

ИСТОРИЯ РАЗВИТИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА В СССР

Г. А. Смоленский, Л. А. Шувалов

От Курчатова до наших дней

В настоящее время сегнетоэлектрики — вещества, у которых в некотором интервале температур или ниже некоторой температуры возникает спонтанная поляризация в отсутствие внешнего электрического поля, — представляют обширную группу соединений и твердых растворов, обладающих широким спектром характерных явлений и разнообразными физическими свойствами.

Изучение сегнетоэлектриков в последние десятилетия заняло одно из ведущих мест в исследованиях по физике конденсированного состояния вещества. Рассматриваемые при этом проблемы — энгармонизм колебаний и динамика решетки, фазовые переходы, критические и нелинейные явления, электрон-фононные взаимодействия и т. д. — имеют общее физическое значение. Изучение сегнетоэлектриков — это не только фундаментальные исследования, расширяющие наши знания о природе твердых тел. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы находят все более широкое применение во многих разделах современной техники. Их народнохозяйственное значение трудно переоценить. Они используются для изготовления радиотехнических конденсаторов, пьезоэлектрических преобразователей и фильтров и являются практически единственными материалами для гидроакустических устройств, пирозлектрических приемников инфракрасного излучения, в устройствах обработки и хранения информации, в радио-, акусто- и оптоэлектронике. Сегнетоэлектрики особенно эффективны при работе в условиях, требующих высокой радиационной стойкости.

Дальнейший прогресс в поиске, исследовании и разработке новых сегнетоэлектрических и родственных материалов и новых принципов их применений будет в значительной мере определять развитие указанных областей новой техники.

Анализ состояний и тенденций развития науки о сегнето-электричестве и его практических приложениях позволяет утверждать, что как в фундаментальном, так и в прикладном плане исследование этой группы материалов в ближайшие десятилетия будет оставаться на переднем крае науки и техники.

Сегнетоэлектрики все время пополняются новыми группами веществ: сегнетоэластиками, сегнетомагнетиками, сегнетоэлектрическими жидкими кристаллами, сегнетоэлектрическими полимерами, композитами.

На примере сегнетоэлектриков можно диалектически проследить, как

происходило развитие новой области науки, отдать должное интуиции и прогнозам, высказанным пионерами, работавшими в этой области. Так, И. В. Курчатов 50 лет тому назад писал: «. . . можно думать, что только с развитием общих представлений о структуре твердого тела удастся разыскать новые сегнетоэлектрики: но, вместе с тем, кажется несомненным, что эта задача будет успешно разрешена и на пути решения будут получены результаты, в свою очередь существенные в общих вопросах строения материи»*. Ниже будет показана справедливость этого положения на примере как обнаружения новых сегнетоэлектриков, так и получения новых данных о строении материи.

В конце 20-х годов в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе И. В. Курчатовым с сотрудниками были начаты исследования сегнетовой соли. Игорь Васильевич предложил термины «сегнетоэлектричество» и «сегнетоэлектрики», которые ныне приняты в литературе в СССР и в ряде других стран. Уже тогда им и его сотрудниками были получены обширные результаты, положившие начало многим последующим работам. В процессе исследования было выяснено, что электрические особенности кристаллов сегнетовой соли не связаны, как тогда предполагалось, с явлениями высоковольтной поляризации и представляют собой особый класс явлений. В этих исследованиях были изучены свойства сегнетовой соли и твердых растворов на ее основе, установлена сильная зависимость физических свойств от внешних воздействий, обнаружен эффект униполярности и релаксационные явления, развита молекулярная теория сегнетоэлектричества. Эти результаты были обобщены И. В. Курчатовым в его монографии о сегнетоэлектричестве.

В дальнейшем, в 30-е годы, эти исследования были направлены на практические применения сегнетовой соли. В. Вологдин предложил использовать сегнетову соль для умножения частоты, положив начало применения нелинейных диэлектрических свойств сегнетоэлектриков. Изучение Г. М. Михайловым пьезоэлектрических и упругих свойств сегнетовой соли привело в 40-е годы к использованию сегнетовой соли, а затем и кристаллов дигидрофосфата калия — KDP в электро- и гидроакустике. Этому способствовала разработка методов выращивания крупных кристаллов сегнетовой соли и KDP (Н. Н. Шефталъ и др.).

В годы войны в осажденном Ленинграде вышла книга В. Н. Лепешинской «Сегнетова соль и ее применения».

