Ф. Иона
Д. Ширане

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

FERROELECTRIC CRYSTALS

by

FRANCO JONA

IBM Research Center, New York

and

GEN SHIRANE

Westinghouse Research Laboratory
Pittsburgh

PERGAMON PRESS
OXFORD – LONDON – NEW YORK – PARIS
1962

Ф. ИОНА
и Д. ШИРАНЕ

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Перевод с английского
Л. А. ФЕЙГИНА
и
Б. К. СЕВАСТЬЯНОВА

Под редакцией
Л. А. ШУВАЛОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1965

УДК 539.2 + 537.226/.56

Редакция литературы по физике

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Наука о сегнетоэлектричестве еще очень молода — ведь прошло лишь сорок с небольшим лет со времени опубликования первых сообщений об обнаружении особых диэлектрических свойств у кристаллов сегнетовой соли. Первые 25 лет сведения о сегнетоэлектричестве составляли небольшую часть учения о пьезоэлектричестве, посвященную считавшимся научным курьезом аномальным свойствам сегнетовой соли, дигидрофосфата калия и нескольких изоморфных с ними кристаллов.

За последние же 15—18 лет учение о сегнетоэлектричестве пережило подлинную революцию, толчком к которой послужило обнаружение советским ученым Б. М. Вулом (а также независимо американскими и японскими исследователями) сегнетоэлектрических свойств у титаната бария и последовавшее через несколько лет открытие большого числа новых сегнетоэлектриков (Г. А. Смоленским в СССР, Р. Пенинским и Б. Маттиасом в США). Начавшееся бурное развитие исследований в этой области быстро привело к тому, что учение о сегнетоэлектричестве превратилось в большой самостоятельный раздел физики твердого тела. Ныне число известных сегнетоэлектриков исчисляется уже многими десятками и продолжает непрерывно увеличиваться, а количество публикаций по вопросам сегнетоэлектричества и его применений, оставив далеко позади литературу по пьезоэлектричеству, составляет ежегодно несколько сотен и давно перевалило за пять тысяч.

Причины такого быстрого развития учения о сегнетоэлектричестве вполне понятны. Хотя проблемы, возникающие при изучении сегнетоэлектриков, встают и при исследовании любых других диэлектрических веществ, но благодаря высокой поляризуемости сегнетоэлектриков в них можно наблюдать разнообразные эффекты, которые в обычных диэлектриках трудно обнаружимы. Сегнетоэлектрические фазовые переходы, как правило, связаны лишь с небольшими искажениями кристаллической решетки, и поэтому при них отсутствуют многие осложняющие явления, обычно сопровождающие фазовые переходы; кроме того, на фазовые переходы в сегнетоэлектриках можно направленно воздействовать внешними электрическими и механическими полями. Поэтому вскрытие

механизма сегнетоэлектрических явлений весьма важно для выяснения природы и характера различных межатомных взаимодействий в кристаллах, для развития теории фазовых переходов, теории диэлектриков и вообще физики твердого тела.

Важнейшим стимулом к исследованию сегнетоэлектриков служит и их расширяющееся практическое значение. Трудно назвать отрасль науки и техники, где теперь они не применялись бы. Так, использование пьезоэлектрических свойств сегнетоэлектриков (в первую очередь сегнетокерамики) открыло новые перспективы перед рядом областей приложения пьезоэлектриков, особенно в гидро- и электроакустике, измерительной технике и автоматике. Высокие пьезоэлектрические и уникальные диэлектрические свойства сегнетоэлектриков столь важны для практики, что создана специальная промышленность по производству сегнетокерамики. В самое последнее время родилась и быстро развивается новая область применения сегнетоэлектриков — использование их для модуляции излучения и управления добротностью оптических квантовых генераторов (лазеров) и в качестве нелинейных оптических элементов для умножения и смешения оптических частот. Без сегнетоэлектриков сейчас трудно себе представить развитие квантовой оптики. Несомненно, что в дальнейшем значение сегнетоэлектриков для практики еще больше повысится и они найдут новые важные применения.

Уже к середине 50-х годов литература по сегнетоэлектричеству стала столь обширной, что возникла необходимость в обобщении и критическом анализе накопленного материала. С этого времени одна за другой стали появляться большие обзорные статьи и монографии[1]). Последней по времени опубликования является данная книга, написанная Иона и Ширане — виднейшими американскими специалистами в области сегнетоэлектричества [2]).

Здесь уместно отметить, что для сегнетоэлектричества как науки характерна не общность изучаемых явлений и не общность методов исследования, а общность предмета исследования: изучаются определенный класс твердых диэлектриков и их многообразные специфические свойства. Поэтому в учении о сегнетоэлектричестве

---

[1]) Jaynes E. T., Ferroelectricity, Princeton, 1953; Devonshire A. F., Theory of Ferroelectrics, Phil. Mag. Suppl., 3, 85 (1954); Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE, 43, 1378 (1955); Forsbergh P. W., Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956; Sachse H., Ferroelektrika, Berlin, 1956; Megaw H. D., Ferroelectricity in Crystals, London, 1957; Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, v. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)

[2]) Следует упомянуть также только что вышедшую книгу Martin H.J., Die Ferroelektrika, Leipzig, 1964.

тесно взаимосвязаны многие разделы физики твердого тела, кристаллофизика и кристаллохимия, теория диэлектриков, теория колебаний и теория преобразователей и другие научные дисциплины. В связи с этим возможны и разные подходы к изложению материала, при которых основное внимание уделяется тому или иному аспекту учения о сегнетоэлектричестве.

Настоящая книга — первая большая монография, в которой свойства сегнетоэлектриков всесторонне рассматриваются с точки зрения физики твердого тела. Аналогичного подхода придерживался и Кенциг в своем упомянутом выше обзоре [1]). Однако этот обзор очень краток, рассчитан на узкий круг квалифицированных специалистов и совершенно не пригоден для первоначального ознакомления с предметом. В отличие от него книга Иона и Ширане написана подробно и ясно. Она будет интересна студентам старших курсов и аспирантам — физикам, а также химикам и инженерам, желающим ознакомиться с современным состоянием учения о сегнетоэлектричестве; вместе с тем она будет настольной справочной книгой для каждого специалиста по сегнетоэлектричеству. Следует также иметь в виду, что за несколько лет, прошедших между публикацией обзора Кенцига и изданием книги Иона и Ширане, учение о сегнетоэлектричестве столь значительно продвинулось вперед, что многие вопросы и свойства большого числа новых сегнетоэлектриков в обзоре Кенцига просто не могли быть отражены.

Излагать учение о сегнетоэлектричестве можно двумя различными способами: рассматривая поочередно совокупность свойств каждого семейства сегнетоэлектрических кристаллов или последовательно описывая различные сегнетоэлектрические явления. В первом случае читатель получает полное представление о свойствах каждого кристалла, но у него не формируется связная картина различных аспектов проблемы в целом; во втором, наоборот, трудно составить законченное представление об особенностях того или иного вещества. Может быть, лучшим вариантом было бы сочетание обоих способов, но тогда неизбежны значительные повторения. Авторы пошли по первому пути. При этом, естественно, некоторые общие вопросы или рассматриваются в нескольких различных главах или попадают (довольно случайно) в главы, посвященные конкретным кристаллам. В известной мере этот недостаток компенсируется приведенной в конце книги таблицей, указываю-

---

1) Отметим, что первые в мире книги по сегнетоэлектричеству изданы в СССР. Это — блестящая монография И. В. Курчатова «Сегнетоэлектрики» (Гостехиздат, М.—Л., 1933), отразившая достижение в этой области науки за первые 10 лет ее развития и не потерявшая значения до сегодняшнего дня, а также небольшая книга В. Н. Лепешинской «Пьезоэлектрические приборы с сегнетовой солью», выпущенная в 1943 г. в осажденном Ленинграде.

щей, в каких главах и параграфах обсуждаются одни и те же общие вопросы.

При описании различных исследований (среди них имеются неопубликованные работы, не известные советским ученым) авторы критически их переосмысливают, стараясь подчеркнуть невыясненные вопросы, противоречивость отдельных результатов, указывают нерешенные задачи.

