

С.О. ВОРОНОВ, Ю.М. ПОПЛАВКО

Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”
(Берестейський Просп., 37, Київ 03056)

ЗАСТОСУВАННЯ КОНФІГУРАЦІЙНОЇ ЕНТРОПІЇ ДЛЯ ПОЯСНЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПОЛЯРНИХ КРИСТАЛІВ

УДК 539

Полярні кристали мають унікальну здатність набувати електричної поляризації під дією неелектричних впливів: механічних, теплових, оптичних та інших. Полярні кристали також здатні здійснювати взаємне перетворення механічної, теплової та електричної енергій, виявляючи п'єзоелектричний і піроелектричний ефекти (як прямі, так і обернені). Електричні параметри полярних кристалів істотно залежать від механічних і теплових умов експерименту і, навпаки, їхні теплові та пружні властивості визначаються електричними умовами. У цій роботі унікальні властивості полярних кристалів аналізуються з використанням експериментальних даних і термодинамічного підходу. Зокрема, власна полярність кристалів пояснюється різницею між електронегативностями сусідніх іонів у кристалічній ґратці, а також самоорганізацією динамічних полярних кластерів, яка пояснюється в рамках поняття конфігураційної ентропії. Ці міркування проілюстровано на кількох прикладах: вплив зовнішніх умов на властивості полярних кристалів, збільшення об'єму полярного стану та висока діелектрична проникність релаксорних сегнетоелектриків.

Ключові слова: полярні кристали, п'єзоелектрики, піроелектрики, сегнетоелектрики, електронегативність, конфігураційна ентропія, релаксорні сегнетоелектрики.

1. Вступ

Електрично-полярні матеріали (кристали, поляризована кераміка, тонкі плівки, рідкі кристали тощо) широко використовуються в електроніці, що стимулює їх дослідження [1]. Фундаментальні фізичні дослідження природно проводити саме на полярних кристалах, причому слід зазначити, що прояви їхніх полярних властивостей являють собою складні та різноманітні явища. Полярні кри-

стали виявляють багато фундаментальних, не лише електричних, властивостей. До них передусім належать механічні та теплові явища, у яких полярність кристалів зумовлює п'єзоелектричний і піроелектричний ефекти [2]. Ці явища зумовлені специфічними міжіонними полярними зв'язками, які мають чітко визначений напрямок, що зменшує координаційне число кристалічної ґратки, в результаті чого ґратка має менш щільну структуру з високою ангармонічністю коливань.

Метою цієї роботи є спроба пояснити як причини і закономірності, які сприяють виникненню полярних структур у певних кристалах, так і їхні незвичайні властивості на основі експериментальних даних і термодинамічного аналізу. Теоретичні ідеї включають електронегативність атомів, яка забезпечує утворення полярного зв'язку між катіоном

Цитування: Воронов С.О., Поплавко Ю.М. Застосування конфігураційної ентропії для пояснення особливостей полярних кристалів. *Укр. фіз. журн.* **71**, №10, 783 (2026). © Видавець ВД “Академперіодика” НАН України, 2026. Стаття опублікована за умовами відкритого доступу за ліцензією CC BY-NC-ND (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

та аніоном у кристалічній ґратці, і конфігураційну ентропію, що супроводжує утворення динамічних полярних кластерів у кристалах, які виникають і руйнуються внаслідок теплових коливань кристалічної ґратки.

1.1. Електронегативність

Властивість атома притягувати до себе спільні електрони хімічного зв'язку називають електронегативністю. Вона істотно впливає на міцність утвореного міжатомного або міжіонного зв'язку. Електронегативність визначається зарядом ядра та розташуванням електронів на внутрішніх атомних оболонках, які визначають відстань валентних електронів від ядра і, відповідно, ступінь екранування валентними електронами позитивно зарядженого ядра.

У звичайних молекулярних і металічних кристалах, що складаються з частинок з однаковою електронегативністю, формується високосиметрична (зазвичай кубічна) структура з максимальним координаційним числом 12. Натомість кристали, що складаються з іонів із суттєво різною електронегативністю, схильні до утворення полярних зв'язків; відповідно, вони мають складнішу структуру з меншими координаційними числами (зазвичай 6–8). У полярних кристалах зі змішаними ковалентно-іонними зв'язками розділення зарядів між сусідніми іонами визначається тим, що катіон є значно позитивніше, а аніон – негативніше зарядженим, ніж це впливає з їхньої формальної валентності, а координаційне число може зменшуватися до значення 4–6.

Електронегативність є хімічною властивістю, яка впливає на тип зв'язку, що утворюється між атомами; мала різниця електронегативностей сусідніх атомів сприяє утворенню ковалентного зв'язку, зі збільшенням цієї різниці утворюється йонний зв'язок, а дуже велика різниця електронегативностей сусідніх іонів сприяє утворенню полярного зв'язку. Таким чином, різниця електронегативностей зумовлює специфічний розподіл міжатомної електронної густини.

Полярно-чутливі структури проявляються в кристалах як здатність давати електричний (векторний) відгук на неелектричні скалярні впливи (або на складніші впливи тензорного типу). Гібридизований йонно-ковалентний зв'язок зумовлює

зниження симетрії кристала, тому полярні кристали завжди належать до нецентросиметричних класів. Більше того, саме наявність таких зв'язків визначає нецентросиметричну структуру кристалів. Отже, гібридизований йонно-ковалентний зв'язок є основною причиною піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей. Він ґрунтується на асиметрії розподілу електронної густини вздовж атомних зв'язків, що забезпечує здатність кристала реагувати поляризацією (електричним відгуком) на неелектричні впливи.

Також можна зробити висновок, що внутрішня полярність, яка спостерігається в полярних кристалах, виникає як структурна компенсація різної електронегативності сусідніх іонів [3].

1.2. Конфігураційна ентропія

Серед теплових, механічних та електричних властивостей полярних матеріалів деякі властивості є настільки унікальними, що їх можна пояснити лише припущенням, що тепловий рух у полярних кристалах зумовлює складну самоорганізацію міжатомних зв'язків у динамічні групи кластерів.

До специфічних *електричних* властивостей полярних кристалів (за винятком п'єзоелектричного та піроелектричного ефектів) належать, по-перше, аномально сильне мікрохвильове поглинання квазі-дебаївського типу; по-друге, анізотропія діелектричної проникності більшості полярних кристалів; і по-третє, гігантське значення діелектричної проникності в точці Кюрі у сегнетоелектриках з фазовим переходом другого роду, а також у релаксорних сегнетоелектриках.

До специфічних *механічних* властивостей полярних кристалів належать такі: по-перше, це багаторазове зменшення швидкості пружних хвиль, що свідчить про зменшення пружної сталості з вираженим мінімумом в області фазового переходу до неполярної фази; і по-друге, гідростатичний тиск знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу, ніби “витискаючи” впорядковану полярну фазу та сприяючи її переходу в неупорядкований стан. На відміну від цього, температура фазового переходу в антисегнетоелектричний стан підвищується під дією гідростатичного тиску, який у такий спосіб сприяє антиполярності.

До специфічних *теплових* властивостей полярних кристалів належать такі: по-перше, максимум

теплоємності, який спостерігається поблизу фазового переходу від неполярного стану до полярної фази (аналогічно випадку магнітного впорядкування у феромагнетиках); по-друге, температуропровідність у полярних матеріалах у десятки разів нижча, ніж у неполярних кристалах, і критично зменшується поблизу фазового переходу; і по-третє, спостерігається від'ємний коефіцієнт об'ємного теплового розширення (зазвичай у температурному інтервалі поблизу $0,1\theta_D$; θ_D – це температура Дебая).

Усі перелічені особливості свідчать на користь застосування поняття конфігураційної ентропії. Відомо, що ентропія термодинамічної системи – це міра невпорядкованості системи; вона визначається кількістю станів, доступних окремим частинкам. Проте слід зазначити, що на кількість можливих мікростанів системи також впливає динаміка самоорганізації мікрогруп, що складаються з кількох об'єднаних частинок. Це зумовлює виникнення конфігураційної ентропії, яка є частиною загальної ентропії системи, пов'язаною з розташуванням її складових частинок, а не з їхнім рухом. Вона є мірою невпорядкованості, що виникає внаслідок можливих конфігурацій і кількісно визначається числом можливих способів розташування частинок. Отже, конфігураційна ентропія пов'язана з просторовою невпорядкованістю, тоді як коливальна (або “кінетична”) ентропія пов'язана з невпорядкованістю руху частинок.

