) должно быть заменено на более сложное уравнение теплопроводности [10–12], в котором учитываются тепловые релаксационные процессы.

Напомним, что в основополагающих работах Л.Д. Ландау температура считалась постоянной, что может быть справедливо при постоянной напряженности, но при изменяющемся электрическом поле будет меняться и поляризация и, следовательно, температура. Мы предлагаем рассматривать уравнения (1) и (2) не по отдельности, как это делалось ранее, а в системе. Выпишем свободную энергию в форме Ландау:

$$F = F_0(T) + a_0(T - T_c) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} - EP,$$

где  $F_0(T)$  – функция только температуры, явный вид которой не регламентируется. Отсюда последовательно находим энтропию

$$S = - \left( \frac{\partial F}{\partial T} \right)_E = -F'_0(T) - a_0 \frac{P^2}{2}$$

и теплоемкости

$$C_E = T \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_E = -T F''_0(T) - a_0 T p P,$$

$$C_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_P = -T F''_0(T).$$

Из приведенных формул следует, что при отсутствии электрического поля в парафазе при  $T < T_c$ , когда  $P = 0$ , теплоемкости  $C_E$  и  $C_P$  совпадают. Производные по температуре, входящие в уравнения (2), вычисляются элементарным образом:

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P = a_0 P, \quad p = - \frac{a_0 P}{a + 3bP^2}.$$

В результате получаем, что для модели ЛГ теплоемкость  $C_P$  (в отличие от  $C_E$ ) является функцией только температуры, а производная

$$\left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_P$$

– только поляризации, при этом второе из уравнений (2) является дифференциальным уравнением с разделяющимися переменными и имеет общий интеграл

$$\int_{T_0}^T \rho \frac{C_P(T)}{T} dT = a_0 \frac{(P^2 - P_0^2)}{2},$$

где  $T_0, E_0$  – начальная температура и поляризация в окрестности точки Кюри. Функцию  $F''_0(T)$  и плотность  $\rho$  можно считать постоянной и ввести обозначение

$$\rho F''_0(T) = -\varkappa.$$

Правомерность такой замены подтверждается экспериментальными данными [13], которые показывают линейную зависимость (вдали от абсолютного нуля) теплоемкости от температуры.

В результате уравнение адиабаты для сегнетоэлектрика принимает вид

$$T = T_0 + \frac{a_0}{2\varkappa} (P^2 - P_0^2), \quad \varkappa = \frac{\rho C_P}{T}. \quad (3)$$

Заметим, что в уравнение (3) входит только  $P^2$ , так как поляризация  $P$  есть векторная величина, и в простейшей рассматриваемой изотропной модели в уравнения для скалярных величин может входить только зависимость от модуля  $P$ . При подстановке (3) в (1) получаем модифицированное уравнение ЛГ

$$E = a_1 P_1 + b_1 P_1^3, \quad (4)$$

где

$$a_1 = a_0 \left( T_0 - T_c - \frac{a_0 P_0^2}{2\varkappa} \right), \quad b_1 = b + \frac{a_0^2}{2\varkappa}. \quad (5)$$

Для частного случая, когда в начальный момент времени электрическое поле отсутствует, задана температура  $T_0$  и поляризация равна спонтанной,  $P_0^2 = -a/b$ , имеем

$$a_1 = a_0 (T_0 - T_c) \left( 1 + \frac{a_0}{2\varkappa b} \right).$$

Таким образом, при учете электрокалорического эффекта уравнение состояния (1) заменяется на аналогичное уравнение (4), в котором адиабатические коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$  связаны с изотермическими  $a$  и  $b$  соотношениями (5). Разница в коэффициентах приводит к отличию и производных величин диэлектрической проницаемости, пирозлектрического коэффициента, теплоемкости и т.д. [14]. Естественно, что подобное отличие сохраняется и при аппроксимации зависимости  $E(P)$  полиномом более высокого порядка.