Советские ученые еще со времени классических работ Курчатова, Кобеко, Шульвас-Сорокиной и других, выполненных на заре развития учения о сегнетоэлектричестве, заняли ведущее положение в этой области науки и продолжают его прочно удерживать. В отличие от многих зарубежных авторов Иона и Ширане отдают должное существенному вкладу советских ученых и стараются объективно его отразить, отмечая, что незнание русского языка несколько помешало им в этом.

Мы не будем останавливаться на содержании книги по главам, так как его хорошо отражает оглавление. Уже из последнего видно, что в книге не рассматриваются применения сегнетоэлектриков и лишь кратко затронуты методы выращивания монокристаллов, методы получения и свойства сегнетокерамики (несколько подробнее последние вопросы освещены для титаната бария). Ставить это в упрек авторам вряд ли можно, так как книга по их замыслу посвящена исключительно физике, кристаллографии и кристаллохимии сегнетоэлектричества. Применения — это обширный самостоятельный вопрос, и включение их в книгу неизбежно привело бы к чрезмерному увеличению ее объема.

В книге отражено положение в науке о сегнетоэлектричестве, существовавшее к середине 1960 г. Поэтому, естественно, в отдельных своих разделах она неполна и частично устарела, но такова судьба всех книг, посвященных быстро развивающимся наукам. При переводе книги мы попытались частично компенсировать этот неизбежный недостаток, приведя к каждой главе дополнительно библиографию всех основных позднейших работ, опубликованных до середины 1964 г. (а также некоторых работ советских авторов, опубликованных до написания книги, но не упомянутых в ней), так что в общей сложности дополнительная литература содержит свыше 800 названий. В соответствующих местах книги на эти работы даны ссылки, причем, как правило, самому читателю представляется возможность судить о том, в какой мере результаты новых работ согласуются с концепциями, излагаемыми авторами. Лишь в отдельных случаях (определявшихся отчасти научными интересами редактора) даны развернутые критические примечания; кроме того, дополнены новыми данными некоторые сводные таблицы. Делать это повсеместно было, разумеется, невозможно (примечаний разного рода и ссылок на ра-

боты и так получилось довольно много). Тем не менее мы надеемся, что сделанные дополнения помогут читателю составить представление о том, насколько продвинулось вперед учение о сегнетоэлектричестве после выхода книги.

При переводе названий химических веществ мы старались придерживаться терминологии, уже установившейся в переводной литературе по пьезо- и сегнетоэлектричеству, которая, правда, не всегда совпадает с используемой в советской периодике.

Отдельные немногочисленные описки и опечатки, замеченные в тексте книги, выправлены при переводе, как правило, без специальных оговорок.

Нет сомнения, что единственная в своем роде книга Иона и Ширане будет чрезвычайно полезной все расширяющемуся кругу научных работников и инженеров, соприкасающихся с различными проблемами учения о сегнетоэлектричестве.

Перевод глав I, II (кроме § 9 и 10) и гл. IV (кроме § 6) выполнен Б. К. Севастьяновым, остальные главы и параграфы переведены Л. А. Фейгиным.

Л. А. Шувалов

Июнь 1964 г.

ПРЕДИСЛОВИЕ

Прошло 40 лет со времени открытия явления, известного теперь под названием сегнетоэлектричества. К 1950 г. бóльшая часть данных, относящихся к этой области физики твердого тела, была получена при исследовании трех сегнетоэлектрических соединений: сегнетовой соли, дигидрофосфата калия и титаната бария. В течение последнего десятилетия было открыто очень много других сегнетоэлектрических кристаллов, что и определило дальнейшее развитие этой области физики. К сожалению, за это время не было достигнуто сколько-нибудь существенных успехов в понимании природы сегнетоэлектрического эффекта. Поэтому исчерпывающее изложение физики сегнетоэлектрических явлений — задача на нынешнем этапе очень трудная, если вообще разрешимая.

В отличие от некоторых других разделов физики твердого тела исследование физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов характеризуется тем, что здесь необходимо применять самые разнообразные экспериментальные и теоретические методы. Большая обратимая поляризация этих веществ имеет как электронный, так и ионный характер. Из последнего обстоятельства следует, что между сегнетоэлектрической активностью и структурой кристаллов должна существовать тесная связь. Вследствие наличия такой взаимосвязи расшифровка кристаллических структур с высокой точностью играет очень важную роль при исследовании сегнетоэлектриков.

С другой стороны, из-за наличия в сегнетоэлектриках электромеханических эффектов возникает необходимость в рассмотрении взаимодействия электрических и механических величин; это значительно усложняет трактовку сегнетоэлектрических явлений по сравнению, например, с аналогичными ферромагнитными.

Рядом авторов уже написаны обзорные статьи и монографии, посвященные сегнетоэлектричеству. Все эти работы оказали нам неоценимую помощь на различных стадиях подготовки данной монографии. Особенно часто мы обращались к превосходной опубликованной в 1954 г. обзорной статье Девоншира, которая, как нам кажется, и на сегодняшний день является лучшим изложением

этого раздела физики твердого тела. Несколько позднее, в 1957 г., были опубликованы книга Мегоу и обзор Кенцига. С тех пор было открыто очень много новых сегнетоэлектриков, свойства которых рассматриваются в той мере, в какой это можно было сделать на основании доступных авторам данных.

Настоящая монография, в которой мы стремились изложить состояние вопроса на весну 1960 г., преследует две цели. Во-первых, она может служить учебным пособием по сегнетоэлектричеству для студентов-старшекурсников и аспирантов и введением в эту область для научных работников, непосредственно не занимающихся изучением сегнетоэлектрических явлений. Имея это в виду, несколько разделов книги мы посвятили общим вопросам вводного характера. Во-вторых, книга может служить обзором для исследователей, работающих в области сегнетоэлектричества. В основном именно по этой причине мы построили изложение таким образом, чтобы каждому конкретному соединению посвящалась отдельная глава или параграф, причем старались привести все те численные результаты, которые, по нашему мнению, могут представлять интерес. При такого рода расположении материала, разумеется, трудно избежать повторений. Вместе с тем мы пытались отразить в книге и различные точки зрения по тому или иному вопросу, чтобы помочь читателю, интересующемуся не только определенными характеристиками данного соединения, но и самим ходом изучения сегнетоэлектрических явлений.

Наука о сегнетоэлектричестве развивается весьма бурно, поэтому сейчас очень трудно предсказать ее будущее. Ее быстрый рост можно отчасти объяснить привлекательностью бистабильных характеристик сегнетоэлектрических материалов и разнообразными возможностями их практического применения. Потенциальные возможности таких устройств пока еще не выяснены, однако исследования в этом направлении стимулировали появление превосходных теоретических и экспериментальных работ, имеющих большой научный интерес.

Количество публикаций в области сегнетоэлектричества так велико, что попытка дать полную библиографию была бы заранее обречена на неудачу. Мы стремились (с некоторыми ограничениями) дать по возможности полный список литературы вплоть до мая 1960 г. Некоторые работы, опубликованные позднее, также включены в наш перечень литературы, но мы не смогли их должным образом проанализировать. Списки работ, расположенных в алфавитном порядке (в соответствии с фамилией первого автора), помещены в конце каждой главы.

В русской литературе последних лет заметно возросло число работ в области сегнетоэлектричества. Мы пытались включить в библиографические списки и русские статьи, но, к сожалению,

недостаточное знание языка не позволило нам привести все относящиеся к сегнетоэлектричеству русские работы.

Мы глубоко признательны нашим коллегам, которые сообщили нам результаты своих исследований до их опубликования: Миллеру, Севейджу, Чайновису и Ремейке (лаборатории фирмы «Белл»); Фрейзеру и Мицуи (Брукхэйвенская национальная лаборатория); Трибвассеру, Ландауеру, Драугарду, Бернсу и Данну (Исследовательский центр фирмы IBM); Фатуццо и Мерцу (лаборатории фирмы RCA); Суббарао (исследовательская лаборатория фирмы «Вестингауз»); Видеру (лаборатория научно-исследовательского управления военно-морского флота). Мы особо обязаны проф. Такаги (Японский институт атомной энергии) и доктору Ландауеру за советы, критику и плодотворное обсуждение. Выражаем свою признательность также Суббарао, Коксу, Гиссу, Морхеду, Черову и Фрейзеру за внимательное чтение отдельных частей рукописи и конструктивную критику. Мы весьма благодарны также проф. Смолуховскому за весьма ценное сотрудничество и поддержку.