Занимаясь в Физическом институте АН СССР поиском диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью, Б. М. Вул обнаружил (1943—1944 г.) сегнетоэлектрические свойства у титаната бария, открыв тем самым новый этап в истории сегнетоэлектричества. Этот кристалл обладает интересными свойствами.

Прежде всего он кристаллизуется в простой структуре перовскита. Кроме того, титанат бария отличается высокой диэлектрической проницаемо-

* Курчатов И. В. Сегнетоэлектричество. Л.; М.: ГТТИ, 1933, с. 7.

стью, большим пьезомодулем, удобной для технических применений температурой Кюри (120°C), большой механической прочностью, термической устойчивостью, тогда как сегнетова соль имеет низкую температуру Кюри (24°C), гигроскопична и механически не прочна. Еще одна интересная особенность титаната бария — этот кристалл является многоосным сегнетоэлектриком, т. е. в нем существует несколько возможных направлений спонтанной поляризации,— в противоположность сегнетовой соли, которая является одноосной. Поэтому его можно использовать для технических применений в виде поликристаллов (керамики), а не в виде дорогостоящих монокристаллов. При воздействии электрического поля на такой кристалл в нем происходит ориентация доменов, которая сохраняется и после снятия поля. Таким образом, создается как бы квазикристалл. Кроме того, используя обычную керамическую технологию, из поликристаллического титаната бария можно изготовить изделия практически любой формы и размеров из достаточно дешевых окислов или солей соответствующих металлов. Все эти свойства титаната бария сыграли большую роль в развитии работ по физике сегнетоэлектриков и их техническим применениям.

В течение определенного времени (1944—1948 гг.) предполагалось, что среди перовскитов титанат бария является единственным сегнетоэлектриком. Но затем в результате исследований физиков, работающих ныне в Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе (Г. А. Смоленского, В. А. Исупова, В. А. Бокова, Н. Н. Крайник), было доказано, что в действительности многие перовскиты переходят в сегнетоэлектрическое состояние. Множество сегнетоэлектриков было обнаружено в многокомпонентных системах. Известно, что для изучения диаграммы состояний многокомпонентных систем требуются многие месяцы, иногда годы. Для преодоления этих трудностей были предложены некоторые простые принципы «конструирования» сложных соединений. Они сводятся к следующему: необходимо соблюдение электрической нейтральности, выполнение геометрических особенностей элементарной ячейки, основанных на данных о размерах ионов и пустотах в решетке, а также на учете склонности ионов к определенным координационным числам. Эти принципы позволили в сравнительно сжатые сроки синтезировать большое число сегнетоэлектриков сложного состава. При этом были сформулированы требования к электронным оболочкам сегнетоактивных ионов. В настоящее время эти идеи широко используются во всем мире. Наряду с исследованиями, проведенными в Физико-техническом институте, здесь следует отметить также работы сотрудников Ростовского государственного университета (Н. С. Новосильцева, А. Л. Ходакова, Е. Г. Фесенко) и Московского физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Г. С. Жданова, Ю. Н. Венцева).

В 40-е годы А. В. Шубников, опираясь на свое учение о пьезоэлектрических текстурах, получил и изучил текстуры из сегнетовой соли. В 1948 г. в Институте кристаллографии АН СССР впервые были оптически обнаружены домены в сегнетовой соли (М. В. Классен-Неклюдова, М. А.

Чернышева) и началось все более интенсивное кристаллофизическое исследование сегнетовой соли, а затем и других водородсодержащих сегнетоэлектриков. В 50-е годы были установлены общие кристаллографические закономерности доменной структуры сегнетоэлектриков. С помощью принципа Кюри впервые была решена задача об изменении симметрии при всех возможных сегнетоэлектрических фазовых переходах (И. С. Желудев, Л. А. Шувалов). Обнаружено специфическое влияние проникающих излучений на свойства сегнетоэлектриков (В. А. Юрин). Подробно изучены физические свойства кристаллов типа триглицинсульфата, в том числе при импульсном переключении напряжения (В. П. Константинова, К. С. Александров, Л. А. Шувалов, Н. М. Сильвестрова).

