

УДК 538.9

С. А. Пикин

ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФЛЕКСОЭФФЕКТ В МАТЕРИАЛАХ С АНИЗОТРОПНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ АТОМОВ

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН
Ленинский пр-т, 59, 119333 Москва, Россия. E-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

Обсуждается возможность флексоэлектрического эффекта в приложенном электрическом поле, если в материалах с анизотропными группировками атомов существуют ромбоэдрические искажения октаэдров, состоящих из различных атомов, позволяющие длинным осям образующихся ромбоэдров совершать в пространстве веерообразные развороты. Такой флексоэффект характеризуется образованием периодической структуры, носит пороговый характер и зависит от механической податливости ромбоэдров и приводит к некоторому увеличению однородной электрической поляризации материала.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, флексоэлектрический эффект, анизотропные молекулярные группировки, электрический порог, периодическая структура.

S. A. Pikin

INDUCED FLEXOEFFECT IN MATERIALS WITH ANISOTROPIC ATOMIC GROUPS

Shubnikov Institute of Crystallography RAS
Leninsky Ave., 59, 119333 Moscow, Russia. E-mail: pikin@ns.crys.ras.ru

The possibility of flexoelectric effect in the applied electric field is discussed when there are rhombohedral distortions of octahedrons in materials with anisotropic atomic groups which consist of various atoms allowing long axes of forming octahedrons to do harp turnings in space. Such a flexoeffect is characterized by formation of periodic structure, it has threshold character and depends on mechanical compliance of octahedrons and results in certain increase in the homogeneous electrical polarization of a material.

Key words: liquid crystals, flexoelectric effect, anisotropic molecular groups, electric threshold, periodic structure.

Введение

В связи с появившимися сообщениями [1, 2] о «гигантском магнитоэлектрическом эффекте», представляет интерес возможная связь соответствующего магнитного геликоида с появлением наведенной электрической поляризации. В ряде материалов выше некоторой температуры диполи отдельных анизотропных молекулярных группировок ориентированы хаотично и представляют параэлектрическую фазу. Ниже этой температуры под действием внешних факторов, например внешнего электрического поля \mathbf{E} , такие группировки начинают разворачиваться таким образом, что их средняя электрическая поляризация становится отличной от нуля. Этим такие материалы напоминают жидкие кристаллы (ЖК), где наблюдаются подобные явления [3–5].

Примером анизотропных атомных группировок могут служить искаженные октаэдры MnO_6 из атомов кислорода, в центре которых находится атом марганца, так что оси октаэдров оказываются разновеликими. Анионы кислорода, входящие в октаэдр с катионом Mn^{3+} в его центре, совершают вместе с таким октаэдром коллективные наклоны и повороты. Например, кристаллическая решетка $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ кристаллизуется в искаженную структуру перовскита, причем решетка подвергается ромбоэдрической дисторсии при охлаждении из-за фазового перехода первого рода при 440 К [1]. В монокристалле $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ ниже температуры 90 К возникает так называемая «гигантская» электрическая поляризация ($P \approx 4500 \text{ мкКл/м}^2$) [1], сопровождаемая названными поворотами ячеек (размеры ячеек $a = 10,4435 \text{ \AA}$, $c = 6,345 \text{ \AA}$, объем $V = 599,35 \text{ \AA}^3$ при $T \approx 90 \text{ К}$) [6].

Теоретическая часть

1. Для простоты и определенности примем, что одна из осей образовавшегося ромба стала более длинной (ось z на рис. 1). Поскольку оба направления этой оси \mathbf{n} равноправны, как и в жидких кристаллах (ЖК), примем длину вектора \vec{n} за единицу. Возникающая ситуация напоминает так называемый пороговый флексоэлектрический эффект в ЖК [3–5], при котором указанные ромбы разворачиваются так, что их длинным осям

выгоднее образовать в пространстве нечто вроде веера (splay-деформация).

В этом случае образуется флексоэлектрическая поляризация, индуцируемая полем \mathbf{E} , [7, 8]

$$\mathbf{P}_{\text{flex}} = f_1 \vec{n} \text{div} \vec{n} + f_2 (\vec{n} \nabla) \vec{n}, \quad (1)$$

где $f_{1,2}$ – флексоэлектрические коэффициенты материала, вектор \vec{n} входит в выражение (1) четным образом из-за эквивалентности направлений \vec{n} .