Отже, на додаток до традиційної “кінетичної” ентропії [4], пов'язаної з рухом окремих частинок, існує додаткова складова загальної ентропії, зумовлена динамічною перебудовою різних наномасштабних конфігурацій. Крім того, статистична ймовірність існування множини самоузгоджених станів визначає збільшення ентропії. Цей внесок в ентропію відповідає множині способів взаємного розташування частинок, які підтримують певний загальний набір заданих властивостей системи. Отже, конфігураційна ентропія, зумовлена динамічною зміною груп складових частинок, є частиною загальної термодинамічної ентропії системи. У цьому випадку зміна конфігураційної ентропії відповідає такій самій зміні загальної ентропії.

Застосування наведених вище понять для пояснення деяких особливих властивостей полярних кристалів розглядається нижче.

2. Вплив різних умов на властивості полярних кристалів

Умови, за яких проводяться експерименти з полярними кристалами (або здійснюється їхнє застосування), істотно впливають на всі їхні параметри. Тому граничні умови, за яких ці кристали досліджують або застосовують, мають бути чітко регламентовані [5]. Ці умови можуть бути механічними, тепловими або електричними.

2.1. Механічні граничні умови

Однією з таких умов є припущення, що кристал є вільним щодо будь-якої механічної деформації (тобто є вільним від напружень). Це означає, що всі компоненти тензора напружень другого рангу X_{ij} дорівнюють нулю: $X_{ij} = 0$. Для механічно вільного кристала ця умова означає можливість деформації, індукованої тепловим або електричним впливом, тому будь-яка компонента тензора деформацій x_{kl} є можливою. Параметри полярного кристала, вільного від напружень, позначаються верхнім індексом X : діелектрична проникність ε^X , теплоємність C^X , коефіцієнт теплового розширення α^X , пружна жорсткість c^X тощо. Рівняння оберненого п'єзоелектричного ефекту записується як $x = d \cdot E$, де d – п'єзоелектричний модуль.

Іншою ідеалізованою механічною умовою є неможливість будь-якої деформації кристала. У цьому випадку він вважається механічно затиснутим, а його тензор деформацій дорівнює нулю: $x_{kl} = 0$ (тобто будь-яка деформація кристала неможлива). Очевидно, що у статичному випадку (або на низьких частотах) практично неможливо забезпечити такі умови. Однак у реальних експериментах полярний кристал може бути затиснутим власною інерцією, якщо його досліджують на частоті, що перевищує частоти власних електромеханічних резонансів кристала. Параметри механічно затиснутого полярного кристала позначаються як ε^x , C^x , c^x тощо. Рівняння оберненого п'єзоелектричного ефекту записується як $X = e \cdot E$, де e – п'єзоелектрична стала.

Поляризація, індукована електричним полем у звичайному діелектрику, дорівнює

$$D = \varepsilon_0 \varepsilon E = \varepsilon_0 E + P. \quad (1)$$

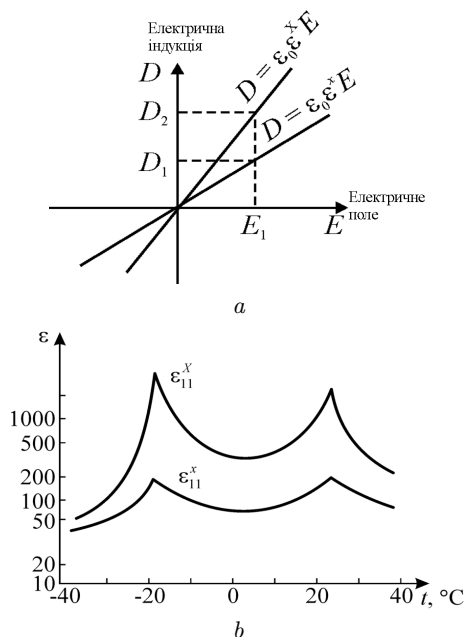


Рис. 1. П'єзоелектричний внесок у діелектричну проникність: залежність електричної індукції D від електричного поля E для вільного ($X = 0$) та затисненого ($x = 0$) п'єзоелектриків (а); температурна залежність діелектричної проникності для вільного (на частоті 10^3 Гц) та затисненого (на частоті 10^{10} Гц) кристалів сегнетової солі Rochelle Salt $\text{KNa}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (б)

Але у випадку п'єзоелектрика необхідно враховувати додаткову індукцію, зумовлену деформацією механічно вільного п'єзоелектрика. Для цього можна використати рівняння прямого п'єзоелектричного ефекту: $P = -ex$. Тому індукція дорівнюватиме $D = \epsilon_0 \epsilon E + ex$. Електромеханічний зв'язок із напруженням X характеризується тією самою п'єзоелектричною сталою e . Тому в законі Гука обернений п'єзоелектричний ефект створює додаткове напруження: $X = cx - eE$. Оскільки кристал є вільним і його п'єзоелектрична деформація відбулася, у п'єзоелектрику відсутнє механічне напруження ($X = 0$). Тому з останнього рівняння випливає, що $x = eE/c$. Підставляючи цей вираз у рівняння (1), отримуємо

$$D = \epsilon_0 \epsilon E + \frac{e^2}{c}. \quad (2)$$

Наведені вище міркування та експериментальний приклад впливу механічних умов на роздільну здатність показано на рис. 1. З наведеного ви-

разу (2) та рис. 1, а випливає, що механічний відгук на прикладене електричне поле підсилює електричну індукцію. У затиснутому п'єзоелектрику, де деформація неможлива ($x = 0$), зовнішнє поле E_1 наводить індукцію $D_1 = \epsilon_0 \epsilon^x E_1$. У вільному п'єзоелектрику ($X = 0$) за того самого поля E_1 індукція є більшою: $D_2 = \epsilon_0 \epsilon^X E_1$.

П'єзоелектричний відгук проявляється як додатковий механізм поляризації, оскільки він імітує відповідний внесок у діелектричну проникність. Якщо п'єзоелектрик є вільним, його проникність становить $\epsilon = \epsilon^X$, тоді як у механічно затиснутому п'єзоелектрику $\epsilon = \epsilon^x$. З наведених вище рівнянь випливає такий зв'язок між ϵ^x та ϵ^X :

$$\epsilon^X = \epsilon^x + \frac{e^2}{\epsilon_0}. \quad (3)$$

Порівняння діелектричної проникності вільного та затиснутого п'єзоелектриків показано на рис. 1, б. Як приклад вибрано добре досліджений сегнетоелектрик. П'єзоелектричний кристал сегнетової солі досліджувався в широкому температурному інтервалі. Діелектричні проникності вільного та затиснутого кристалів істотно відрізнялися в усьому діапазоні температур. Поблизу сегнетоелектричних точок Кюрі ефект затискання особливо великий: $\epsilon^X/\epsilon^x \approx 50$ [6]. На низьких частотах вимірюється саме ϵ^X , оскільки п'єзоелектричний відгук досліджуваного зразка має достатньо часу для встановлення вільного стану ($X = 0$), і саме цей стан робить внесок у діелектричну проникність. На надвисоких частотах, які значно перевищують частоти всіх п'єзоелектричних резонансів, власна механічна інерція досліджуваного зразка унеможливує його п'єзоелектричну деформацію в зовнішньому полі ($x = 0$), і, отже, визначається значенням ϵ^x .

Перехід від підвищеної діелектричної проникності ϵ^X , отриманої для вільного кристала (на низьких частотах), до зниженої проникності ϵ^x , властивої затиснутому кристалу (на дуже високих частотах), супроводжується численними електромеханічними резонансами; див. рис. 2. Показовим прикладом є кристал KH_2PO_4 (KDP), для якого спостерігається рекордне співвідношення $\epsilon^X/\epsilon^x \approx 100$ [6]. У полярному кристалі, вільному від механічної деформації, ніщо не перешкоджає динамічній переорієнтації полярних кластерів в електричному полі (що характеризується конфігурацій-

ною ентропією), і тому діелектрична проникність є підвищеною ($\varepsilon \approx \varepsilon^X$). З тієї самої причини обернений п'єзоелектричний ефект і вторинний піроелектричний ефект вільно проявляються у піроелектриках у цьому випадку. І навпаки, якщо деформація полярного кристала неможлива, внесок конфігураційної ентропії відсутній, переорієнтація полярних кластерів в електричному полі обмежена, і експериментально визначається проникність ε^x . Аналогічно, обернений п'єзоелектричний ефект проявляється не як деформація кристала, а як виникнення механічного напруження. Водночас у піроелектриках вторинний піроелектричний ефект є неможливим.

Різниця між діелектричними проникностями вільного та затиснутого кристала $\varepsilon^X - \varepsilon^x = \varepsilon_{EM}$ називається електромеханічним внеском у діелектричну проникність. На частотній характеристиці $\varepsilon(f)$ ця зміна проявляється як послідовність численних п'єзоелектричних резонансів; див. рис. 2.

2.2. Теплові граничні умови

Теплові граничні умови важливі насамперед для порівняння теорії (яка зазвичай використовує термодинаміку) з експериментальними даними, які отримують у результаті вимірювань на частотах від кілогерц до мегагерц. Отже, можна проаналізувати дві граничні умови, що мають особливе значення передусім для піроелектриків.