Ф. Иона

Д. Ширане

Декабрь 1960 г.

Глава I

ВВЕДЕНИЕ

§ 1. ОСНОВНЫЕ ОСОБЕННОСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Основные задачи, рассматриваемые в теории диэлектрических кристаллов, касаются их поляризации под действием внешнего электрического поля. Так как величина поляризации у обычных диэлектриков в реально достижимых полях, как правило, мала, то влияние поляризации на различные физические свойства кристаллов (упругие, оптические, тепловые и т. д.) очень мало и трудно наблюдаемо. Имеется, однако, довольно большое число кристаллов, у которых величина поляризации на много порядков превосходит поляризацию, наблюдаемую в большинстве диэлектриков. При подробном исследовании некоторых из этих кристаллов были обнаружены многие специфические эффекты, представляющие интерес не только для теории диэлектриков, но также для кристаллографии, кристаллохимии, термодинамики и, наконец, что не менее важно, для практических применений в области электро- и радиотехники.

Это явление называют ферроэлектричеством, а кристаллы, обладающие такими свойствами,— ферроэлектриками[1]). Причина такого названия историческая и обусловлена формальным сходством явлений ферроэлектричества (сегнетоэлектричества) и ферромагнетизма. Как и ферромагнитные материалы, для которых характерно наличие спонтанной намагниченности и гистерезисной зависимости между намагниченностью и магнитным полем, сегнетоэлектрические кристаллы обнаруживают спонтанную электрическую поляризацию и гистерезисную зависимость между электрической индукцией и полем. Такое поведение наблюдается обычно в некотором температурном интервале, ограниченном точкой перехода (точка Кюри), выше которой кристаллы перестают быть сегнетоэлектриками и становятся обычными диэлектриками.

Типичными примерами сегнетоэлектрических кристаллов являются дигидрофосфат калия KH_2PO_4, а также большое число

[1]) Термины «ферроэлектричество» и «ферроэлектрики» (вместо принятых в отечественной литературе и используемых ниже терминов «сегнетоэлектричество» и «сегнетоэлектрики») сохранены здесь в связи с приводимым авторами объяснением причины их использования в научной литературе многих зарубежных стран (см. также стр. 394).— *Прим. ред.*

изоморфных ему фосфатов и арсенатов; титанат бария $BaTiO_3$ и другие изоморфные двойные окислы; сегнетова соль (натрий-калийтартрат тетрагидрат $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) и несколько изоморфных ей кристаллов. Свойства этих и других сегнетоэлектриков будут детально обсуждаться в последующих главах. Обзор свойств сегнетоэлектриков и проблем, связанных с сегнетоэлектричеством, имеется в работах Кенцига [9], Форсберга [6] и Мегоу [13]. Эти авторы придерживаются разных систем изложения материала. Кенциг и Форсберг трактуют проблему сегнетоэлектричества, беря за основу свойства, характеризующие это явление. Мегоу же подходит к явлению сегнетоэлектричества с точки зрения материалов и в первую очередь уделяет внимание кристаллографическим аспектам проблемы[1]).

Целью данной книги является описание свойств различных конкретных сегнетоэлектрических кристаллов. При этом изложение будет вестись с точки зрения физики твердого тела и будет подчеркиваться *диэлектрический* характер явления сегнетоэлектричества.

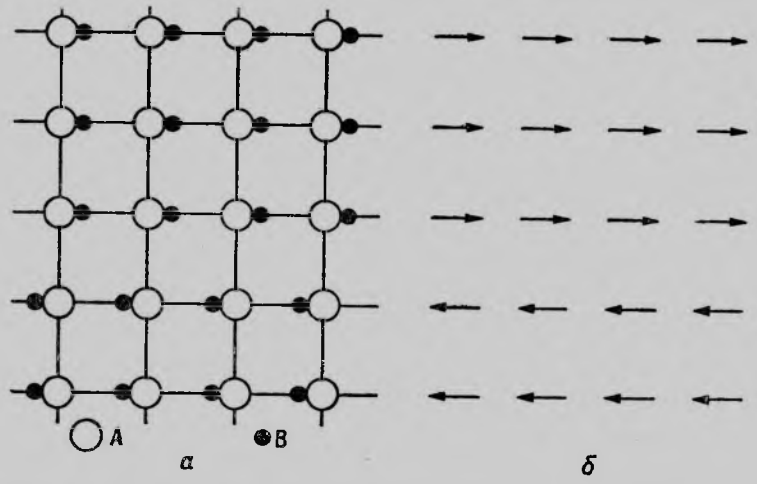
Чтобы описать наиболее существенные особенности явления сегнетоэлектричества, введем модель гипотетического сегнетоэлектрического кристалла и посмотрим, какими диэлектрическими свойствами он будет обладать. Эта модель, которая, конечно, не имеет реального смысла и чрезвычайно упрощена, представляет собой модель двумерного кристалла с химической формулой AB и вымышленной структурой, изображенной на фиг. 1.1, *а*.

Ионы A, заряды которых мы предполагаем отрицательными, расположены в узлах простой квадратной решетки. Ионы B, имеющие положительный заряд, располагаются на горизонтальных линиях, соединяющих ионы A. Их равновесные положения таковы, что они всегда находятся ближе к одному из двух соседних ионов A, чем к другому. Такая ситуация возможна, если потенциальный рельеф между двумя соседними ионами A имеет вид, представленный на фиг. 1.2, *а*. Как видно из кривой, для ионов B на линии, соединяющей два соседних иона A, имеются два равновесных положения, соответствующих одинаковому минимальному значению их энергии. Ионы B могут перескакивать из одного равновесного положения в другое. Но для этого они должны обладать энергией, необходимой для преодоления энергетического барьера ΔE.

Предположим теперь, что при данной температуре T все ионы B расположены ближе к ионам A, находящимся слева. Мы можем

[1]) Недавно опубликована книга Мартина [32], содержащая обширный обзор исследований в области сегнетоэлектричества, причем наиболее подробно рассмотрены керамические сегнетоэлектрики. См. также обзор Мерца [33], сжато излагающий новые достижения физики сегнетоэлектричества.— *Прим. ред.*

рассматривать каждую группу AB как электрический диполь. При этом структура может быть схематически представлена ансамблем диполей, направленных в одну сторону, как это показано



Ф и г. 1.1. Схематическое изображение гипотетической структуры сегнетоэлектрического кристалла.

в верхней части фиг. 1.1, *б*. В этом случае говорят, что кристалл *спонтанно поляризован*.

Спонтанная поляризация измеряется в единицах дипольного момента на единицу объема или, если выражать ее через заряды,



Ф и г. 1.2. Схематическое изображение потенциального рельефа.

индуцированные на поверхности, перпендикулярной направлению поляризации,— в единицах заряда на единицу площади. Кристаллы, обладающие спонтанной поляризацией, называются *пироэлектриками* (см. § 3), а направление спонтанной поляризации — *полярной осью*.

Электрические диполи могут быть одинаково ориентированы только в пределах некоторой части кристалла, тогда как в другой его части спонтанная поляризация направлена в противоположную сторону, как показано на фиг. 1.1, *б* внизу. Такие области одинаковой поляризации называются *доменами* — термином, заимствованным из ферромагнетизма.