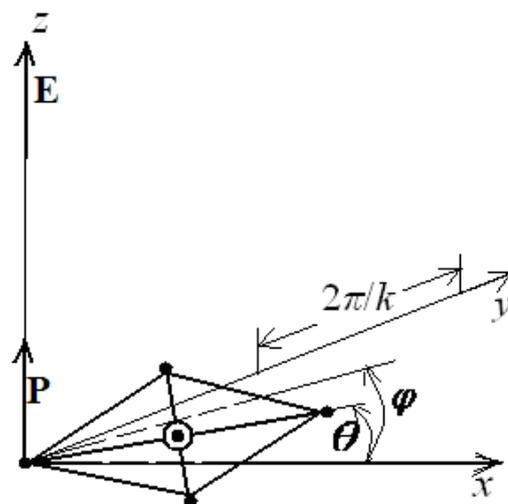


Рис. 1. Возмущение ориентации искаженного кислородного октаэдра. Показаны повороты длинной оси ромбоэдра в плоскостях xz и xy соответственно на углы θ и φ , черными кружками изображены атомы кислорода, большой кружок – магнитный атом марганца в центре искаженного октаэдра MnO_6 ; поляризация \mathbf{P} под действием поля \mathbf{E} , флексоэлектрическая модуляция поляризации k происходит вдоль оси y

Чтобы флексоэффект имел место, необходимо, чтобы соответствующая поле E его разрешало, т.е. преодолеvalo бы определенный порог E_c . В настоящей статье этот эффект рассматривается с учетом граничных условий более детально.

Разворот длинных осей атомных группировок происходит под действием поля \mathbf{E} (ось z). Развороты (на углы φ – в плоскости xy и на углы θ – в плоскости xz (рис. 2) являются неоднородными вдоль оси y , но вдоль оси x ориентация атомных группировок остается однородной, вдоль оси z такая неоднородность является очень слабой. В этом случае электрическая поляризация \mathbf{P} направлена по оси z .

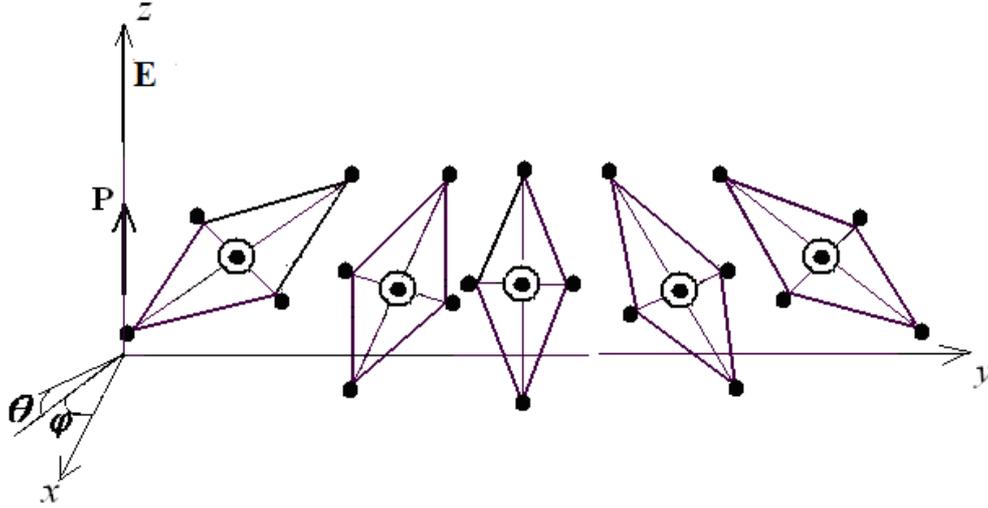


Рис. 2. Повороты длинных осей атомных группировок (см. рис. 1). Благодаря флексоэлектрическому эффекту веерообразные повороты ромбоэдров являются неоднородными вдоль оси u

2. Флексоэлектрический эффект с поляризацией (1) здесь описывается как в ситуации с нематическими ЖК [7, 8]. Свободная энергия кристалла имеет вид

$$\mathfrak{F} = \int \left\{ \frac{1}{2} [K_1 (\text{div} \bar{n})^2 + K_2 (\bar{n} \text{rot} \bar{n})^2 - \frac{\varepsilon_a}{4\pi} (\bar{E} \bar{n})^2] - \right. \\ \left. - f_1 (\bar{E} \bar{n}) \text{div} \bar{n} - f_2 (\bar{E} (\bar{n} \nabla) \bar{n}) \right\} dV, \quad (2)$$

где $K_{1,2}$ – модули ориентационной упругости ромбоэдров, ε_a – диэлектрическая анизотропия. Предполагается, что оси ромбоэдров \mathbf{n} (директоры) лежат в плоскости xu вдоль оси x и могут периодически отклоняться от нее в двух направлениях: $n_z = \theta$ (по оси z) и $n_y = \varphi$ (по оси y), т. е. закручиваться вокруг оси x (рис. 3) под действием поля E , направленного по оси z .