Ізотермічна умова ($T = \text{const}$) полягає у припущенні сталості температури T під час дослідження або технічного застосування полярного кристала. Для об'ємних зразків цей випадок малоімовірний, оскільки він можливий лише на дуже низьких частотах, коли є достатньо часу для обміну енергією між досліджуваним кристалом і навколишнім середовищем. Проте в термодинамічних теоріях поляризацію зручно розглядати в ізотермічному наближенні. Слід, однак, зазначити, що ізотермічні умови можуть бути реалізовані під час дослідження та використання дуже тонких плівок, що контактують з теплопровідною підкладкою, а також під час дослідження нанооб'єктів.

Адиабатичне наближення означає сталість ентропії ($S = \text{const}$) під час експериментального дослідження або застосування піроелектричного чи сегнетоелектричного кристала. Ентропія залишається сталою, якщо протягом одного періоду зміни впливу під час вимірювання або роботи об'єкта

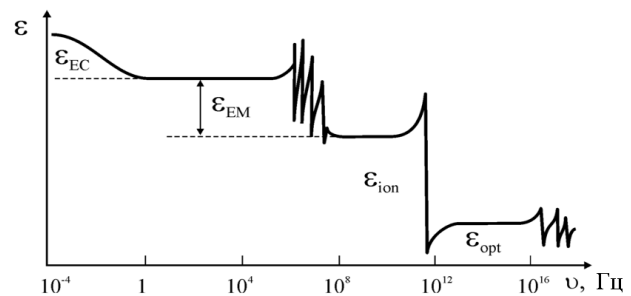


Рис. 2. Частотна залежність внесків деяких механізмів поляризації в діелектричну проникність: ε_{opt} — зміщення електронів, ε_{ion} — зміщення іонів, ε_{EC} — електрокалорична поляризація [7]

не відбувається помітного обміну енергією між полярним кристалом (або полярною плівкою) та навколишнім середовищем. Саме такий випадок реалізується під час дослідження полярних кристалів на звичайних робочих частотах.

У піроелектричному кристалі вимірювана на низьких частотах уявна діелектрична проникність ε^T може містити помітний “електротермічний внесок”, який також називають електрокалоричним внеском; див. рис. 2. Йому відповідає різниця $\varepsilon^T - \varepsilon^S = \varepsilon_{EC}$ між проникністю ε^T , виміряною в ізотермічних умовах, коли $T = \text{const}$ і діелектрик має достатньо часу для обміну енергією з навколишнім середовищем, та проникністю ε^S , виміряною в адиабатичних умовах за сталої ентропії $S = \text{const}$, тобто коли теплообмін неможливий [7].

Як ε_{EC} , так і ε_{EM} є “ефективними” діелектричними проникностями ε_{eff} , які не відповідають визначенню цього параметра за Лоренцом, що включає діелектричну проникність, зумовлену фундаментальними механізмами йонної ε_{ion} та електронної $\varepsilon_{el} = \varepsilon_{opt}$ поляризацій, які є найвищочастотнішими, див. рис. 2.

2.3. Електричні граничні умови

Електричні граничні умови у граничних випадках визначаються особливостями реєструвального електричного кола, з яким контактують електроди полярного кристала.

Перший граничний випадок електричних граничних умов відповідає ситуації, коли поляризація індукується неелектричним (тепловим, механічним або оптичним) впливом, а вхідний опір реєструвального кола є значно меншим за опір самого полярного кристала. Тоді кристал можна вва-

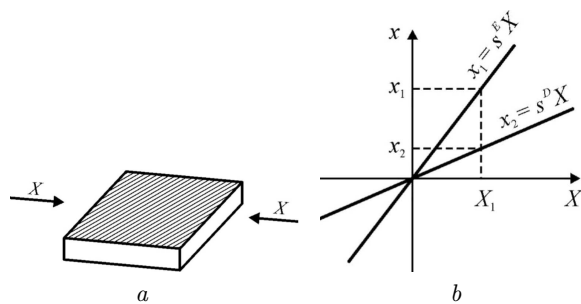


Рис. 3. Різниця пружних податливостей п'єзoeлектрика: механічний вплив на п'єзoeлектричну пластину, заштрихована область позначає електрод (а); закон Гука для розімкненого (s^D) та короткозамкненого (s^E) кристалів (б)

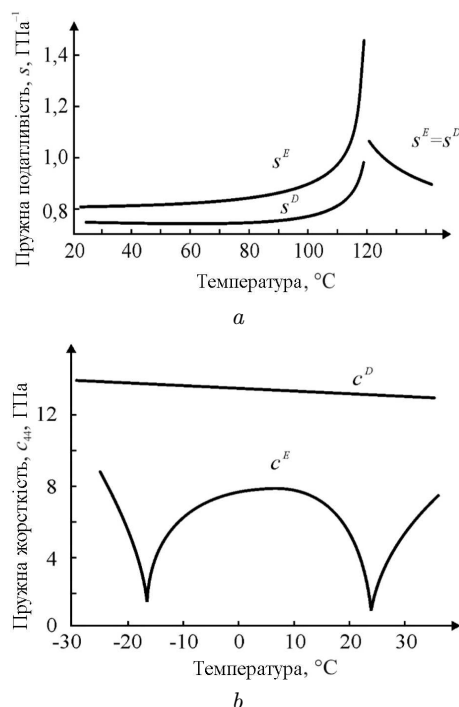


Рис. 4. Вплив електричних умов на пружні властивості п'єзoeлектрика. Пружна податливість титанату барію: розімкнений (s^D) та короткозамкнений (s^E) кристали (а); пружна жорсткість сегнетової солі: розімкнений (c^D) та короткозамкнений (c^E) кристали [2] (б)

жати “короткозамкненим”, а вимірюється електричний струм, що проходить через вхідне коло (звичай підсилювач). У цьому випадку вважається, що поле $E = 0$, тобто полярний кристал є електрично вільним, а його параметри – наприклад, діелектрична проникність, теплоємність, коефіцієнт теплового розширення, пружна жорсткість тощо –

позначаються як ϵ^E , C^E , α^E , c^E тощо. Оскільки електрична індукція дорівнює $D = \epsilon_0 E + P$, то в електрично вільному кристалі $D = P$, а отже, зовнішньо індукована поляризація в полярному кристалі створює електричний струм $j_P = dP/dt$, тобто кристал є джерелом струму.

Другий граничний випадок електричних граничних умов відповідає ситуації, коли полярний кристал є електрично розімкнутим, тобто $D = \epsilon_0 E + P = 0$. Такий кристал є джерелом напруги. У разі використання статичного режиму для дослідження кристала неелектрично індуковану електричну напругу можна виміряти електрометром із великим внутрішнім опором (саме так брати Кюрі відкрили п'єзoeлектричний ефект). Відповідно, параметри полярного кристала позначаються як ϵ^D , C^D , α^D , c^D тощо. Реалізація цієї умови потребує дуже низької провідності кристала: лише в цьому випадку механічно, термічно або оптично індукована поляризація повністю компенсується індукованим електричним полем: $E = -P/\epsilon_0$.

У разі динамічного збудження полярного кристала умова $D = 0$ виконується, наприклад, для ґраткових хвиль, які мають поздовжню поляризацію (на відміну від випадку $E = 0$, коли пружні хвилі в йонному кристалі мають поперечну поляризацію). Важливість врахування граничних умов під час дослідження та застосування полярних кристалів і плівок зумовлена тим, що за своєю фізичною природою вони є електротермомеханічними перетворювачами енергії.

2.4. Залежність механічних властивостей п'єзoeлектрика від його електричного стану

З наведених вище рівнянь і рис. 3 випливає, що пружна податливість розімкнутого п'єзoeлектричного кристала s^D має перевищувати пружну податливість s^E короткозамкненого п'єзoeлектричного кристала. Дійсно, п'єзoeлектричність не може впливати на пружну податливість s^E у короткозамкненому кристалі ($E = 0$). Однак у випадку розімкнутого кола податливість s^D п'єзoeлектричної пластини істотно зменшується; див. рис. 4, б. Відповідно до цих позначень деформацію x можна подати так:

$$x = \left(s^E - \frac{d^2}{\epsilon_0 \epsilon} \right) X = (s^E - K_{\text{coup}}^2 s^E) X = s^D X, \quad (4)$$

де $s^D = s^E(1 - K_{\text{соур}})$, і $K_{\text{соур}}$ – коефіцієнт електромеханічного зв'язку, який показує, яка частина електричної енергії перетворюється п'єзоелектриком на механічну енергію.