Вскоре после открытия титаната бария В. Л. Гинзбург (1946—1949 гг.), эффективно применив теорию фазовых переходов Л. Д. Ландау, создал феноменологическую теорию сегнетоэлектричества, которая до сих пор лежит в основе всех термодинамических описаний сегнетоэлектриков. Затем в развитие идей И. В. Курчатова были созданы так называемые модельные теории. Их сущность заключается в следующем. Рассматривается потенциальный рельеф сегнетоактивного иона, который совершает ангармонические колебания в решетке. Здесь важно отметить, что сегнетоэлектрические явления можно объяснить только в ангармоническом приближении, поскольку при решении уравнения движения иона в гармоническом приближении для смещения иона получается либо нулевое значение, либо бесконечность. Итак, форма потенциального рельефа для сегнетоактивного иона должна быть задана с учетом энгармонизма. Потенциальный рельеф представляет собой широкую потенциальную яму или яму с несколькими локальными минимумами.

Отсюда возникла идея, что сегнетоэлектрики можно разбить на два класса: сегнетоэлектрики типа смещения, у которых постоянный дипольный момент в параэлектрической области отсутствует и возникает только в результате смещения ионов в сегнетоэлектрических областях, и сегнетоэлектрики типа порядок—беспорядок, в которых уже имеются диполи, как в свое время представлял себе И. В. Курчатов для сегнетовой соли и Ланжевэн — для парамагнетиков. При фазовом переходе происходит упорядочение диполей. Модельные теории, конечно, являются приближенными, и, если провести расчеты, то оказывается, что они не дают количественного согласия с опытом. Но вместе с тем эти модельные теории в силу своей наглядности сыграли положительную роль в развитии физики сегнетоэлектриков.

Современной теорией этого класса веществ является так называемая динамическая теория. Она была создана В. Л. Гинзбургом и исходит из того, что рассматриваются не ионы, а колебания решетки — фононы. Отсюда возникла очень интересная идея о мягкой фононной моде. При приближении к фазовому переходу частота одной из фононных мод резко уменьшается. «Смягчение» частоты объясняется компенсацией коротко- и дальнедействующих сил. Следует заметить, что эта идея является весьма общей и реализуется в других типах фазовых переходов. На ее основе стали быстро разви-

ваться оптические и радиоскопические исследования сегнетоэлектрических кристаллов. При этом использовался большой экспериментальный арсенал методик: медленные нейтроны, инфракрасное поглощение, квазиоптика, комбинационное и манделынтам-бриллиэновское рассеяние света, радиоспектроскопия, диэлектрические и акустические исследования при высоких частотах (В. Н. Мурзин, Г. В. Козлов, Ю. М. Поплавков, Б. Г. Вендик, И. В. Иванов, И. П. Григас, И. Г. Синий, С. Д. Прохорова, Д. Ф. Байса и др.).

Кроме мягких мод, вблизи фазовых переходов был обнаружен центральный пик, который возникает в результате взаимодействия этих мод с низкочастотными колебаниями решетки.

Разработана также вибронная теория сегнетоэлектричества, учитывающая электрон-фононное взаимодействие (М. Б. Берсукер, Н. Н. Кристофель).

Продолжавшиеся в 60-е годы поиск и исследование кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков с поливалентными ионами, находящимися в одинаковых кристаллографических положениях в решетке, привели к открытию сегнетоэлектриков с размытыми фазовыми переходами и нового класса веществ с одновременно электрическим и магнитным упорядочением, названных сегнетомагнетиками (Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник). Сегнетоэлектрики с размытым фазовым переходом представляют большую группу веществ, относящихся к неупорядоченным и неравновесным системам и получивших широкое применение в конденсаторостроении. В сегнетомагнетиках обнаружен ряд новых эффектов, и в частности, зависимость поляризации от магнитного поля и намагниченности — от электрического поля. Были начаты исследования большой группы сегнетоэлектриков-полупроводников, в том числе сульфидиода сурьмы (В. М. Фридкин), в которых были обнаружены взаимодействия электронной подсистемы со спонтанной поляризацией.

Потребности лазерной техники привели к широкой постановке электрооптических исследований различных кристаллов, в том числе сегнетоэлектрических (А. С. Сонин, Л. А. Шувалов, К. С. Александров и др.).

В конце 60-х годов и в 70-е годы были сильно продвинуты микроскопические модельные и статистические теории сегнетоэлектричества (В. Г. Вакс, Н. М. Плакида и др.). Стала бурно развиваться феноменологическая теория, к достижениям которой относится разработка сначала теории несобственных, а затем соразмерных переходов вообще и в конкретных кристаллах, в частности (В. Л. Инденбом, А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, Ю. М. Гуфан). Оказалось, что в ряде сегнетоэлектриков, получивших название несобственных, спонтанная поляризация возникает как вторичный эффект.