Полагая в (2) для простоты, что $n_x \approx 1$, $K_1 = K_2 = K$, $f_1 - f_2 = f$ и минимизируя величину \mathfrak{F} по θ и φ , получаем для них уравнения [5]:

$$K \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} - fE \frac{\partial \theta}{\partial y} = 0, \quad (3)$$

$$K \frac{\partial^2 \theta}{\partial y^2} + fE \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \frac{\varepsilon_a}{4\pi} E^2 \theta = 0.$$

Кристалл имеет толщину d вдоль оси z , на его границах $\pm d/2$ функции $\theta(x, z)$ и $\varphi(x, z)$ удовлетворяют граничным условиям вида [8]

$$[W_{\theta} \pm (f_1 + f_2 + p) E] \theta \pm K_1 \frac{\partial \theta}{\partial z} = 0,$$

$$W_{\varphi} \pm K_2 \frac{\partial \varphi}{\partial z} = 0, \quad (4)$$

где $W_{\theta, \varphi}$ – энергии поверхностного сцепления атомов, $p = p_1 = -p_2$ – диполи разных концов асимметричных ромбоэдров на поверхности.

При жестких граничных условиях ($W_{\theta, \varphi} \rightarrow \infty$), когда ромбоэдры на поверхности «заморожены» (атомные ячейки строго ориентированы по оси x из-за поверхностных сил), решения $\theta(x, z)$ и $\varphi(x, z)$ задачи (3, 4) с нулевыми значениями θ и φ на границе таковы [5]:

$$\theta = \theta_0 \cos ky \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right), \quad \varphi = \varphi_0 \sin ky \cos\left(\frac{\pi z}{d}\right), \quad (5)$$

где k – волновое число периодической ориентационной флексоструктуры, θ_0 и φ_0 – амплитуды. Из-за наличия в свободной энергии такого двумерного распределения $\mathbf{n}(y)$, с $n_x \approx 1$ и малыми n_y и n_z , инварианта $\mathbf{E}(\mathbf{n} \times \text{rot} \mathbf{n})$ распределение (5) директора $\mathbf{n}(y)$ имеет хиральную структуру. В работе [9] было показано, что проекции директора n_y и n_z вращаются вокруг оси x по мере продвижения вдоль оси y (рис. 3). Из этой инвариантности видно, что знак поля E_z строго коррелирует со знаком хиральности (спираль) распределения $\mathbf{n}(y)$.

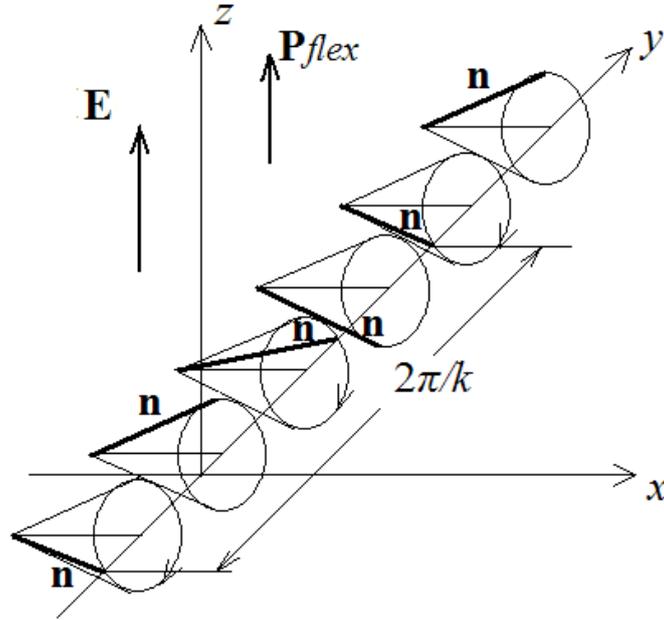


Рис. 3. Хиральность флексоэлектрической спирали длинных осей (директоров \mathbf{n}) ромбоэдров.