Отже, короткозамкнений кристал, у якому $E = 0$, поводить як п'єзоелектричний “генератор електричного струму”, який за електричного навантаження – наприклад, на відносно низький вхідний опір підсилювального пристрою – має меншу механічну жорсткість і під дією певного механічного напруження X_1 реагує більшою механічною деформацією $x = s^E X_1$, ніж такий самий кристал, але електрично вільний, з індукцією $D = 0$, тобто п'єзоелектричний “генератор напруги”, у якому виникає менша деформація $x = s^D X_1$. Причина полягає в тому, що орієнтовані полярні кластери в електрично вільному кристалі зазнають дії електричної сили $E_j = -gX_1$, спричиненої прямим п'єзоелектричним ефектом, уздовж полярної осі, що підсилює опір кластерів їхній деполаризації (тобто збільшує їхню “жорсткість”).

Коли полярний кристал перебуває у розімкнутому стані, на його поверхні внаслідок прямого п'єзоелектричного або піроелектричного ефекту виникає електричне поле, яке утримує полярні кластери орієнтованими, перешкоджаючи їхній вільній динаміці. Водночас роль конфігураційної ентропії зменшується (аналогічно до випадку прикладання до кристала гідростатичного тиску). У результаті пружна податливість s^D зменшується (рис. 3, *b* і 4, *a*) або, що еквівалентно, пружна жорсткість кристала збільшується; див. рис. 4, *b*.

Експериментальне підтвердження цього ефекту показано на рис. 4. У полярній фазі титанату барію (тобто нижче температури його сегнетоелектричного фазового переходу) спостерігається значна різниця між пружною податливістю розімкнутого та короткозамкненого кристалів. Вище температури сегнетоелектричного фазового переходу титанат барію має кубічну центросиметричну структуру і, отже, п'єзоелектричний ефект відсутній; саме тому в параелектричній фазі $s^E = s^D$. Нижче температури фазового переходу титанат барію переходить у тетрагональну полярну фазу, яка характеризується досить сильним п'єзоелектричним ефектом, тому пружна податливість за різних електричних умов суттєво відрізняється:

$s^E > s^D$. Найістотніше пружна податливість s^D зменшується в точці Кюрі.

Аналогічно експерименти із сегнетовою сіллю (див. рис. 4, *b*) показують істотну різницю в пружній жорсткості c (яка є тензором, оберненим до тензора пружної податливості s). Пружна жорсткість c відрізняється для розімкнутого та короткозамкненого випадків:

$$\frac{c_D - c^E}{c_D} = K_{\text{соур}}^2,$$

де $K_{\text{соур}}$ – коефіцієнт електромеханічного зв'язку. Найвиразніша різниця спостерігається в обох точках Кюрі сегнетової солі. Ці дані отримано за допомогою вимірювання швидкості звуку, і в точках Кюрі швидкість звуку в сегнетовій солі зменшується у 8 разів.

Полярно-чутливі структури проявляються в кристалах як здатність давати електричний (векторний) відгук на неелектричні скалярні впливи (або на складніші впливи тензорного типу). Гібридизований йонно-ковалентний зв'язок зумовлює зниження симетрії кристала, тому полярні кристали завжди належать до нецентросиметричних класів. Крім того, саме наявність таких зв'язків визначає нецентросиметричну структуру кристалів. Отже, гібридизований йонно-ковалентний зв'язок є основною причиною піроелектричних і п'єзоелектричних властивостей. Він ґрунтується на асиметрії розподілу електронної густини вздовж атомних зв'язків, що забезпечує здатність кристала реагувати поляризацією (електричним відгуком) на неелектричні впливи.

3. Температурна залежність механічної деформації

У зв'язку з обговоренням властивостей полярних кристалів доцільно навести переконливий приклад, що демонструє прямий зв'язок між коефіцієнтом теплового розширення $\alpha(T)$ і спонтанним структурним упорядкуванням. Сегнетоелектричний титанат барію під час охолодження з високотемпературної неполярної фази зазнає фазового переходу в полярну фазу за температури близько 400 К, що супроводжується появою різкого та глибокого мінімуму на залежності $\alpha(T)$. Як видно з рис. 5, *a*, така поведінка є типовою для сегнетоелектриків і свідчить про збільшення їхнього об'єму під час переходу в полярний стан. Під

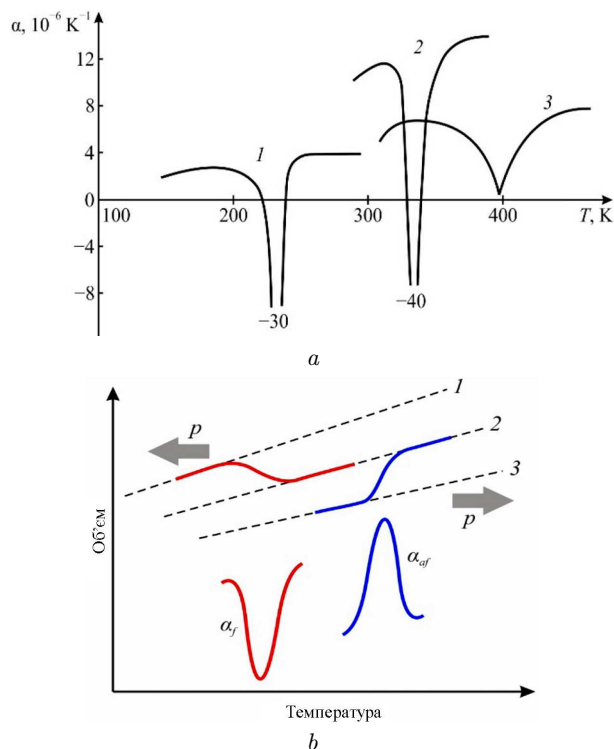


Рис. 5. Температурні залежності для механічної деформації. Коефіцієнти теплового розширення в околі фазових переходів для KH_2PO_4 (1), $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ (2), полікристалічного BaTiO_3 (3) (a). Аномалії об'єму $V(T)$ та $\alpha(T)$ під час параелектричного–сегнетоелектричного ($2 \Rightarrow 1$) та параелектричного–антисегнетоелектричного ($2 \Rightarrow 3$) фазових переходів (b). Позначення кривих: залежність $V(T)$ для полярної фази (1), залежність $V(T)$ для неполярної фази (2), залежність $V(T)$ для антиполярної фази, коефіцієнт теплового розширення для сегнетоелектричного (α_f) й антисегнетоелектричного (α_{af}) переходів (3). Сірі стрілки вказують на напрямок зміщення температури фазового переходу T_C зі збільшенням тиску

час фазового переходу від неупорядкованої параелектричної фази до впорядкованої полярної фази об'єм кристала BaTiO_3 збільшується, а конфігураційна ентропія зменшується внаслідок пригнічення полярних флуктуацій, властивих неупорядкованій параелектричній фазі.

Згідно з вимірюваннями, у залежності $\alpha(T)$ спостерігається глибокий мінімум, тобто у певному температурному діапазоні проявляється від'ємне теплове розширення; див. рис. 5, a. Слід зазначити, що подібна поведінка теплової деформації також характерна для інших сегнетоелектриків, тоді як для антисегнетоелектриків у області фазових

переходів у залежності $\alpha(T)$ спостерігається такий самий за величиною максимум.

Динамічне структурне розупорядкування в BaTiO_3 , який має кубічну структуру, являє собою флуктуації внутрішньої полярності вздовж чотирьох осей симетрії третього порядку типу [111]. Гідростатичний тиск, прикладений до BaTiO_3 за температури нижче точки Кюрі (тобто в його полярній фазі), повертає цей кристал до параелектричної (неполярної) фази з більшою, що природно, конфігураційною ентропією.

Інший добре відомий приклад зв'язку з конфігураційною ентропією спостерігається у впливі тиску на фазовий перехід у воді (H_2O) за температури 273 К. А саме: замерзання води зумовлює утворення льоду, який має збільшений об'єм, але зовнішній тиск повертає лід до неупорядкованої структури води, що має більш виражену конфігураційну ентропію завдяки полярним флуктуаціям.

Отже, аналізуючи від'ємну теплову деформацію в полярних кристалах, слід звернути увагу на те, що $\alpha(T)$ набуває від'ємного значення поблизу сегнетоелектричного фазового переходу, оскільки об'єм низькотемпературної *впорядкованої* фази стає більшим за об'єм того самого кристала, але в його *неупорядкованій* фазі. Проте у випадку антисегнетоелектричного фазового переходу об'єм антиполярної фази, навпаки, зменшується. Відповідно, під час фазового переходу залежність $\alpha(T)$ демонструє максимум; див. рис. 5, b.

У сегнетоелектриках об'єм низькотемпературної частково впорядкованої фази стає більшим за об'єм високотемпературної неупорядкованої параелектричної фази. Гідростатичний тиск, прикладений до BaTiO_3 за температури нижче точки Кюрі (тобто в полярній фазі), повертає цей кристал у параелектричну неполярну фазу, у якій, природно, конфігураційна ентропія є більшою; див. рис. 5, b.