Следует также упомянуть о сегнетоэластиках, которые можно рассматривать как упругие аналоги сегнетоэлектриков (Л. А. Шувалов, Е. Ф. Дудник). Их можно также разделить на собственные и несобственные. В собственных сегнетоэластиках фазовый переход обусловлен смягчением длинноволновых акустических фононов, тогда как в собственном сегнетоэлектрике — смягчением длинноволновых оптических фононов.

Большой интерес представляет изучение несоразмерных фаз. Эти фазы наблюдаются во многих средах: в металлах, полупроводниках, сегнетоэлектриках, магнитоупорядоченных структурах, ионных и жидких кристаллах. В сегнетоэлектриках в несоразмерной фазе спонтанная поляризация изменяется в пространстве по синусоиде, период которой несоразмерен с периодом элементарной ячейки исходной фазы и много больше ее. Период модуляции составляет 100—1000 Å и меняется с изменением температуры. Обычно наблюдается следующая последовательность фаз при понижении температуры: параэлектрическая несоразмерная сегнетоэлектрическая и упорядоченная сегнетоэлектрическая. Эти результаты были получены методами радиоспектроскопии (И. П. Александрова), субмиллиметровой спектроскопии (Г. В. Козлов), новым методом измерения макроскопического квадрупольного момента (В. В. Гладкий) и др.

В эти же годы был обнаружен ряд новых эффектов. Открыт и исследован эффект электрогирации — изменения или возникновения оптической активности в электрическом поле (И. С. Желудев и О. Г. Влох).

Отметим открытие фононного эха, т. е. эффекта возникновения отклика через определенный промежуток времени после воздействия на кристалл двух электромагнитных импульсов (С. Н. Попов, Н. Н. Крайник, А. Р. Кесель и др.). Возникновение эха есть результат восстановления когерентности акустических колебаний, возбуждаемых радиоимпульсами. Особенно интересным оказалось трехимпульсное эхо, когда третий импульс подается на образец через несколько месяцев после приложения двух предыдущих. Тем самым было обнаружено явление памяти как результат декорирования кристалла, т. е. перераспределения в нем примесей при воздействии первых двух импульсов.

Изучение фоторефракции и фотогальванического эффекта (В. М. Фридкин, М. П. Петров, В. И. Белиничер, Б. И. Стурман, Е. Л. Ивченко, Г. Е. Пикус и др.) при освещении однородных прозрачных кристаллов показало, что в них возникает фотонапряжение (в разомкнутой цепи), которое для высокоомных сегнетоэлектриков достигает десятков киловольт. Рассмотрен механизм фотогальванических эффектов, который базируется на фундаментальном факте асимметрии элементарных электронных процессов в кристаллах без центра инверсии.

Разработана методика визуализации динамики доменов с помощью жидких кристаллов, установлен ряд закономерностей динамики доменной структуры и, что особенно важно, способов управления ею (Л. А. Шувалов, Н. А. Тихомирова).

Среди работ, относящихся к новым классам материалов, следует отметить работы по сегнетоэлектрическим жидким кристаллам: разработка теории (В. Л. Инденбом, С. А. Пикин), экспериментальные исследования (Б. А. Струков, А. А. Сонин). Постепенно расширяются исследования различными методами влияния дефектов на сегнетоэлектрические свойства кристаллов, проводившиеся ранее в традиционном кристаллохимически-эмпирическом

плане. В настоящее время для области вблизи точки Кюри эти исследования опираются на теорию, разработанную А. П. Леванюком, А. С. Сиговым, А. И. Соколовым и др. Последние годы большое внимание уделяется выращиванию различными методами, исследованию и использованию в интегральной оптике тонких пленок сегнетоэлектриков и родственных материалов и слоистых систем (В. А. Дудкевич, Б. Я. Томашпольский).

Исследованию сегнетоэлектриков в диапазоне СВЧ посвящены работы О. Г. Вендика, И. В. Иванова, Ю. М. Поплавке, Э. В. Бурсиана. Здесь интересные результаты получены при изучении нелинейных свойств взаимодействия электромагнитных колебаний с решеткой и диэлектрических потерь. В частности, созданы материалы на основе виртуальных сегнетоэлектриков с минимальными потерями — результаты, важные для применений сегнетоэлектриков в качестве фазовращателей.