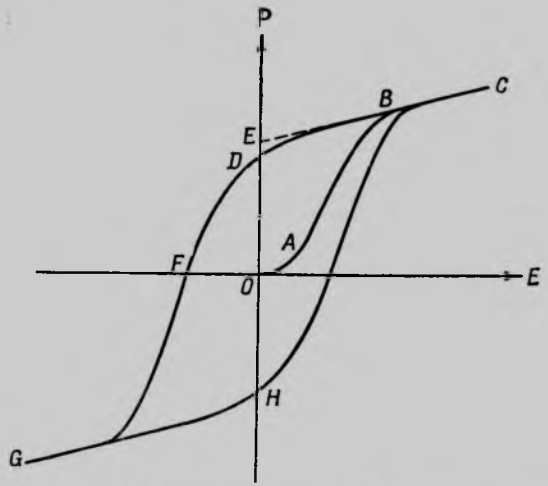
Рассмотрим теперь энергетические условия, требующиеся для образования доменов. Предположим, что мы приложили постоянное электрическое поле в направлении, соответствующем горизонтальному направлению на фиг. 1.1. Ориентация диполей, направление которых совпадает с направлением поля, не изменится. Но те диполи, которые ориентированы в противоположном полю направлении (антипараллельно), будут стремиться изменить свою ориентацию. Если приложенное поле достаточно велико, то ионы B нашей модели окажутся в состоянии преодолеть энергетический барьер ΔE; при этом соответствующие диполи скачком повернутся в направлении по полю. Это явление изменения направления поляризации происходит как путем зарождения новых доменов, так и путем перемещения доменных границ. В связи с этим сразу же возникает вопрос, как влияет процесс переполяризации на соотношение между поляризацией P и приложенным электрическим полем E.

Предположим, что наш кристалл первоначально состоит из одинакового числа положительных и отрицательных доменов, т. е. доменов с диполями, ориентированными вправо, и доменов с диполями, ориентированными влево. Это означает, что полная поляризация кристалла равна нулю. Если мы приложим, например, в положительном направлении слабое электрическое поле, которое не в состоянии переориентировать ни один из доменов, то связь между P и E окажется линейной и кристалл будет вести себя как обычный диэлектрик. Этот процесс изобразится на графике зависимости P от E участком OA (фиг. 1.3). При увеличении напряженности электрического поля отрицательные домены начнут переориентироваться в положительном направлении. Поляризация будет быстро нарастать (участок AB), пока не будет достигнуто состояние, при котором *все* домены окажутся ориентированными в положительном направлении. Это состояние является состоянием насыщения (участок BC); кристалл при этом состоит только из одного домена.

Если теперь уменьшать напряженность электрического поля, то поляризация данного кристалла будет изменяться по кривой CD (см. фиг. 1.3). Когда поле будет уменьшено до нуля, некоторые домены останутся ориентированными в положительном направлении, причем кристалл будет обнаруживать *остаточную поляризацию* $P_r(OD)$. Экстраполяция линейного участка BC

кривой до пересечения с осью OP дает величину *спонтанной поляризации* P_s(отрезок OE).

Чтобы полностью деполяризовать кристалл, нужно приложить электрическое поле в противоположном (отрицательном) направлении. Поле, необходимое для уменьшения величины P до нуля (OF), называется *коэрцитивным полем* E_c. При дальнейшем увеличении поля в отрицательном направлении все диполи, естественно, ориентируются в этом направлении (участок FG). Цикл может быть завершен, если изменить направление поля еще раз (GHC).



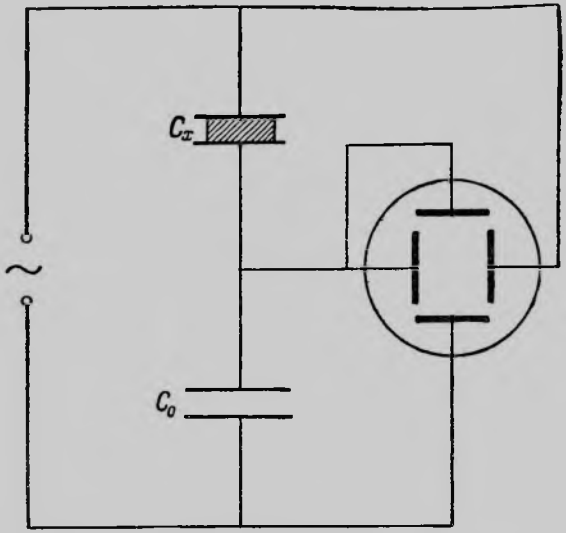
Фиг. 1.3. Схематическое изображение сегнетоэлектрической петли гистерезиса.

Таким образом, соотношение между P и E описывается *петлей гистерезиса* ($CDGHC$), которая является наиболее важной характеристикой сегнетоэлектрического кристалла. Существенной особенностью сегнетоэлектрика является не столько тот факт, что он имеет спонтанную поляризацию, сколько то, что знак этой спонтанной поляризации может быть изменен электрическим полем. Заметим, что электрическая индукция D, электрическое поле E и поляризация P связаны соотношением

$$D = E + 4\pi P;$$

следовательно, зависимость между D и E также характеризуется петлей гистерезиса. Аналогия с известной ферромагнитной петлей гистерезиса, описывающей связь между магнитной индукцией B и магнитным полем H, очевидна.

Сегнетоэлектрическую петлю гистерезиса очень легко наблюдать на экране осциллографа. Для этого кристалл помещают в простую схему (фиг. 1.4), впервые описанную Сойером и Тауэром [16]. Схема питается от источника переменного напряжения (обычно 60 *гц*). Напряжение с кристалла C_x подается на горизонтально отклоняющие пластины, т. е. отклонение луча на экране осциллографа по горизонтальной оси пропорционально величине поля,



Ф и г. 1.4. Схема для наблюдения сегнетоэлектрических петель гистерезиса (по Сойеру и Тауэру [16]).

приложенного к кристаллу. Линейный конденсатор C_0 соединен с кристаллом C_x последовательно, поэтому падение напряжения на C_0 пропорционально поляризации кристалла C_x. Это напряжение подается на вертикально отклоняющие пластины. Схема Сойера и Тауэра служит не только для наблюдения петли гистерезиса на экране осциллографа, но также для измерения таких важных величин, как спонтанная поляризация P_s и коэрцитивное поле E_c.

Мы уже отмечали, что наиболее важным свойством сегнетоэлектрика является обратимость его спонтанной поляризации. Из того факта, что приложенное поле может вызвать изменение направления поляризации, вытекает ряд важных следствий. Во-первых, это означает, что смещение ионов B мало и что это относительно малое смещение превращает кристалл в его электрический

двойник. Если энергетический барьер ΔE (см. фиг. 1.2, *а*) достаточно низок, так что он может быть преодолен с помощью внешнего электрического поля, то аналогично могут влиять и другие факторы, например изменение температуры.

С ростом температуры тепловое движение атомов в решетке может возрасти настолько, что ионы B нашего фиктивного кристалла окажутся в состоянии преодолеть энергетический барьер ΔE без помощи внешнего поля и поэтому смогут перескакивать из одного равновесного положения в другое.

Возможно также, что с ростом температуры форма потенциального рельефа изменится так, что примет вид, показанный на фиг. 1.2, *б*. В этом случае имеется только одно равновесное положение ионов B, а именно посередине между ионами A. В первом же случае статистическое распределение ионов B будет симметрично относительно ионов A. Результат в обоих случаях одинаков: кристалл перестает быть полярным и будет вести себя как обычный диэлектрик.

Температуру, при которой происходит переход из полярного состояния в неполярное, называют *температурой Кюри* (или *точкой Кюри*), опять-таки по аналогии с ферромагнетизмом. Для большинства сегнетоэлектрических кристаллов точки Кюри существуют, а такие кристаллы, которые ее не имеют, просто разлагаются раньше, чем достигается точка Кюри[1]).

Другим следствием малости атомных смещений в сегнетоэлектрических кристаллах является особая зависимость их диэлектрической проницаемости ε от температуры T. Диэлектрическая проницаемость обычно определяется как производная электрической индукции D по напряженности электрического поля E. Аналогично производная поляризации P по полю E обычно называется диэлектрической восприимчивостью k. Из упоминавшегося уже известного соотношения между D, E и P

$$D = E + 4\pi P$$

можно определить связь диэлектрической проницаемости ε с диэлектрической восприимчивостью k. В системе CGSE она дается выражением

$$\varepsilon = 1 + 4\pi k.$$

[1]) Стало привычным во многих публикациях называть фазу, существующую выше точки Кюри, параэлектрической фазой. Поэтому часто говорят, что сегнетоэлектрические кристаллы становятся параэлектриками выше их точки Кюри. Этот термин также обусловлен формальным сходством с ферромагнитными кристаллами, становящимися парамагнитными выше температуры перехода. Мы предпочитаем, однако, воздерживаться от употребления этого термина и будем называть состояние сегнетоэлектрического кристалла выше его температуры Кюри неполярным состоянием.