Температура фазового переходу титанату барію ($2 \Rightarrow 1$) знижується зі збільшенням тиску зі швидкістю 5 К/кбар [2]. У результаті за тиску 30 кбар і за кімнатної температури полярна фаза в BaTiO_3 зникає. Вона “витискається” (у сегнетоелектрику PbTiO_3 , швидкість зниження температури фазового переходу становить 8 К/кбар [2]). На рис. 5, b ці процеси схематично проілюстровано, і вони повністю узгоджуються з поняттям конфігураційної ентропії. Очевидно, що збільшення об'єму полярної фази під час сегнетоелектричного переходу су-

проводжується появою мінімуму коефіцієнта теплового розширення.

Навпаки, у випадку антисегнетоелектриків об'єм антиполярної фази зменшується в точці Кюрі T_C . Відповідно, під час фазового переходу залежність $\alpha(T)$ демонструє великий максимум. Як показано в роботі [5], густина антисегнетоелектрика не зменшується (як і у випадку полярних кристалів), а збільшується. Тому ентропія в антиполярній фазі також зменшується. Відповідно, гідростатичний тиск зміщує температуру Кюрі T_C у високотемпературну область; наприклад, для антисегнетоелектрика PbZrO_3 зі швидкістю $+5,5 \text{ K/кбар}$ [2].

Вплив однорідного тиску, збільшення якого пригнічує полярні властивості матеріалу і, навпаки, стабілізує антиполярну фазу, узгоджується з теорією конфігураційної ентропії.

4. Діелектрична проникність релаксорних сегнетоелектриків

Велика діелектрична проникність ϵ становить значний інтерес для електроніки, оскільки дає змогу зменшити розміри компонентів електронних пристроїв. У звичайних діелектриках високочастотна діелектрична проникність зазвичай становить $\epsilon = 2-10$, тоді як у релаксорних сегнетоелектриках та споріднених сегнетоелектриках із неупорядкованою структурою, для яких характерний розмитий фазовий перехід, проникність досягає значень $\epsilon = 10^4-10^5$. Усі ці діелектрики є твердими розчинами двох або більше полярних діелектриків із неоднорідним розподілом різних структурних іонів. Їхня висока діелектрична проникність спостерігається в певному температурному інтервалі, в якому поблизу розмитого фазового переходу відбувається інтенсивне впорядкування розупорядкування полярних кластерів.

Доцільно нагадати, що теоретична межа високочастотної діелектричної проникності твердих тіл може бути оцінена як $\epsilon_{\text{max}} \approx 3 \cdot 10^5$ [5]. Вона відповідає, по-перше, значенню ϵ_{max} у деяких сегнетоелектриках у точці Кюрі (де переорієнтація полярних кластерів є найбільш чутливою до зміни електричного поля), по-друге, миттєвому значенню ефективної діелектричної проникності, якого можна досягти під час перемикавання поляризації сегнетоелектричних доменів (із петлі гістерезису випливає, що $\epsilon_{\text{max}} \sim \partial P / \partial E$).

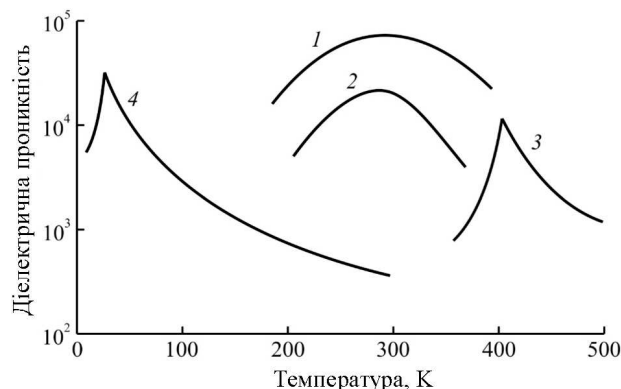


Рис. 6. Температурні залежності діелектричної проникності діелектриків на радіочастотах: релаксорний сегнетоелектрик $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (1), сегнетоелектрик із розмитим фазовим переходом $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$ (2), сегнетоелектрик BaTiO_3 (3), віртуальний сегнетоелектрик SrTiO_3 (4)

Релаксорні сегнетоелектрики є винятковими прикладами керамік і кристалів, які демонструють розмитий фазовий перехід. Їхньою відмінною особливістю є надзвичайне “розм’якшення” їхніх діелектричних і пружних властивостей у широкому температурному діапазоні. Кристалічна ґратка цих речовин містить вбудовані в структуру “жорсткі” наномасштабні полярні утворення, навколо яких динамічні полярні кластери самоорганізуються внаслідок хаотичного теплового руху; цей процес може відбуватися в дуже широкому температурному діапазоні. Відповідно, діелектрична проникність релаксорних сегнетоелектриків демонструє великий і широкий температурний максимум, де також спостерігається гігантська електрострикція.

Слід зазначити, що для технічного застосування таких діелектриків необхідний певний температурний діапазон, у якому їхня діелектрична проникність є практично термостабільною. Звичайні сегнетоелектрики, такі як титанат барію та інші, не відповідають цій вимозі: наприклад, у титанаті барію значення $\epsilon_{\text{max}} \approx 10000$ спостерігається лише в точці Кюрі, а в титанаті стронцію $\epsilon_{\text{max}} \approx 40000$; див. рис. 6, криві 3 та 4. Саме тому в електроніці застосовуються високоефективні мініатюрні конденсатори на основі сегнетоелектриків із розмитим фазовим переходом; вони мають $\epsilon \leq 10000$ у придатному для технічного використання температурному інтервалі. Це відносно термостабільні сегнетоелектричні кераміки, які складаються з

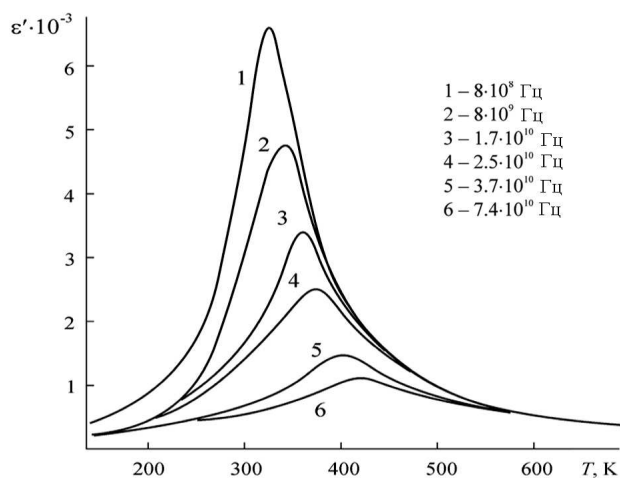


Рис. 7. Температурні залежності діелектричної проникності PMN на високих частотах

численних сегнетоелектричних мікрообластей з різними температурами фазового переходу, що розширює залежність $\varepsilon(T)$, як показано кривою 2 на рис. 6. На сьогодні розроблено релаксорні сегнетоелектрики, у яких $\varepsilon > 50000$; див. рис. 6, крива 1. Фізичною причиною такої великої діелектричної проникності в релаксорах є формування структури, в якій існують високополяризовані та достатньо стабільні нанокластери, що роблять значний внесок у діелектричну проникність у широкому температурному інтервалі.

Технічне застосування релаксорних сегнетоелектриків не обмежується субмініатюрними конденсаторами. Вони можуть застосовуватися в нелінійних оптичних пристроях (завдяки їхній високоневпорядкованій “неергодичній” структурі). Проте через гігантську електрострикцію релаксорні сегнетоелектрики переважно використовуються в безгістерезисних (електрострикційних) приводах у мікромеханіці. Для оцінювання обмежень швидкодії електронних пристроїв на основі релаксорів необхідно досліджувати частотну дисперсію діелектричної проникності в широкому частотному діапазоні. Водночас припускається, що домінуючий внесок у діелектричну проникність релаксорних матеріалів визначається динамічною орієнтацією полярних кластерів відповідно до поняття конфігураційної ентропії.

У сегнетоелектриках типу зміщення різкий максимум діелектричної проникності (криві 3 та 4 на рис. 6) зберігається в широкому частотному діапа-

зоні аж до міліметрових хвиль. Однак у сегнетоелектричних твердих розчинах (крива 2 на рис. 5) і особливо в релаксорних сегнетоелектриках (крива 1 на рис. 5) спостерігається розмитий максимум $\varepsilon(T)$, який зменшується зі зростанням частоти та зміщується в область вищих температур. У релаксорних сегнетоелектриках цей процес триває аж до мікрохвильового діапазону; див. рис. 7.