Большое внимание проявляется сейчас к дипольным стеклам, в которых диполи зафиксированы в различных направлениях. В этом плане интересны исследования виртуального сегнетоэлектрика — танталата калия с нецентральной примесью лития. До сих пор не удается установить, при какой концентрации лития происходит в этом кристалле фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние при низкой температуре, а при какой образуется дипольное стекло (Г. А. Смоленский, Н. К. Юшин).

Акустика твердого тела, в том числе нецентросимметричных кристаллов, каковыми являются сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики, представляет собой один из бурно развивающихся в последние годы разделов физики твердого тела. Значительный вклад в развитие этой области внесли советские ученые. Еще в 30-е годы появились теоретические работы А. И. Ахиезера, Л. Д. Ландау и Ю. Б. Румера, в которых рассматривались механизмы решеточного затухания высокочастотных акустических волн в кристаллах. В работах К. С. Александрова и Ф. И. Федорова были рассмотрены основные особенности распространения акустических волн в анизотропных средах. Для развития экспериментальных методов акустики твердого тела определяющими явились работы С. Я. Соколова и К. Н. Баранского, которым впервые удалось возбудить в кристаллах акустические волны с гиперзвуковой частотой и исследовать их распространение. В дальнейшем различные аспекты высокочастотной акустики твердого тела развивались в работах Г. А. Смоленского, В. В. Леманова, В. А. Красильникова, Ю. В. Гуляева, С. В. Богданова и др.

Важный этап в развитии акустики твердого тела составляла разработка основ акустоэлектронного взаимодействия в пьезоэлектрических полупроводниках (В. Л. Гуревич, В. И. Пустовойтов и др.). В развитие физики поверхностных акустических волн в пьезоэлектриках большой вклад внесли И. А. Викторов и Ю. В. Гуляев. Интересные работы по взаимодействию вторичных электронов с поверхностными волнами в сегнетоэлектриках (ниобат лития) и пьезоэлектриках выполнили В. В. Леманов и А. Б. Шерман. Этот цикл работ имеет существенное практическое значение в связи с созданием устройств для корреляционной обработки сигналов и других целей.

Очень важный в теоретическом и практическом отношениях раздел акустики твердого тела составляет акустооптика. Возможность взаимодействия оптических и акустических волн в твердых телах была, как известно, предсказана Л. И. Мандельштамом и Л. Бриллюэном еще в 20-х годах. Вскоре это предсказание было экспериментально подтверждено в работах П. Дебая, Е. Ф. Гросса и др. Особенно бурное развитие акустооптика получила после изобретения лазеров. Научные и прикладные аспекты акустооптики развивались в работах И. Л. Фабелинского, Г. А. Смоленского, В. В. Леманова, С. В. Кулакова, С. В. Богданова, Ю. В. Гуляева и др.

Широкие возможности открывает применение сегнетоэлектрических материалов для световодов в интегральной оптике. В световодах удастся реализовать высокие плотности излучения, что позволяет исследовать нелинейные оптические и акустооптические взаимодействия. Обнаружена генерация гармоник в условиях синхронизма, вызванного пересечением различного типа мод; наблюдалось вынужденное мандельштам-бриллюэновское рассеяние света, приводящее к обращению волнового фронта; обнаружена оптическая бистабильность в интегрально-оптическом коммутаторе из ниобата лития. Показана возможность применения пьезоэлектрического и фотогальванического эффектов для регистрации оптического излучения в волноводе, что позволяет создать соответствующую интегрально-оптическую схему.

В настоящее время наиболее широкое распространение получили устройства на основе диффузионных градиентных световодов, получаемых с помощью термодиффузии титана в ниобат лития. Использование электрооптических и акустооптических взаимодействий привело к созданию многих функциональных элементов интегральной оптики, которые зачастую намного превосходят объемные аналоги (А. М. Прохоров, В. В. Леманов, А. Н. Агеев и др.).

Заканчивая настоящий обзор, подчеркнем, что за сравнительно небольшой период времени, отделяющий современную физику сегнетоэлектричества от ранних исследований И. В. Курчатова, эта область науки быстро развивалась и вглубь и вширь, обогащаясь новыми физическими идеями. Это привело к открытию ряда новых материалов и разработке принципов их применений. Следует особо подчеркнуть, что советскими учеными внесен большой вклад в науку о сегнетоэлектричестве.

Источник: **Источник:** Физика: Проблемы. История. Люди: Сб. статей / Сост.: В.М. Тушкевич, Ред. колл.: В.Я. Френкель (пред.) и др. — М.: Наука, 1986.