Это определение диэлектрической проницаемости справедливо для обычных диэлектриков, у которых зависимость между D и E линейна вплоть до больших полей. В случае сегнетоэлектрических кристаллов для ε должно быть дано более строгое определение, поскольку зависимость между D и E имеет сложный характер (см. фиг. 1.3). Мы определим диэлектрическую проницаемость ε как угловой коэффициент кривой $D(E)$ в начале координат, т. е.

$$\varepsilon = \left(\frac{\partial D}{\partial E}\right)_{E=0}.$$

Следовательно, эта величина должна измеряться в очень слабом переменном поле, не способном переориентировать домены.

С изменением потенциального рельефа между соседними ионами A нашего кристалла при изменении температуры соответственно изменяется поляризуемость ионов B, движение которых определяется этим потенциальным рельефом. Таким образом, можно ожидать, что диэлектрическая проницаемость будет обнаруживать некоторую аномалию при температуре перехода. Вообще говоря, при любом виде фазового перехода в диэлектриках имеет место аномальное поведение диэлектрической проницаемости. Сегнетоэлектрический переход, будучи переходом из полярного состояния в неполярное, не представляет исключения из этого правила. В некоторых сегнетоэлектриках температурная зависимость диэлектрической проницаемости выше температуры перехода может быть достаточно точно описана простым законом, называемым по аналогии с ферромагнетизмом *законом Кюри — Вейсса*:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0},$$

где C — *константа Кюри*, а T_0 — *температура Кюри — Вейсса* (не зависящим от температуры членом ε_0 часто пренебрегают). Следует различать температуру Кюри — Вейсса T_0 и температуру Кюри (температуру перехода) T_c.

Вблизи температуры Кюри — Вейсса диэлектрическая проницаемость становится очень большой и соотношение между нею и диэлектрической восприимчивостью можно приближенно записать в виде

$$\frac{\varepsilon}{4\pi} \approx k.$$

Ниже мы увидим, что у сегнетоэлектриков, испытывающих переход второго рода, температура Кюри — Вейсса T_0 практически совпадает с температурой перехода T_c, тогда как у сегнетоэлектриков, имеющих переход первого рода, эти температуры различны.

Следует подчеркнуть, что гиперболическая зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, определяемая законом Кюри — Вейсса, не является обязательным условием для наличия сегнетоэлектрического перехода, как это обычно предполагалось на ранних стадиях развития учения о сегнетоэлектричестве. Тот факт, что в некоторых сегнетоэлектриках аномалия диэлектрической проницаемости велика и выполняется закон Кюри — Вейсса, может просто означать, что в этих кристаллах кооперативный эффект, обусловливающий сегнетоэлектрические свойства, имеет диэлектрическую природу, тогда как в других кристаллах он может иметь иной характер.

Как мы увидим ниже, не только диэлектрическая проницаемость, но также и многие другие характеристические величины могут обнаруживать аномалии при температуре перехода. Этот вопрос лучше обсудить при рассмотрении свойств конкретных кристаллов.

§ 2. СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

Несмотря на то что введенная в § 1 модель помогает объяснить общие свойства сегнетоэлектрических кристаллов, она имеет много неточностей.

Во-первых, мы произвольно выбрали пары атомов и приписали каждой из них дипольный момент. Такая процедура, конечно, не является законной для реальной структуры. В самом деле, хотя в сегнетоэлектрическом кристалле каждая элементарная ячейка имеет дипольный момент, мы не можем приписать этот дипольный момент какой-нибудь определенной паре атомов в этой ячейке, не сделав произвольных допущений о межатомных силах. Все, что можно сказать,— это то, что при заданном распределении плотности заряда $\varrho(\boldsymbol{r})$ в кристалле его электрический момент

$$\int\int\int \varrho\,(\boldsymbol{r})\,\boldsymbol{r}\,dv$$

относительно произвольно выбранного начала отсчета отличен от нуля, а величина этого объемного интеграла не зависит от выбора начала координат. Приписывая этот электрический момент какой-либо паре атомов, мы тем самым вводим предположение, что силы, удерживающие атомы в паре, превышают силы, связывающие ее с другими атомами структуры. На самом же деле, два выбранных нами атома связаны с соседними такими же силами, как и между собой.

Вторым существенным обстоятельством, которое не объясняется простой моделью, введенной выше, является то, что дипольный момент каждой элементарной ячейки может быть обусловлен

не только ионными зарядами, но может возникать также вследствие искажения электронной оболочки атомов. Таким образом, распределение заряда $\varrho(r)$ внутри кристалла определяется не только ионными, но и электронными зарядами. Хотя экспериментально очень трудно разделить эти два вклада в электрический момент, в литературе часто используются концепции ионной и электронной поляризации. В связи с этими понятиями следует отметить очень важное различие между сегнетоэлектричеством и ферромагнетизмом. В сегнетоэлектрических кристаллах диполи находятся в среде с высокой поляризуемостью, причем последняя зависит от температуры. В ферромагнитных же кристаллах магнитные моменты обусловлены спинами атомов и среда на них не влияет.

Следует отметить, что, исходя из простой модели, введенной в § 1, мы рассматривали главным образом особенности макроскопических свойств кристалла, являющиеся следствием спонтанной поляризации, которая, как предполагается, уже по каким-то причинам существует в кристалле. Иными словами, мы подходили к проблеме сегнетоэлектричества, основываясь на предположении о том, что уже существует *поляризованное* состояние. Необходимо также рассмотреть и обратную задачу, т. е. выяснить, какие межатомные силы приводят к возникновению спонтанной поляризации в кристалле, который первоначально находится в *неполяризованном* состоянии. Эта последняя задача имеет фундаментальное значение для общей теории диэлектриков. Детали приводимого ниже рассмотрения можно найти в книгах Бетчера [1], Брауна [2], Деккера [4], Фрелиха [7], Киттеля [10] или Смита [17][1]).

Выбрав конкретный вид атома в среде, определим поляризуемость α такого атома как отношение дипольного момента μ (постоянного или индуцированного) этого атома к напряженности действующего на него электрического поля

$$\alpha = \frac{\mu}{F}.$$

Поле F дается формулой Лоренца, определяющей внутреннее поле, действующее на один из *одинаковых* диполей, образующих *кубическую* решетку:

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P.$$

Из этой формулы легко получить известное соотношение Клаузиуса — Мосотти для диэлектрической проницаемости:

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha,$$

[1]) См. также [26, 28].— *Прим. ред.*

где N — число диполей на единицу объема. Это соотношение может быть переписано в виде

$$\varepsilon = \frac{1+(8\pi/3)\,N\alpha}{1-(4\pi/3)\,N\alpha}\,.$$

Отсюда следует, что диэлектрическая проницаемость ε становится бесконечной (соответствуя конечной поляризации в нулевом внешнем поле) при

$$N\alpha = \frac{3}{4\pi}\,.$$

Полагая

$$1-\frac{4\pi}{3}N\alpha = \frac{3}{C}(T-T_0),$$

мы сразу же получаем закон Кюри — Вейсса для диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon \approx \frac{C}{T-T_0}\,.$$

Это соотношение согласуется с наблюдаемой температурной зависимостью диэлектрической проницаемости ряда сегнетоэлектриков выше точки Кюри.