**Учет пиротока в модели Ландау-Халатникова.** В соответствии с принципами термодинамики неравновесных процессов [15], естественным обобщением (1) на случай неустановившегося состояния является уравнение ЛХ [6]:

$$\alpha \frac{dP}{dt} = E - aP - bP^3. \quad (6)$$

С точки зрения физики процессов, интерпретация (6) сводится к следующему. Поскольку изменение поляризации эквивалентно наличию тока

$$j = \frac{dP}{dt},$$

то этот ток приводит к появлению напряженности поля  $E_{dyn} = \alpha j$ , где  $\alpha$  – “внутреннее” сопротивление. Для произвольного (не обязательно адиабатического) процесса поляризацию  $P$  естественно рассматривать как функцию двух независимых переменных  $E$  и  $T$  и представлять ток  $j$  в виде суммы двух слагаемых:

$$j = \frac{\partial P}{\partial E} \frac{dE}{dt} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{dT}{dt}. \quad (7)$$

Первое слагаемое в правой части (7) есть обычный электрический ток  $j_{el}$ , а второе – пироток  $j_{pyr}$ , который ранее в модели Ландау не рассматривался. Учет пирозлектрического тока и является основной целью настоящей работы. Отметим, что электрическую составляющую можно записать в виде

$$j_{el} = \varepsilon_0 \chi \frac{dE}{dt},$$

где  $\chi$  – диэлектрическая восприимчивость.

Итак, будем рассматривать следующую модификацию уравнения ЛХ:

$$\alpha \left( \frac{\partial P}{\partial E} \frac{dE}{dt} + \frac{\partial P}{\partial T} \frac{dT}{dt} \right) = E - aP - bP^3. \quad (8)$$

При условии малости левой части (8) и при некотором удалении от точки Кюри, приближенное решение (8) можно представить в виде

$$P \approx P_0 + P_a, \quad (9)$$

где  $P_0$  – квазистационарная поляризация (решение уравнения (1)), а

$$P_a = P_E + P_T$$

– динамическая добавка к поляризации, причем  $P_E$  и  $P_T$  – соответственно электрическая и пирозлектрическая части данной добавки:

$$P_E = -\frac{\alpha}{a + 3bP_0^2} \frac{\partial P_0}{\partial E} \frac{dE}{dt}, \quad P_T = -\frac{\alpha}{a + 3bP_0^2} \frac{\partial P_0}{\partial T} \frac{dT}{dt}. \quad (10)$$

Для модели ЛГ производные от поляризации, входящие в (10), могут быть вычислены явно:

$$\frac{\partial P_0}{\partial E} = \frac{1}{a + 3bP_0^2}, \quad \frac{\partial P_0}{\partial T} = -\frac{a_0}{a + 3bP_0^2}. \quad (11)$$

Из приведенных формул следует, что при росте  $E$  в сегнетофазе соответствующая часть добавки уменьшается, а при росте  $T$  поправочное слагаемое  $P_T$  увеличивается. Учет первой поправки  $P_E$  произведен в [8], где показано, что именно эта поправка объясняет имеющееся отличие между прямым измерением изменения температуры  $\Delta T$  при ЭКЭ и измерением температуры  $\Delta T$ , полученным путем пересчета из измерений поляризации. Рассмотрим второй частный случай, когда  $E = \text{const}$ , а температура линейно меняется со временем:

$$T = Vt + T_0,$$

где  $V$  – скорость изменения температуры, а  $T_0$  – начальная температура сегнетоэлектрика. Для нахождения поляризации имеем уравнение

$$\beta \frac{dP}{dT} + a_0(T - T_c)P + bP^3 = E, \quad (12)$$

где  $\beta = \alpha V$ . В отличие от (1) уравнение (12) является дифференциальным и позволяет более точно описать зависимости, полученные экспериментальным путем.