Температурний максимум діелектричної проникності в релаксорних сегнетоелектриках досліджувався в роботі [8], але на порівняно низьких частотах (до 10^6 – 10^7 Гц). Тому на рис. 6 наведено результати менш відомих мікрохвильових досліджень температурної залежності $\varepsilon'(T)$ дійсної частини діелектричної проникності $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$ кристала магнійніобату свинцю $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) [9]. Очевидно, що температура максимуму ε' , $T_{\varepsilon'_{\text{max}}}$, зміщується в мікрохвильовому діапазоні зі збільшенням частоти. Надалі буде показано, що в мікрохвильовому та низькочастотному інтервалі швидкість дрейфу $T_{\varepsilon'_{\text{max}}}$ істотно відрізняється.

Діелектричні спектри релаксорних сегнетоелектриків досліджувалися в багатьох роботах (див., наприклад, роботи [10,11]), і було встановлено, що як у кристалах PMN, так і в кераміці вони залежать від динаміки релаксації полярних нанокластерів. Переорієнтація та зміна розмірів цих кластерів в електричному полі розглядаються як основні механізми, що проявляються в частотній залежності комплексної діелектричної сталі. Також було встановлено, що тонкі плівки релаксорних сегнетоелектриків демонструють зменшену діелектричну проникність на низьких частотах, тоді як їхній високочастотний ґратковий відгук такий самий, як у монокристалічних/керамічних зразків.

Дослідження показали, що, подібно до PMN, безсвинцева сполука $\text{Ba}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ також демонструє широкий максимум діелектричної проникності, характерний для класичної релаксорної поведінки, зі зміщенням максимуму від 185 K за частоти 100 Гц до 300 K за частоти 1 ГГц. Також було встановлено, що широкосмугова діелектрична спектроскопія монокристала $\text{PZN-8\%PT}$ демонструє ступінчасту аномалію, коли $T_C \approx 415$ K, яка характеризує сегнетоелектричний фазовий перехід. Показано, що сегнетоелектричний перехід (як правило, першого роду) не належить ані до типу зміщення, ані до класичного типу “порядок–

безлад”: він має перехідний характер між обома типами динамічної поведінки. У цих матеріалах для фазових переходів різке збільшення розміру полярних кластерів, які нижче T_C переходять у сегнетоелектричні домени, імовірно, визначає динамічний прояв сегнетоелектричного переходу без істотного розм’якшення фононів.

Для обговорення особливих властивостей кристалів або кераміки релаксорних сегнетоелектриків за допомогою широкосмужової діелектричної спектроскопії їхні діелектричні спектри слід порівнювати зі спектрами класичних сегнетоелектриків (таких як BaTiO_3) і різних сегнетоелектричних твердих розчинів із розмитим фазовим переходом, таких як $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, $(\text{Ba},\text{Sr},\text{Ca})\text{TiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ та інших. Зазначені матеріали також характеризуються широким максимумом $\varepsilon(T)$, пов’язаним із випадковим розподілом ізовалентних катіонів у відповідних підґратках. Неоднорідність складу в мікрообластях супроводжується флуктуаціями температури Кюрі, що породжує широкий максимум у залежності $\varepsilon(T)$. Проте в цьому випадку діелектрична проникність практично не перевищує значення 10^4 . У релаксорних сегнетоелектриках аналогічні структурні позиції займають катіони різної валентності. Наприклад, кристал PMN має $\text{B}^{+2}\text{--B}^{+5}$, композиційне розупорядкування; в іншому випадку, у кристалі калій-літєвого танталату $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ (KLT), неупорядкована структура створюється іонами літію, які розташовані в нецентральных положеннях, з можливими асоціаціями між ними [12].

4.1. Особливості PMN та його твердого розчину

Діелектричні спектри кристалів PMN, які важливі для подальшого обговорення, відтворено на рис. 8.

Під час дослідження діелектричних спектрів використовують поняття комплексної діелектричної проникності: $\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon''$, де ε'' характеризує діелектричні втрати. Залежності $\varepsilon'(\nu)$ за різних температур демонструють згладжену зміну діелектричної проникності з частотою ν . Діелектричний спектр охоплює широкий частотний діапазон (відповідні дані для $\varepsilon''(\nu)$ підтверджують цю особливість).

Можна припустити, що дифузний температурний максимум $\varepsilon_{\text{max}}(T)$ у релаксорних сегнетоеле-

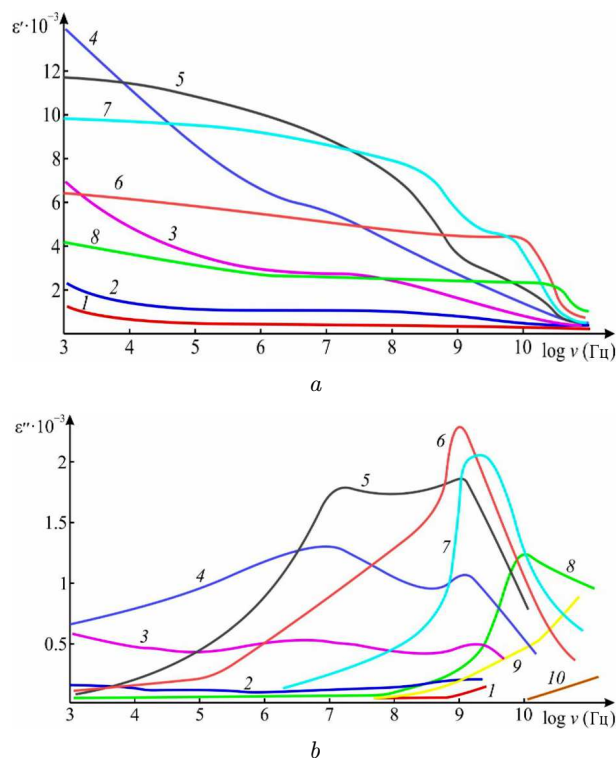


Рис. 8. Діелектричні спектри кристалів PMN: дійсна частина діелектричної проникності $\varepsilon'(\nu)$ (a) та діелектричні втрати $\varepsilon''(\nu)$ за різних температур (b): 140 (1), 200 (2), 240 (3), 270 (4), 290 (5), 300 (6), 320 (7), 360 (8), 400 (9) та 500 K (10)

ктриках є великим через неоднорідність розподілу електричного поля, оскільки поле прикладається переважно до мікрообластей (кластерів) з малими значеннями ε . У результаті поляризованість цих кластерів збільшується, а просторова хвиля нелінійної поляризації поширюється в релаксорі зі швидкістю акустичної моди. Тому в цьому матеріалі в діапазоні частот $10^3\text{--}10^4$ Гц спостерігається сильна ε -дисперсія. Проте лише цей механізм не здатен пояснити властиві релаксорним сегнетоелектрикам великі значення діелектричної проникності ($\varepsilon \sim 10^4\text{--}10^5$), які спостерігаються за слабого електричного поля в широкому температурному інтервалі. Якби релаксор був простим композитом сусідніх полярних кластерів із низькою та високою частотою, значення ε визначалося б переважно кластерами зі зниженою ε , тому не слід було б очікувати настільки великої діелектричної проникності релаксора.

4.2. Порівняння релаксорних і звичайних сегнетоелектриків

Порівняння релаксорних та звичайних сегнетоелектриків типу ABO_3 показано на рис. 9. Порівнюються частотні (у масштабі $\log-\nu$) залежності температури максимуму діелектричної проникності $T_{\epsilon'_{\max}}$, досліджені в широкому частотному інтервалі. По-перше, ці характеристики наведено для типового представника сегнетоелектриків, а саме титанату барію (позначеного як BT на рис. 9, *b*). Водночас положення температури максимуму діелектричної проникності не залежить від частоти, а визначається лише фазовим переходом першого роду. По-друге, для порівняння релаксорних сегнетоелектриків з іншими типами слабковпорядкованих сегнетоелектричних твердих розчинів (кристалів або кераміки) досліджувалися діелектри-

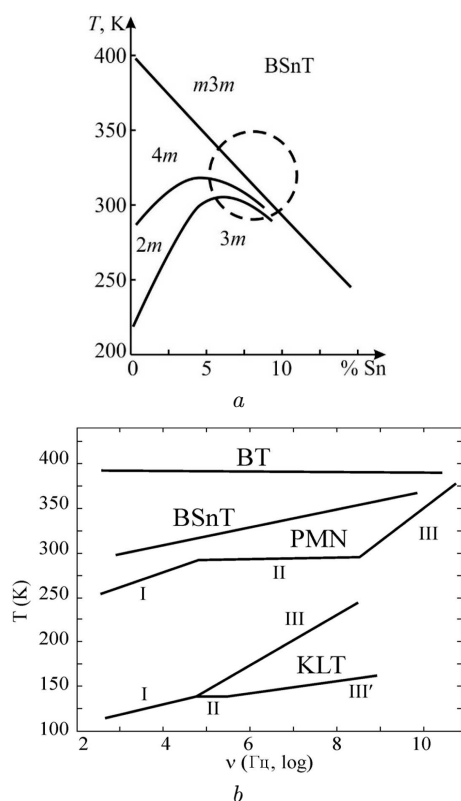


Рис. 9. Сегнетоелектрики з розмитою температурою максимуму діелектричної проникності. Фазові склади твердого розчину $Ba(Ti,Sn)O_3$ за різних концентрацій олова (*a*). Частотні залежності температури максимуму ϵ' у релаксорних сегнетоелектриках PMN і KLT порівняно із сегнетоелектриком $BaTiO_3$ (BT) та твердим розчином BSnT (*b*)