Таким образом, используя простое предположение о температурной зависимости произведения $N\alpha$ и формулу Лоренца для внутреннего поля, мы легко приходим к выводу о существовании сегнетоэлектрического перехода и к закону Кюри — Вейсса. Однако применимость этой теории весьма ограничена, что становится особенно очевидным, если ее использовать для оценки диэлектрической проницаемости полярных жидкостей. В самом деле, подставив в формулы численные значения, мы получим, что такие жидкости, как вода, могут быть спонтанно поляризованы при комнатной температуре. Этот абсурдный результат был назван «4π/3-катастрофой». Такая катастрофа возникает в случае, когда поле создается постоянными диполями. Ее можно избежать, применяя модифицированные формулы для внутреннего поля, предложенные Онсагером, Кирквудом, Остером и Фрелихом (см., например, [1, 2, 7, 8, 16]). В случае же индуцированных моментов теория может быть использована, если ввести соответствующую поправку в формулу Лоренца для внутреннего поля, как это было показано Слейтером при рассмотрении сегнетоэлектрического эффекта в титанате бария (см. гл. IV).

Необходимо, однако, отметить, что учет одних дальнодействующих сил, характеризуемых формулой Лоренца, оказывается недостаточным для объяснения возникновения спонтанной поляризации в конкретной кристаллографической решетке. Дело здесь не только в том, что формула Лоренца была выведена для кубиче-

ской решетки с одинаковыми диполями и, следовательно, является лишь первым приближением. В некоторых случаях оказывается необходимым учитывать и силы близкодействия. Это может оказаться достаточным для объяснения существования сегнетоэлектрического перехода, хотя и не дает возможности получить точное описание характера перехода. Типичный пример — теория Слейтера для KH_2PO_4 (см. гл. III).

§ 3. КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКА

Как известно, каждый кристалл можно отнести к одному из 32 кристаллографических классов (точечных групп) в соответствии с его элементами симметрии. Анализ этих 32 классов показывает, что 11 из них характеризуются наличием центра симметрии. Они называются *центросимметричными*. Центросимметричный кристалл, естественно, не может обладать полярными свойствами. Если, например, к такому кристаллу приложить однородное механическое напряжение, то произойдет небольшое смещение зарядов в решетке, однако из-за наличия центра симметрии эти относительные смещения окажутся скомпенсированными. Если к центросимметричному кристаллу приложить электрическое поле, то он деформируется, однако эта деформация будет оставаться неизменной при перемене знака приложенного поля. Другими словами, деформация пропорциональна квадрату приложенного поля, т. е. представляет собой квадратичный эффект. Этот эффект называется *электрострикцией*. Он существует *во всех* средах: кристаллических и аморфных, твердых и жидких.

Остающийся 21 кристаллографический класс не имеет центра симметрии (ацентричные классы). Вследствие отсутствия центра симметрии кристаллы этих классов имеют одну или несколько полярных осей и, следовательно, могут обладать векторными и тензорными свойствами[1]). Так, кристаллы всех ацентричных классов, кроме одного, обнаруживают пьезоэлектрический эффект. Единственное исключение—кристаллы кубического класса 432, которые, хотя и не имеют центра симметрии, обладают такими другими элементами симметрии, что пьезоэлектрическая активность отсутствует. *Пьезоэлектрическим эффектом* называется свойство кристалла приобретать электрическую полярность при наложении механических напряжений. Пьезоэлектрический эффект является *линейным* эффектом. Если пластинку из пьезоэлектрического кристалла поместить между двумя электродами, соединенными электри-

[1]) Авторы, по-видимому, имеют в виду свойства, описываемые полярными тензорами нечетного ранга. Такими свойствами действительно обладают только кристаллы ацентричных классов симметрии.— *Прим. ред.*

ческой цепью, и подвергнуть ее сжатию, то в цепи возникнет ток в определенном направлении. Если вместо сжатия пластинка подвергается растяжению, то ток в цепи будет иметь обратное направление. Аналогичная картина наблюдается и при обратном пьезоэлектрическом эффекте: если приложенное электрическое поле вызывает удлинение пластинки, то при изменении направления поля на обратное пластинка будет сжиматься.

Из 20 пьезоэлектрических классов 10 характеризуются тем, что они имеют *особенные* полярные оси, т. е. такие оси, в положительном и отрицательном направлении которых свойства кристалла различны [1]). Кристаллы этих классов обычно называют *полярными*, так как они спонтанно поляризованы. Эта спонтанная поляризация, вообще говоря, не может быть обнаружена по наличию зарядов на поверхности кристалла, поскольку эти заряды скомпенсированы объемной или поверхностной проводимостью или же за счет двойникования. Величина спонтанной поляризации, однако, зависит от температуры. Поэтому если изменяется температура кристалла, то изменяется также его поляризация; при этом на гранях, перпендикулярных (особенной) полярной оси, могут быть обнаружены электрические заряды. Такой эффект называется *пироэлектрическим*. Поэтому 10 кристаллографических классов, имеющих особенную полярную ось, также называются пироэлектрическими.

Из обсуждения, проведенного в § 1, следует, что сегнетоэлектрические кристаллы принадлежат к семейству пироэлектриков. Однако они составляют только часть этого семейства и характеризуются тем, что у них направление спонтанной поляризации может быть изменено на противоположное приложенным электрическим полем. Следовательно, *необходимым* условием того, чтобы кристалл был сегнетоэлектриком, является принадлежность его (в сегнетоэлектрической фазе) к одному из 10 полярных классов. Но это условие не является достаточным, поскольку сама поляризация должна быть обратимой. Таким образом, мы можем *определить сегнетоэлектрический кристалл как пироэлектрический кристалл с обратимой поляризацией*.

Из такого определения следует интересная разница между сегнетоэлектричеством и ферромагнетизмом. В случае ферромагнетизма при любой спонтанной ориентации моментов они всегда могут быть переориентированы внешним полем. Поэтому ферромагнитные явления представляют интерес из-за самого наличия спонтанной ориентации моментов. Явление же сегнетоэлектричества интересно не наличием спонтанных моментов, а тем, что моменты ориентированы свободно, т. е. взаимодействия между ними настолько

[1]) Кроме того, *особенные* полярные оси не должны иметь кристаллографически себе эквивалентных.— *Прим. ред.*

неустойчиво сбалансированы, что оказывается возможной обратимость спонтанной поляризации.

Следует заметить, что наличие особенной полярной оси среди элементов симметрии точечной группы кристалла в принципе может быть установлено с помощью рентгеновских лучей, обратимость же этой оси можно определить только из электрических измерений.

§ 4. КЛАССИФИКАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

До недавнего времени сегнетоэлектрические свойства были обнаружены у сравнительно небольшого числа кристаллов. К ним относились: сегнетова соль, дигидрофосфат калия, титанат бария и ряд других соединений, изоморфных этим кристаллам. В этот период для облегчения трактовки свойств сегнетоэлектрических материалов были предложены различные их классификации. В последние же годы благодаря работам Маттиаса, Пепинского, Смоленского и их сотрудников число известных сегнетоэлектрических кристаллов сильно возросло — оказалось, что сегнетоэлектричество является значительно более общим явлением, чем предполагалось прежде. Поэтому дать удовлетворительную классификацию всех сегнетоэлектриков в настоящее время очень трудно.

В табл. 1.1 приводится неполный список сегнетоэлектрических кристаллов, перечисленных примерно в хронологическом порядке их открытия. Из таблицы видно, что если говорить о химическом составе, то представители сегнетоэлектриков могут быть найдены среди тартратов, фосфатов, арсенатов, двойных окислов, сульфатов, боратов, пропионатов, нитратов, нитритов и т. д. Симметрия неполярной фазы может быть кубической, тетрагональной, ромбической и моноклинной. Температуры Кюри лежат в диапазоне от 10° К для танталата калия до 840° К для метаниобата свинца. Значения спонтанной поляризации изменяются от 10^{-7} до 10^{-4} $к/см^2$. В этой связи интересно отметить, что в обычных диэлектриках, например щелочно-галоидных кристаллах, столь большие значения поляризации теоретически могут быть достигнуты только в полях порядка 10^5 —10^8 $в/см$.

Приведем критерии, на основании которых предложены или могут быть предложены различные классификации сегнетоэлектрических кристаллов.

1. Кристаллохимическая классификация. Согласно этой классификации, сегнетоэлектрики можно разделить на две группы. В первую входят кристаллы с водородными связями, например KH_2PO_4, сегнетова соль, триглицинсульфат и другие. Вторая группа включает двойные окислы, такие, как $BaTiO_3$, $KNbO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, $PbNb_2O_6$, $PbTa_2O_6$ и т. д.