Уравнение (12) также может быть получено из условия минимума свободной энергии:

$$F = F_0(T) + \frac{\beta}{2} \frac{\partial P^2}{\partial T} + a_0(T - T_c) \frac{P^2}{2} + b \frac{P^4}{4} - EP, \quad (13)$$

которое отличается от свободной энергии ЛГ на слагаемое

$$\frac{\beta}{2} \frac{\partial P^2}{\partial T}.$$

В качестве обоснования введения такого слагаемого можно указать на следующее. Влияние температуры на поляризацию в модели ЛГ описывается

множителем  $(T - T_c)$ . В то же время обратное влияние поляризации на температуру (ЭКЭ) в модели ЛГ не учитывается. Поэтому разумно дополнить свободную энергию ЛГ слагаемым, учитывающим изменение тепловой (внутренней) энергии при поляризации. Так как теплоемкость и энтропия зависят от пирозлектрического коэффициента, то естественно дополнить свободную энергию ЛГ слагаемыми, содержащими  $p$ . В силу малости  $p$  и с учетом того, что свободная энергия есть скаляр, единственным кандидатом на включение является скалярное произведение  $p \cdot P$ .

В большинстве случаев пироток является малым, и для количественного описания разницы между поляризацией при нагревании  $P^{(+)}$  и охлаждении  $P^{(-)}$  можно воспользоваться вытекающей из (10) и (11) формулой

$$P^{(+)} - P^{(-)} = \frac{2\beta a_0}{a + 3bP_0^2}. \quad (14)$$

В свою очередь, для разности диэлектрических проницаемостей при нагревании  $\varepsilon^{(+)}$  и охлаждении  $\varepsilon^{(-)}$  с учетом равенства

$$\varepsilon = \frac{1}{\varepsilon_0} \frac{\partial P}{\partial E} + 1$$

имеем

$$\varepsilon^{(+)} - \varepsilon^{(-)} = -\frac{12\beta a_0 b P_0}{(a + 3b_0^2)^4}. \quad (15)$$

Типичный график зависимости нормированной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon_n = \frac{2\varepsilon}{\varepsilon_{\max}^{(+)} + \varepsilon_{\max}^{(-)}}$$

приведен на рис.1.

Формулы (13) и (14) неприменимы вблизи температуры фазового перехода, так как в этом случае вклад пиротока в выражении (13) становится сравнимо большим по отношению к остальным слагаемым. Точное решение уравнения (12), пригодное при всех значениях температуры, удается получить при  $E = 0$ . Спонтанная поляризация при  $\beta > 0$  имеет вид

$$P_s(T) = \left(\frac{a_0\beta}{\pi b^2}\right)^{1/4} \frac{\exp\left[-\frac{a_0(T-T_c)^2}{2\beta}\right]}{\sqrt{1 + \operatorname{erf}\left(\sqrt{a_0/\beta}(T - T_c)\right)}}, \quad (16)$$

где  $\operatorname{erf}(z)$  – интеграл вероятности. Решение (9) выбрано из условия стремления спонтанной поляризации к аналогичной величине для модели ЛГД при больших отрицательных температурах

$$P_s \rightarrow \sqrt{\frac{a_0(T - T_c)}{b}}, \quad T \rightarrow -\infty.$$

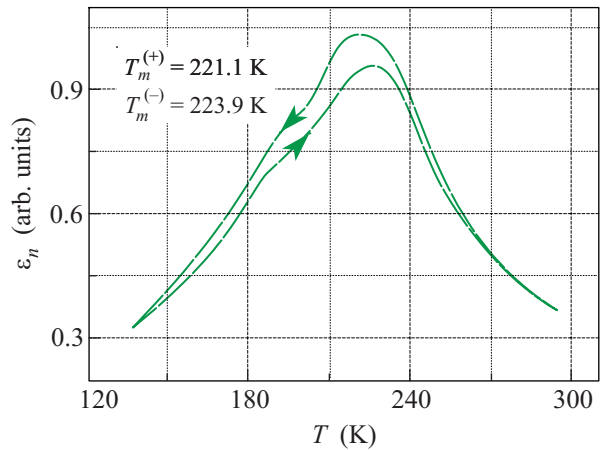


Рис.1. Зависимость нормированной диэлектрической проницаемости от температуры при нагревании и охлаждении

При превышении температуры Кюри

$$P_s \cong \left(\frac{\alpha\beta}{\pi b^2}\right)^{1/4} \exp\left[-\frac{a_0(T - T_c)^2}{2\beta}\right],$$

то есть спонтанная поляризация экспоненциально убывает. Сравнение зависимости (16) и модели ЛГ на основе экспериментальных данных для керамики  $0.87PMN - 0.13PT$  приведено на рис.2.