чні спектри нерелаксорних, але неупорядкованих сполук типу ABO_3 . Серед них є нелінійна сегнетоелектрична кераміка типу $B^{+4}-B^{+4}$, розупорядкування якої зумовлене різними розмірами йонних радіусів B^{+4} , наприклад, для різних складів $Ba(Ti, Sn)O_3$ (BSnT); див. рис. 9, *a*. Подібне розупорядкування властиве конденсаторній кераміці типу $A^{+2}-A^{+2}$ з дуже широким розподілом “температур Кюрі” та великими $\epsilon \sim 10^3-10^4$; наприклад, це – сполуки $(Ba, Sr, Ca)TiO_3$. Річ у тім, що ізовалентна заміна обох йонів А і В у перовскітах не порушує електронейтральності цих структур, тому розширення інтервалу “фазового переходу” зумовлене випадковою неоднорідністю зазначених твердих розчинів. У різних мікрообластях сполук такого складу сегнетоелектричний фазовий перехід відбувається за різних температур, наслідком чого є широкий максимум у залежності $\epsilon'(T)$.

Фізичну природу широкого фазового переходу можна зрозуміти з рис. 9, *a* для використовуваного на практиці твердого розчину $BaTiO_3-BaSnO_3$; він відповідає суміші чотирьох різних фаз. Дійсно, зі збільшенням концентрації $BaSnO_3$ температура кубічно-тетрагонального фазового переходу у $BaTiO_3$ ($m3m \rightarrow 4m$) зменшується, починаючи з 400 K, тоді як температури інших фазових переходів (тетрагональна–ромбоєдрична–ортогональна фази, $4m \rightarrow 2m \rightarrow 3m$) зростають. Поблизу складу, що найчастіше використовується, із вмістом 7–12% $BaSnO_3$ можуть співіснувати чотири фази, що призводить до розмиття фазового переходу.

Як видно з рис. 9, *b*, температура $T_{\epsilon'_{\max}}$ для BSnT поступово збільшується з частотою. Оскільки на цьому рисунку використано логарифмічну шкалу ($\log \nu$), швидкість зростання $T_{\epsilon'_{\max}}$ зі зміною частоти можна виразити як $\Delta T/(\log \nu)$, і для BSnT ця швидкість становить ≈ 7 K/Гц. Відповідно, не показані на цьому рисунку розмиті фазові переходи в PZT та LaPZT, а також у сполуках $Ba(Ti, Sn, Zr)O_3$ або $(Ba, Sr, Ca)TiO_3$ також демонструють лінійне зростання залежності $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$. Водночас $BaTiO_3$ (залежність BT на рис. 9, *b*) не змінює з частотою положення температури свого максимуму $\epsilon'_{\max}$ у точці Кюрі: для нього $T_{\epsilon'_{\max}} = T_C$, і тому $\Delta T/(\log \nu) = 0$. Отже, сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом характеризуються розширеним максимумом у залежності $\epsilon'(T)$, пов'язаним із навмисною структурною неоднорідністю.

Діелектрична спектроскопія показує для цих матеріалів лінійне зростання залежності $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$.

Отже, у релаксаторних сегнетоелектриках спостерігається зовсім інша природа залежності $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$; наприклад, для PMN та KLT на рис. 9, *b*. Типові релаксаторні сегнетоелектрики також є кераміками або кристалами перовскітної структури типу ABO_3 , у яких катіони різної валентності випадково займають аналогічні структурні позиції. Ці матеріали мають різні типи структурного розупорядкування; наприклад, типовий представник – кристал PMN – має композиційне розупорядкування $\text{B}^{+2}\text{--B}^{+5}$; інший приклад – твердий розчин залізозольфрамату свинцю $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFW), який характеризується структурним розупорядкуванням $\text{B}^{+3}\text{--B}^{+6}$.

У секціях I залежностей на рис. 9, *b* за відносно низьких частот (приблизно до 10^5 Гц) положення широкого максимуму $\epsilon'(T)$ змінюється з частотою так само, як у сегнетоелектричних твердих розчинах, і з тієї самої причини: через дисперсію внеску доменів у діелектричну проникність. У секціях II залежностей на рис. 9, *b* для релаксаторів типу PMN, починаючи з частоти $\sim 10^5$ Гц і до $\sim 10^8$ Гц, положення максимуму $\epsilon'(T)$ більше не залежить від частоти. Лише починаючи з частоти близько 1 ГГц цей максимум починає зміщуватися зі збільшенням частоти в область вищих температур; див. рис. 9, *b*, секції III. На відміну від звичайних сегнетоелектричних твердих розчинів типу ABO_3 , у сполуці PMN електронейтральність порушується в локальних нанообластях. Поблизу двовалентного йона магнію формується позитивний електричний заряд, який компенсує заповнені оболонки йонів кисню, тоді як поблизу п'ятивалентного йона ніобію з тієї самої причини формується негативний електричний заряд. Ця обставина стимулює виникнення полярних кластерів у структурі PMN, завдяки чому фазовий перехід суттєво розширюється, а структура набуває унікальної податливості, що пояснює надзвичайно високу діелектричну проникність, гігантську електрострикцію тощо.

Метод діелектричної спектроскопії свідчить, що в релаксаторах типу PMN домінують щонайменше два механізми поляризації. Один із них (відповідний високочастотній релаксації) відповідає верхній частині (секції III) залежності $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ на рис. 9, *b* зі швидкістю $\Delta T/(\log \nu) = 30$ К і являє собою релаксаційну динаміку полярних кла-

стерів розміром ~ 10 нм. Ця швидка поляризація зумовлює мікрохвильову діелектричну дисперсію, яка спостерігається в PMN вище від температури ~ 300 К, де існує суперпараелектрична фаза. Проте вище температури ~ 650 К (ця частина не показана на рис. 9, *b*) мікрохвильові дослідження демонструють поведінку, характерну для параелектриків. Отже, вище температури 650 К для кристалів або кераміки PMN виконується закон Кюри–Вейса, оскільки їхній суперпараелектричний стан переходить у звичайний параелектричний.

Низькотемпературна частина I характеристики PMN на рис. 9, *b* зі швидкістю $\Delta T/(\log \nu) \approx 15$ К відповідає механізму релаксації доменів у сегнетоелектричній фазі (під час охолодження розмір кластерів збільшується, і вони перетворюються на малі домени). Відповідно, за температур нижче 250 К дисперсія діелектричної проникності на звукових і радіочастотах (звичайна для доменної поляризації) є найсуттєвішою для PMN. Складнішою для інтерпретації є середня частина залежності $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ – ламана лінія II з дуже низькою швидкістю $\Delta T/(\log \nu) \approx 2$ К. У цьому температурному інтервалі можна припустити динамічне співіснування полярних і неполярних кластерів. За допомогою діелектричної спектроскопії можна окремо дослідити час релаксації $\tau(T)$ цих механізмів та їхній діелектричний внесок $\Delta\epsilon(T)$.

У разі релаксатора типу KLT, секція II на рис. 9, *b* є вузькою, але максимум залежності $\epsilon'(T)$ розщеплюється на два максимуми, температура яких поступово збільшується зі зростанням частоти, але з різним нахилом, як показано в секції III. Це роздвоєння зумовлене різною природою полярних кластерів у структурі KLT: такими, які стимулюються диполями, вбудованими в структуру, та такими, що виникають через нецентральне положення йонів Li^{+1} [12].

Існують різні механізми поляризації. Один із них є безінерційною ґратковою поляризацією, що відповідає моді “м’якого фонона” (цей механізм неможливо показати в обмежених масштабах рис. 9, *b*). Інші два механізми відповідають різним способам, якими рухливі йони Li^{+} можуть переміщуватися в багатоямному потенціалі ґратки (слід пам’ятати, що ця релаксація відбувається у високополяризованій “матриці” KTaO_3 , а рух йонів Li^{+} створює в цій матриці штучний сегнетоелектрик). Один із механізмів релаксації, який є досить швид-

ким, зумовлений термічно активованим рухом окремих йонів Li^+ . Відповідний коефіцієнт швидкості у верхній частині розщепленої характеристики KLT становить $\Delta T/(\log \nu) \approx 20 \text{ K}$; див. рис. 8, *b*. Інший, повільніший механізм релаксації відповідає нижній частині розщепленої кривої (з коефіцієнтом швидкості $\Delta T/(\log \nu) \approx 4 \text{ K}$) і пов'язаний з кореляцією руху сусідніх йонів Li^+ , які утворюють полярні кластери. Під час охолодження збільшення інтенсивності цього руху може переводити KLT із суперпараелектричного стану в “штучний” сегнетоелектрик за температур нижче 120 K .