Таблица 1.1

Некоторые сегнетоэлектрические кристаллы

В третьем столбце приводится величина спонтанной поляризации при комнатной температуре или ее максимальное значение.

Название и химическая формула	Температура Кюри, °С	Спонтанная поляризация, 10^{-6} к/см^2	Год обнаружения сегнетоэлектрических свойств
Сегнетова соль $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	+23	0,25	1921
Литийаммонийтартрат $Li(NH_4)C_4H_4O_6 \cdot H_2O$	—170	0,20	1951
Дигидрофосфат калия KH_2PO_4	—150	4,7	1935
Дидейтерофосфат калия KD_2PO_4	—60	5,5	1942
Дигидроарсенат калия KH_2AsO_4	—177	5,0	1938
Титанат бария $BaTiO_3$	+120	26,0	1945
Титанат свинца $PbTiO_3$	+490	>50	1950
Ниобат калия $KNbO_3$	+415	30	1951
Танталат калия $KTaO_3$	—260	?	1951
Пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$	—85	~10	1952
Метаниобат свинца $PbNb_2O_6$	+570	?	1953
Гуанидиналюминийсульфат гексагидрат $C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	Нет	0,35	1955
Алюминийметиламмониевые квасцы $CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—96	1,0	1956
Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$	—50	0,25	1956
Триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	+49	2,8	1956
Колеманит $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$	—7	0,65	1956
Дикальцийстронцийпропионат $Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$	+8	0,3	1957
Гидроселенит лития $LiH_3(SeO_3)_2$	Нет	10,0	1959
Нитрит натрия $NaNO_2$	+160	7,0	1958

2. Классификация по числу направлений спонтанной поляризации. В этой классификации сегнетоэлектрические кристаллы также разделяются на две группы: кристаллы одной группы имеют только одну ось спонтанной поляризации (сегнетова соль, KH_2PO_4, колеманит, $PbTa_2O_6$ и другие); кристаллы второй группы могут поляризоваться вдоль нескольких осей, кристаллографически эквивалентных в неполярной фазе (например, $BaTiO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, сегнетоэлектрические квасцы и другие). Эта классификация может оказаться особенно полезной при изучении сегнетоэлектрических доменов.

3. Классификация по наличию или отсутствию центра симметрии у неполярной фазы. Первая группа сегнетоэлектриков по этой классификации (например, сегнетова соль, KH_2PO_4 и изоморфные им соединения) имеет пьезоэлектрическую (нецентросимметричную) неполярную фазу. Вторая группа характеризуется наличием центросимметричной неполярной фазы; к этой группе принадлежат, например, $BaTiO_3$, $Cd_2Nb_2O_7$, триглицинсульфат и другие. Такая классификация может оказаться особенно полезной для термодинамического описания сегнетоэлектрических переходов [1]).

4. Классификация по характеру фазового перехода в точке Кюри. В этой классификации сегнетоэлектрики первой группы (например, KH_2PO_4, триглицинсульфат и, по-видимому, некоторые из квасцов) претерпевают переход типа порядок — беспорядок. У другой группы переход является так называемым переходом смещения (например, у титаната бария и у большинства других сегнетоэлектрических двойных окислов). Эта классификация практически эквивалентна классификации, основанной на наличии постоянных или индуцированных диполей в неполярной фазе кристалла. Природу фазового перехода в указанном смысле (порядок — беспорядок или смещение) в принципе можно установить на основе точных структурных исследований. В некоторых же случаях для этого достаточно результатов электрических измерений.

Если исследовать температурную зависимость диэлектрической проницаемости ε, или, что то же самое, измерять величину константы Кюри C в законе Кюри — Вейсса, то мы увидим, что сегнетоэлектрики можно разделить на две основные группы, как это сделано в табл. 1.2. У представителей первой группы констан-

---

[1]) Классификация сегнетоэлектриков по двум признакам: числу возможных направлений спонтанной поляризации P_s и наличию (или отсутствию) пьезоэлектрических свойств у неполярной фазы вдоль направления возникновения P_s предложена в работах [29, 30]. Данная классификация отражает, прежде всего, различия физических свойств сегнетоэлектриков, связанных с геометрией доменной структуры и ее динамикой, и позволяет предсказывать эти свойства, если известна симметрия кристалла.— *Прим. ред.*

та Кюри имеет порядок 10^3. Такой порядок величины, как это можно показать, должен наблюдаться у веществ, содержащих большое число подобных диполей, каждый из которых имеет два положения равновесия, соответствующих противоположным его ориентациям. Эта дипольная модель практически эквивалентна модели иона, движущегося в потенциальной яме типа показанной на фиг. 1.2, *а*. Диэлектрическая проницаемость ε такой модели может быть записана в виде [5]

$$\varepsilon = \frac{4\pi}{\gamma} \frac{T_0}{T - T_0},$$

где γ — фактор Лоренца, входящий в формулу Лоренца для внутреннего поля $F = E + \gamma P$; T_0 — температура Кюри — Вейсса. Фактор γ зависит от конкретной атомной структуры, но по порядку величины он составляет $4\pi/3$. Поэтому для диэлектрической проницаемости мы можем написать

$$\varepsilon \approx \frac{3T_0}{T - T_0}.$$

Отсюда видно, что константа Кюри C имеет порядок $3T_0$, т. е. для $T_0 \approx 300^\circ$ K составляет $\sim 10^3$ *град*.

Таблица 1.2

Константа Кюри C для различных сегнетоэлектриков, определенная из закона Кюри—Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$

Вещество	C, *град*
Сегнетова соль	$2{,}2 \cdot 10^3$
KH_2PO_4	$3{,}3 \cdot 10^3$
Колеманит	$0{,}5 \cdot 10^3$
Триглицинсульфат	$3{,}2 \cdot 10^3$
Алюминийметиламмониевые квасцы	$1{,}0 \cdot 10^3$
$NaNO_2$	$5{,}0 \cdot 10^3$
$BaTiO_3$	$1{,}5 \cdot 10^5$
$KNbO_3$	$2{,}0 \cdot 10^5$
$Cd_2Nb_2O_7$	$1{,}0 \cdot 10^5$
$PbNb_2O_6$	$3 \cdot 10^5$

Вторая группа сегнетоэлектриков, представленных в табл. 1.2, имеет величину константы Кюри порядка 10^5. Это можно объяснить следующим образом. Пусть сегнетоэлектрик содержит N осциллирующих ионов в единице объема, причем каждый ион создает электрический момент ex при смещении на расстояние x из положения равновесия. Если записать энергию иона относительно его положения равновесия в виде $ax^2 + bx^4$, то, как показал Девоншир [5], для диэлектрической проницаемости можно получить выражение

$$\varepsilon = \frac{4\pi Ne^2}{6k} \frac{a}{b} \frac{1}{T - T_0},$$

где k — постоянная Больцмана. Таким образом, температурная зависимость диэлектрической проницаемости определяется ангармоническим членом bx^4 в выражении для энергии иона. Это соответствует модели иона, движущегося в потенциальной яме такого типа, как показано на фиг. 1.2, *б*. Из приведенного выражения видно, что если коэффициент b мал, то ε слабо зависит от температуры, а константа Кюри оказывается большой.

Ясно, что наряду с показанными на фиг. 1.2 двумя предельными видами потенциального рельефа для неполярной фазы сегнетоэлектриков возможны и любые промежуточные случаи. Существенно, однако, что, как это видно из табл. 1.2, для большинства известных сегнетоэлектриков справедливы скорее предельные модели, поэтому классификация, проведенная на этой основе, может оказаться полезной при обсуждении типов сегнетоэлектрических переходов [1]).

Очевидно, что четыре описанные выше классификации не совпадают друг с другом. Каждая полезна при обсуждении только определенных частных аспектов проблемы сегнетоэлектричества. В настоящее время вряд ли возможно предложить достаточно общую классификацию всех сегнетоэлектриков. По-видимому, на данной стадии развития учения о сегнетоэлектричестве даже нецелесообразно пытаться дать такую классификацию, а имеет смысл перейти к детальному описанию феноменологических и структурных характеристик известных сегнетоэлектриков. В соответствии с этим в последующих главах книги, посвященных конкретным кристаллам, будут обсуждаться феноменологические и модельные теории некоторых наиболее типичных сегнетоэлектриков, для которых развиты такие теории.