Показано распределение $\mathbf{n}(y)$, здесь параметр $\nu = \frac{\varepsilon_a K}{4\pi f^2} = 0$, амплитуды $\varphi_0 = \theta_0$, директоры вращаются по конусу вокруг оси x

При мягких граничных условиях ($K_{1,2} \rightarrow \infty$) имеем решения с нулевыми производными $\partial\theta/\partial z = \partial\varphi/\partial z = 0$ на границах кристалла. В общем случае зависимости $\theta(x,z)$ и $\varphi(x,z)$ от координаты z носят сложный характер, изменяясь от $\cos[\pi/2 + o(K/dW_{\theta,\varphi})]$ при относительно жестких условиях на границах до $\cos[o(dW_{\theta,\varphi}/K)]$ при относительно мягких условиях. Малые поправки $o(dW_{\theta,\varphi}/K)$ и $o(K/dW_{\theta,\varphi})$ в двух предельных случаях имеют порядок величины аргументов функций $o(\zeta)$ и слабо изменяют общее дисперсионное уравнение, получаемое из требования нетривиальности амплитуд φ_0 и θ_0 :

$$E^2 = \left(\frac{K}{f}\right)^2 \frac{[k^2 + (\pi/d)^2 + o(\zeta)]^2}{k^2 + \nu[k^2 + (\pi/d)^2 + o(\zeta)]}, \quad (6)$$

где
$$\nu = \frac{\varepsilon_a K}{4\pi f^2}. \quad (7)$$

3. Напомним результаты работы [3]. Минимум функции $E(k)$ определяет пороговые значения E_c и k_c с точностью до $o(\zeta)$:

$$E_c \approx \frac{2\pi K}{|f|(1+\nu)d}, \quad k_c \approx \frac{\pi}{d} \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)^{1/2}, \quad (8)$$

что подтверждено экспериментально в работах [4, 5], где по полю E наблюдался порог E_c как функция от всех перечисленных материальных параметров. При этом

$$\varphi_0 = \frac{fE}{K} \frac{k}{k^2 + (\pi/d)^2 + o(\zeta)} \theta_0, \quad (9)$$

причем

$$\varphi_0 = \left(\frac{1-\nu}{1+\nu}\right)^{1/2} \theta_0, \quad (10)$$

если $\varepsilon_a = 0$. В случае отрицательных ν , близких к $\nu = -1$, углы поворотов φ становятся заметно больше, чем θ , и витки спирали на рис. 2 приобретают эллипсоидальный вид. Ромбоэдры при этом периодически поворачиваются своими длинными осями на относительно большие углы φ (рис. 2) в полосах модуляции.

Из формул (6–8) следует, что флексоэлектрическая модуляция возможна лишь при $|v| < 1$, т. е. при диэлектрической анизотропии $|\varepsilon_a| < 4\pi f^2 / K$. Заметим, что при $\varepsilon_a > 0$ пороговое напряжение приближается к порогу Фредерикса (фазовый переход по полю с образованием неперриодической искаженной ориентации), а волновое число k_c обращается в нуль.

Выше порога энергетически выгодна модулированная флексоструктура с большими волновыми числами k . Можно показать [8], что минимуму функционала (2) соответствуют значения $k \approx 2fE/K$, $\varphi_0 \approx -\theta_0 \sim 1$ (см. (10, 11)), а при $E \approx E_c$ получаем $\theta_0 \sim (E - E_c)^{1/2}$. Учет реальных модулей ориентационной упругости K_j и конечной связи с ограничивающими поверхностями показывает, что пороговая разность потенциалов $U_c = dE_c$ не зависит от толщины слоя d , а пороговое значение пространственного периода π/k_c пропорционально величине d [4].

Ширина полос модуляции $2\pi/k$ – порядка толщины кристалла d , т. е. относительно велика. На этом масштабе происходят угловые изменения положений ромбоэдров и, в частности, закрутка их длинных осей по толщине кристалла и в плоскости xy , на углы $\theta(x, z)$ и $\varphi(x, z)$ до нескольких десятков градусов, что можно интерпретировать как пространственное вращение этих осей.