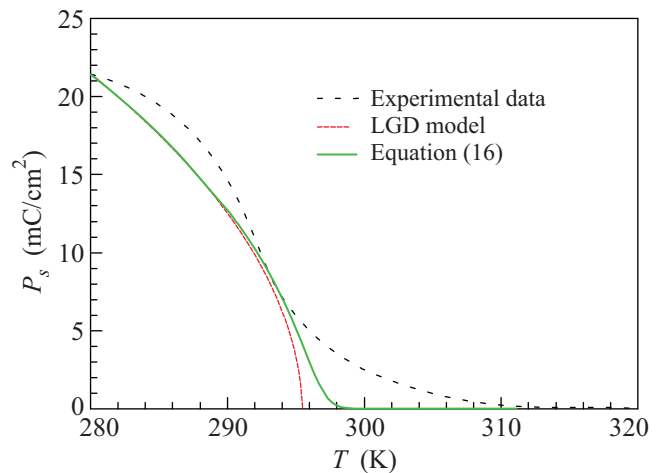


Рис.2. Зависимость спонтанной поляризации для керамики  $0.87PMN - 0.13PT$

Обсудим следствия, вытекающие из замены (1) на (12). Во-первых, пирозлектрический коэффициент  $p$ , рассчитанный по формуле (16), является ограниченным при  $T = T_c$ , то есть фазовый переход в строгом смысле исчезает. Ограниченной будет также и диэлектрическая проницаемость. Во-вторых, спонтанная поляризация в парафазе отлична от нуля в малой, порядка  $\sqrt{\beta/a_0}$ , окрестности точки Кю-

ри. В-третьих, уравнение (12) позволяет описать наличие температурного гистерезиса, и разность физических величин при нагревании и охлаждении оказывается пропорциональной параметру  $\beta$ . В-четвертых, максимум ЭКЭ сдвигается от точки Кюри в сторону больших значений  $T$ .

В заключение авторы выражают признательность А.И. Дедык и Ю.А. Павловой за предоставленные экспериментальные результаты.

Данная работа выполнена при поддержке государственно-аналитической программы "Развитие потенциала высшей школы 2009–2010". Регистрационный номер 2.1.2/5063.

1. В. Л. Гинзбург, УФН **38**, 490 (1949).
2. В. В. Гладкий, В. А. Кириков, Т. Р. Волк и др., ФТТ, **45**, 2067 (2003).
3. М. Е. Гужва, В. В. Леманов, П. А. Марковин, ФТТ, **43**, 2058 (2001).
4. К. А. Верховская, А. А. Плаксеев, А. М. Лотонов и др., ФТТ **51**, 1297 (2009).
5. Е. Д. Якушкин, ФТТ **46**, 325 (2004).
6. Л. Д. Ландау, И. М. Халатников, ДАН СССР **96**, 469 (1954).
7. А. С. Старков, О. В. Пахомов, Вестник МАХ **12**, 30 (2009).
8. А. С. Старков, О. В. Пахомов, Письма в ЖТФ **36**, 3 (2010).
9. J. F. Nye, *Physical Properties of Crystals*, London: Oxford University Press, 1957.
10. M. Marvan, A. K. Jonscher, and J. Fahrlich, J. of the Europ. Ceramic Society **21**, 1345 (2001).
11. А. С. Старков, С. Ф. Карманенко, О. В. Пахомов и др., ФТТ **51**, 1422 (2009).
12. S. F. Karmanenko, O. V. Pakhomov, A. M. Prudan et al., J. of the Europ. Ceramic Society **27**, 3109 (2007).
13. А. М. Алиев, Ш. В. Абдувагидов, А. Б. Батдалов и др., Письма в ЖТФ, **72**, 668 (2000).
14. Е. В. Милов, Б. А. Струков, ФТТ **43**, 495 (2001).
15. С. Де Гроот, П. Мазур, *Неравновесная термодинамика*, М.: Мир, 1964. (S. R. de Groot, P. Mazur *Non-Equilibrium thermodynamics*, Amsterdam, 1962.)