Отже, метод широкосмугової діелектричної спектроскопії, що охоплює широкий температурний інтервал, дуже чітко виявляє релаксаторні особливості матеріалу, оскільки його залежність $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ має ступінчасту конфігурацію (“класичний” релаксаторний сегнетоелектрик PMN є найкращим прикладом цієї особливості). Є вагомі підстави вважати, що ламана або роздвоєна залежність $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ у релаксаторах зумовлена співіснуванням двох або більшої кількості різних механізмів поляризації.

Отже, частотна залежність $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ демонструє такі типові ситуації.

1. Класичний сегнетоелектрик типу BaTiO_3 (BT) не виявляє зміни температури максимуму ϵ' із частотою в межах нашого експериментального дослідження (до 74 ГГц).

2. Звичайні сегнетоелектричні тверді розчини з розмитим фазовим переходом, такі як $\text{Ba}(\text{Ti},\text{Sn})\text{O}_3$, демонструють зміщення максимуму $\epsilon'(T)$ у бік вищих температур зі зростанням частоти. Просте пояснення цієї частотної залежності зростання $T_{\epsilon'_{\max}}$ полягає в дисперсії діелектричної проникності сегнетоелектрика, зумовленій поляризацією доменних стінок у полярній фазі (яка відсутня в параелектричній фазі).

3. Релаксаторний сегнетоелектрик демонструє ламану залежність $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$. Існує частотний інтервал (10^5 – 10^8 Гц для PMN), у якому положення $T_{\epsilon'_{\max}}$ практично не змінюється з частотою (або ця зміна є дуже малою). У деяких релаксаторних сегнетоелектриках характеристика $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$ демонструє роздвоєння. Прикладом є KLT, який має два різні механізми поляризації, що відповідають різним способам переміщення рухливих йонів Li^+ у багатоямному потенціалі ґратки. Є переконливі докази того, що в релаксаторних сегнетоелектри-

ках співіснують два або більше типів полярних кластерів.

4. Як впливає з наведеного вище, найбільш імовірними механізмами двох основних діелектричних внесків у дифузний максимум діелектричної проникності є такі: низькочастотний (1 – 10^5 Гц) внесок у широкий ϵ -максимум, який зазвичай інтерпретується як “переорієнтація дипольних моментів полярних нанорегіонів”. Тут він зумовлений сильним електромеханічним зв'язком “м'яко-поляризовних” полярних областей, у яких електрострикція переходить у п'єзоелектричний ефект. Високочастотний (10^8 – 10^{10} Гц) внесок у діелектричну проникність зазвичай пояснюють рухом меж полярних нанообластей. Він нагадує мікрохвильову дисперсію діелектричної проникності в сегнетоелектриках, зумовлену їхньою багатодоменною структурою, і в цій роботі він пояснюється за допомогою “замороженої параелектрики” на межах полярних нанообластей.

Отже, сегнетоелектрики з частково неупорядкованою структурою демонструють погіршений (розмитий) фазовий перехід, який характеризується розширеним максимумом залежності $\epsilon(T)$. За небагатьма винятками, сегнетоелектрики з розмитим фазовим переходом є звичайними твердими розчинами, що характеризуються неоднорідним розподілом структурних іонів. Винятковим випадком кристалів з розмитим фазовим переходом є релаксаторні сегнетоелектрики, відмінною особливістю яких є надзвичайне “розм'якшення” їхніх діелектричних, пружних та оптичних властивостей у широкому температурному діапазоні. Особливістю діелектричного спектра релаксаторних сегнетоелектриків є ламана або роздвоєна залежність $T_{\epsilon'_{\max}}(\log \nu)$; за цією ознакою релаксор можна відрізнити від звичайних сегнетоелектричних твердих розчинів. Низькочастотний механізм дисперсії діелектричної проникності релаксора пояснюється сильним електромеханічним зв'язком “м'яких поляризованих” полярних областей, тоді як мікрохвильова ϵ -дисперсія зумовлена “замороженою параелектрикою” на межах між полярними областями (подібно до доменних стінок у сегнетоелектриках).

5. Висновки

Метою цієї роботи є пояснення деяких особливостей полярних кристалів, які широко використовуються в електроніці. Полярні кристали де-

монструють тісний взаємозв'язок між їхньою внутрішньою поляризацією та механічними і тепловими властивостями. Встановлено, що внутрішня полярність, яка спостерігається в полярних кристалах, виникає як структурна компенсація різної електронегативності сусідніх іонів. У цьому випадку елементарні полярні моменти, що виникають під впливом теплового руху, об'єднуються в динамічно самоорганізовані полярні кластери; цей процес керується конфігураційною ентропією. Утворена структура є дуже чутливою до будь-яких механічних або теплових впливів на полярний кристал. Зокрема, збільшення гідростатичного тиску пригнічує ефект самоорганізації кластерів через зменшення конфігураційної ентропії. Стиснення полярних кристалів знижує температуру сегнетоелектричного фазового переходу. Навпаки, температура антисегнетоелектричного переходу підвищується під дією гідростатичного тиску, що стабілізує антиполярність. Також показано, що релаксаторні сегнетоелектрики, які характеризуються гігантською діелектричною проникністю, є винятковим випадком кристалів з розмитим фазовим переходом, відмінною особливістю яких є надзвичайне “розм'якшення” їхніх діелектричних та пружних властивостей у широкому температурному інтервалі.

1. M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials* (Oxford, 2001).
2. J.C. Burfoot, G.W. Taylor. *Polar Dielectrics and Their Application* (Macmillan Press, 1979).
3. S.O. Voronov, V.A. Kazmirenko, Yu.M. Poplavko. Reciprocity of electrical conductance and polarization in their frequency dependence. *Ukr. J. Phys.* **69**, 104 (2024).
4. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics* (John Wiley, 2005).
5. Y.M. Poplavko. *Electronic Materials. Principles and Applied Science* (Elsevier, 2019).
6. Y.M. Poplavko. *Functional Dielectrics in Electronics* (Elsevier, 2021).
7. *Springer Handbook of Materials Data. 2th ed.* Edited by W. Martienssen, H. Warlimont (Springer, 2018).

8. G.A. Smolensky, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasinkov, M.S. Shur. *Ferroelectrics and Antiferroelectrics* (Nauka, 1971).
9. Y.M. Poplavko, The nature of large dielectric constant in relaxor ferroelectrics. *Ferroelectrics* **298**, 253 (2004).
10. V. Bovtun, S. Veljko, S. Kamba *et al.* Broad-band dielectric response of $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ relaxor ferroelectric: Single crystals, ceramics and thin films. *J. Euro. Cer. Soc.* **26**, 2867 (2006).
11. V. Bovtun, S. Kamba, S. Veljko *et al.* Relaxor-like behavior of lead-free $\text{Sr}_2\text{LaTi}_2\text{Nb}_3\text{O}_{15}$ ceramics with tetragonal tungsten bronze structure. *J. Appl. Phys.* **101**, 054115 (2007).
12. M.A. Leschenko, Y.M. Poplavko, V.P. Bovtun. Relaxation anomalies in $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$ single crystals. *Ferroelectrics* **131**, 213 (1992).

Одержано 03.03.26

Переклад українською мовою О. Войтенка

S.O. Voronov, Yu.M. Poplavko

CONFIGURATIONAL ENTROPY APPLICATION TO EXPLAIN POLAR CRYSTALS PECULIARITIES

Polar crystals possess a unique ability to acquire electrical polarization by means of non-electrical influences: mechanical, thermal, optical, and other impacts. Polar crystals are also capable of mutual transformation of mechanical, thermal and electrical energy, demonstrating piezoelectric and pyroelectric effects (both direct and inverse). The electrical parameters of polar crystals strongly depend on the mechanical and thermal conditions of the experiment and, conversely, their thermal and elastic properties are determined by electrical conditions. In this paper, the unique properties of polar crystals are analyzed using experimental data and thermodynamics. In particular, the intrinsic polarity of crystals is explained by the difference in electronegativity of neighboring ions in the crystal lattice, and by self-organization of dynamic polar clusters that is explained by the concept of configurational entropy. These considerations were illustrated by some examples: the influence of external conditions on the properties of polar crystals, the increase in volume of the polar state, and the high permittivity of relaxor ferroelectrics.

Keywords: polar crystals, piezoelectrics, pyroelectrics, ferroelectrics, electronegativity, configurational entropy, relaxor ferroelectrics.