В предельном случае мягких граничных условий ($W_{\theta, \varphi} \ll Kd$) решения уравнений (3, 4) имеют вид

$\theta = \theta_0 \cos ky \cdot \sin(\pi z/d)$, $\varphi = \varphi_0 \sin ky \cdot \sin(\pi z/d)$, (11)
и формально в выражениях (6, 9) можно положить $d \rightarrow \infty$. Тогда дисперсионное уравнение есть

$$E^2 = \left(\frac{K}{f}\right)^2 \frac{k^2}{1+v} \quad (12)$$

и $E_c = 0$, $q_c = 0$, $\varphi_0 = \frac{fE}{Kk} \theta_0$. Таким образом, эта структура может зародиться при очень малых k и E . Такую же зависимость $E(k)$ получаем из (6) при значительном превышении порога при $E \gg E_c$. Из (12) следует, что флексоэлектрическая модуляция возможна лишь при $v > -1$ и ненулевом поле E . При этом, как следует из (12),

$$k = \pm(1+v)^{1/2} \left(\frac{f}{K}\right) E. \quad (14)$$

Оба знака в (14) равноправны, так как свободная энергия (1) зависит от E и k квадратичным образом благодаря соотношениям (6). Поляризация P_z не зависит от знака k и направлена по полю E . Образец может разбиваться на области с тем или иным знаком волнового числа k . Число $k = 0$ в отсутствие поля E .

4. Флексокоэффициент f обычно оценивается как p_0 / l^2 [10], где $p_0 \sim el$ – дипольный момент упомянутой группировки атомов, а l – характерный размер такой группировки. Если принять, что $l = a = 10,4435 \text{ \AA}$, $P \approx 4500 \text{ \muКл/м}^2$, где $P \sim e/l^2$, то $p_0 \sim P \cdot V \approx 5 \cdot 10^{-24} \text{ \muКл} \cdot \text{м}$.

Величина коэффициента ориентационной упругости K оценивается как отношение характерной энергии взаимодействия $U \sim T$ при $T \approx 90 \text{ К} \approx 12,4 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$ к характерному размеру l , т. е. $K \sim U/l$. Тогда $f^2 / K \sim p_0^2 / U l^3 \sim 1/4$, где $p_0^2 / l^3 \sim 2,5 \cdot 10^{-32} \text{ Кл}^2 / \text{м} \sim 2,5 \cdot 10^{-22} \text{ Дж}$ с учетом соотношения $1 \text{ Кл}^2 / \text{м} \approx 10^{17} \text{ эрг} = 10^{10} \text{ Дж}$ ($1 \text{ Кл} = 300 \cdot 10^7 \text{ СГСЭ}$).

Таким образом, согласно (1) и (14), благодаря флексоэлектрическому эффекту, при угловых поворотах $\theta_0 \sim \varphi_0 \sim 1$ поляризация мультиферроика $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ может существенно увеличиваться. Как было показано в [8], в системе единиц СИ поляризация P_z теперь есть

$$P_z \approx \varepsilon_0 \chi E_z + f k \theta_0 \varphi_0 = \varepsilon_0 \chi E_z + \frac{f^2}{K} \theta_0^2 E_z, \quad (15)$$

где χ – диэлектрическая восприимчивость, ε_0 – электрическая постоянная. При оценке (15) вопрос состоит в том, насколько податливы упомянутые анизотропные атомные группировки, например ромбоэдрически искаженные октаэдры MnO_6 из атомов кислорода, к указанным веерообразным разворотам в некоторых плоскостях, от чего зависят величины f и K . Картина подобных искажений и неоднородностей может оказаться еще более сложной из-за наличия большего числа констант K_j , коэффициентов f_j и диэлектрической анизотропии.

Широкие полосы флексоэлектрических модуляций (вдоль оси y) параллельны оси x (невозмущенной ориентации длинных осей ромбоэдров). Искажения в ориентации ромбоэдров, вызванные флексоэлектрическим эффектом,

$\theta(y,z)$ и $\varphi(y,z)$, создают, в свою очередь, так называемый «тензор напряжений искажений» σ_{il} [10]

$$-\frac{\delta\mathfrak{S}}{\delta(\partial n_j / \partial x_i)} \cdot \frac{\partial n_j}{\partial x_i}, \quad (16)$$

квадратичный по отклонениям директора $nz = \theta$ и $ny = \varphi$ от равновесной. Соответствующие поправки тензора σ_{il} (в глубине слоя), согласно выражениям (2), (9) и (16), имеют порядок величин $K(\partial\theta/\partial y)^2$ и $K(\partial\varphi/\partial y)^2$, т. е. сравнимы с $Kk^2\theta_0^2 \sim Kd^{-2}$.

Поправки $\sim Kd^{-2}$ в тензоре механических напряжений искажений носят пространственно-периодический характер, изменяясь по упомянутым полосам согласно квадратичному синусоидальному закону.

Заключение

Заметим, что в настоящей работе рассматривался индуцированный флексоэффект в объеме образца, который сопровождается появлением дополнительной однородной поляризации. Ранее сообщалось о возможности заметного флексоэлектрического эффекта на границах сегнетоэлектрических доменов и на свободных поверхностях сегнетоэлектриков [11], в то время как однородного по объему домена самозакручивания сегнетоэлектрики не испытывают. Это связано с тем, что однородная поляризация не вызывает однородной механической деформации кристалла (однородного обратного флексоэффекта), а на его границах в тонких приповерхностных слоях необходимо учитывать корреляционные эффекты, т. е. пространственную дисперсию тензоров упругих констант и восприимчивости. Вообще, учет граничных условий при наличии дифференциальных уравнений в частных производных требует известной тщательности [12] и применения микроскопической теории (в частности, учета поляризации электронных оболочек), и эта задача до сих пор не решена окончательно. Полуэмпирический подход [11] позволяет оценить вклад флексоэффекта с учетом упомянутых корреляций в повороты в граничных слоях кристаллической решетки порядка $\varphi \sim 1 \div 10$ угловых секунд.

Список литературы/ References

1. Zhang G. Q., Yan Z. B., Guo Y. Y., Liu J.-M., Dong S., Zhang Q. F., Yunoki S., Dagotto E. Multiferroic properties of $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. B: Condensed Matter and Materials Physics*. 2011. Vol. 84, № 17. P. 174413.
2. Johnson R. D., Radaelli P. G., Chapon L. C., Khalyavin D. D., Manuel P., Martin C. Giant Improper Ferroelectricity in the Ferroaxial Magnet $\text{CaMn}_7\text{O}_{12}$ // *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108, № 6. P. 067201.
3. Бобылев Ю. П., Пикин С. А. Пороговая пьезоэлектрическая неустойчивость в жидких кристаллах // *ЖЭТФ*. 1977. Т. 72, № 1. С. 369–374 [Bobilev Yu. P., Pikin S. A. Threshold piezoelectric instability in a liquid crystals // *Sov. Phys. JETP*. 1977. Vol. 45, № 1. P. 195–198].
4. Barnik M. I., Blinov L. M., Trufanov A. N., Umanskiy B. A. Flexoelectric domains in liquid crystals // *J. de Phys. France*. 1978. Vol. 39, № 4. P. 417–422.
5. Bobilev Y. P., Chigrinov V. G., Pikin S. A. Threshold Flexoelectric Effect in Nematic Liquid Crystal // *J. de Physique Colloques*. 1979. Vol. 40, № C3. P. C3-331–C3-333.
6. Slawinski W., Przenioslo R., Sosnowska I., Bieringer M., Margiolaki I., Fitch A. N., Suard E. Charge ordering in $\text{CaCu}_x\text{Mn}_{7-x}\text{O}_{12}$ ($x = 0.0$ and 0.1) compounds // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2008. Vol. 20, № 10. P. 104239 (7 pp).
7. Meyer R. B. Piezoelectric Effects in Liquid Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1969. Vol. 22. P. 918–921.
8. Pikin S. A. Structural transformations in liquid crystals. Gordon & Breach Science Publishers, NY, 1991. 423 p.
9. Palto S. P., Mottram N. J., Osipov M. A. Flexoelectric instability and a spontaneous chiral-symmetry breaking in a nematic liquid crystal cell with asymmetric boundary conditions // *Phys. Rev. E: Statistical, nonlinear and soft matter physics*. 2007. Vol. 75, № 6. P. 061707 (8).
10. de Gennes P. G., Prost J. *The Physics of Liquid Crystals*. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1993. 616 p.
11. Инденбом В. Л., Логинов Е. Б., Осипов М. А. Флексоэлектрический эффект и строение кристаллов // *Кристаллография*. 1981. Т. 26, № 6. С. 1157–1162 [Indenbom V. L., Loginov E. B., Osipov M. A. Fleksoelektricheskiy effekt i stroenie kristallov (Flexoelectric effect and structure of crystals) // *Kristallografiya (Crystallography)*. 1981. Vol. 26, № 6. P. 1157–1162 (in Russian)].
12. Агранович В. М., Гинзбург В. Л. Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов. М.: Наука, 1979. 432 с. [Agranovich V. M., Ginzburg V. L. *Kristalooptika s uchetom prostranstvennoy dispersii i teoriya eksitonov. (Crystal Optics with Spatial Dispersion and Excitons)*. M.: Nauka, 1979. 432 p. (in Russian)].

Поступила в редакцию 16.03.2015 г.