Кроме того, в приложении II приводится краткий предметный указатель в форме таблицы; в ней перечисляются номера глав и параграфов, в которых подробно обсуждаются те или иные свойства

[1]) Величина константы Кюри (и энтропии сегнетоэлектрического фазового перехода) положена в основу классификации сегнетоэлектриков, предложенной в [34].— *Прим. ред.*

сегнетоэлектриков. Мы полагаем, что, хотя эта таблица не является полной, она поможет читателю, интересующемуся сопоставлением свойств различных сегнетоэлектриков.

§ 5. ВВЕДЕНИЕ В ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ ТЕОРИЮ КРИСТАЛЛОВ

Поскольку общие закономерности феноменологического поведения большинства сегнетоэлектриков одинаковы, то удобно сначала дать введение в термодинамическую теорию кристаллического состояния. Это позволит нам выяснить, какие термодинамические свойства необходимы для объяснения экспериментальных фактов и, следовательно, какими особенностями должны обладать рассматриваемые ниже модели. Излагаемые здесь термодинамические представления развиты Мюллером [14], Кэди [3] и Девонширом [5] [1]).

Независимо от того, является ли кристалл сегнетоэлектриком или нет, он представляет собой термодинамическую систему, состояние которой полностью определяется значениями некоторого числа переменных. Наряду с температурой и энтропией, внутреннюю энергию системы могут определять обобщенные напряжения (механическое напряжение X и электрическое поле E) или обобщенные деформации (деформация x и поляризация P). Из двух пар переменных X, E и x, P любую можно выбрать в качестве независимой. Тогда две другие переменные окажутся функциями тех, которые мы выбрали. В эксперименте, вообще говоря, легче менять внешние механические напряжения X и приложенные электрические поля E, так что логично принять деформацию x и поляризацию P за зависимые переменные. При теоретическом же рассмотрении удобнее поступить наоборот. Вне зависимости от того, какие величины выбраны в качестве независимых переменных, следует иметь в виду, что P и E являются векторами и имеют по три компоненты, а x и X — тензорами и имеют по шесть компонент. Энергетическое состояние кристалла определено, когда известны значения десяти переменных (указанные девять компонент плюс температура), ибо, как гласит основной постулат термодинамики, существует единственная функция этих десяти переменных, которая называется свободной энергией. Постараемся дать простое аналитическое выражение для этой функции.

Предположим, что в качестве независимых переменных выбраны деформация x и поляризация P. Мы всегда можем представить неизвестную свободную энергию в виде ряда по степеням и произ-

[1]) Большой вклад в создание термодинамической теории сегнетоэлектриков внес Гинзбург [21, 22]. Оригинальное изложение этой теории дано в книге Ландау и Лифшица [25].— *Прим. ред.*

ведениям компонент этих переменных. Затем следует убедиться, является ли этот степенной ряд сходящимся, и определить, сколько требуется членов для описания электромеханического поведения кристалла. Для простоты предположим, что свободная энергия недеформированного неполяризованного кристалла равна нулю, и будем рассматривать деформации относительно равновесного состояния кристалла в отсутствие внешних механических напряжений. Поскольку поляризация и деформации, как правило, малы, то обычно можно учитывать только квадратичные члены в разложении. Так как, однако, мы намереваемся применить термодинамическую теорию к сегнетоэлектрическим кристаллам, у которых поляризация принимает необычно большие значения, мы будем учитывать члены более высоких порядков, содержащие компоненты поляризации. Для учета влияния температуры коэффициенты при членах ряда будем считать функциями температуры.

Таким образом, мы постулируем следующее выражение для свободной энергии кристалла как функции деформаций и поляризации:

$$A(x, P) = \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}\chi_{ij}P_iP_j + \frac{1}{3}\sum_{1}^{3}\omega^x_{ijk}P_iP_jP_k + \\ + \frac{1}{4}\sum_{1}^{3}\xi^x_{ijkl}P_iP_jP_kP_l + \frac{1}{5}\sum_{1}^{3}\psi^x_{ijklm}P_iP_jP_kP_lP_m + \\ + \frac{1}{6}\sum_{1}^{3}\zeta^x_{ijklmn}P_iP_jP_kP_lP_mP_n + \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}c^P_{ijkl}x_{ij}x_{kl} + \\ + \sum_{1}^{3}a_{ijk}x_{ij}P_k + \frac{1}{2}\sum_{1}^{3}q_{ijkl}x_{ij}P_kP_l + \ldots, \qquad (1.1)$$

где суммирование производится по всем возможным комбинациям индексов, пробегающих значения от 1 до 3 (в соответствии с обычно применяемыми обозначениями $P_x = P_1$; $P_y = P_2$; $P_z = P_3$). Верхние индексы у коэффициентов указывают на условия, при которых эти коэффициенты получены: индекс x означает, что коэффициент измеряется при постоянной деформации; индекс P означает, что коэффициент измеряется при постоянной поляризации. Некоторые из коэффициентов в выражении для свободной энергии имеют простой физический смысл. Так, χ_{ij} представляет собой обратную диэлектрическую восприимчивость неполяризованного кристалла, c_{ijkl} — тензор упругих постоянных, a_{ijk} — тензор пьезоэлектрических коэффициентов, q_{ijkl} — тензор электрострикционных постоянных.

Полезно отметить, что пьезоэлектрические коэффициенты a_{ijk} образуют тензор третьего ранга, а упругие постоянные c_{ijkl} и электрострикционные постоянные q_{ijkl} — тензоры четвертого ранга. При такой системе обозначений мы имеем 27 компонент пьезоэлектрических коэффициентов и 81 компоненту упругих постоянных (см. книгу Ная [15] и статью Смита [18]). Полные тензорные обозначения полезны в тех случаях, когда нужно подчеркнуть истинный характер и способ преобразования коэффициентов. Но при расчетах в конкретных задачах желательно по возможности уменьшить число индексов, т. е. использовать матричные обозначения. В случае тензора третьего ранга первый индекс оставляется неизменным, а второй и третий в полной тензорной записи заменяются в новом обозначении одним индексом, пробегающим значения от 1 до 6, в соответствии со следующей схемой:

тензорное обозначение:	11	22	33	23,32	31,13	12,21
матричное обозначение:	1	2	3	4	5	6

В случае тензора четвертого ранга первые два индекса заменяются одним, пробегающим значения от 1 до 6 в соответствии со схемой, приведенной выше; аналогично заменяются последние два индекса. Такая же формальная замена проводится с компонентами напряжений и деформаций, чтобы число индексов при них уменьшить с двух до одного[1]). Следует, однако, помнить, что, несмотря на внешнее сходство пьезоэлектрических и упругих постоянных в матричном обозначении с компонентами тензора второго ранга, они не преобразуются как компоненты тензора. При матричных обозначениях в наиболее общем случае (триклинная симметрия) имеются 6 диэлектрических, 21 упругий, 18 пьезоэлектрических и 36 электрострикционных коэффициентов. Однако при учете элементов симметрии точечной группы кристалла число отличных от нуля коэффициентов уменьшается.

Для кристалла, принадлежащего к центросимметричному классу, в выражении (1.1) члены с нечетными степенями поляризации и пьезоэлектрический член обращаются в нуль. В случае пьезоэлектрического кристалла мы можем в первом приближении пренебречь электрострикционным членом.

---

[1]) То же правило, естественно, применимо к пьезоэлектрическим и упругим коэффициентам, которые будут введены ниже, в частности к пьезоэлектрическим модулям d_{ijk} и упругим податливостям s_{ijkl}. Следует, однако, помнить, что в некоторых случаях при переходе от тензорных к матричным обозначениям необходимо ввести множители 2 (или 4) (см книгу Ная [15]). Так, например, для тензора третьего ранга имеем

$$d_{ijk}=d_{in} \quad \text{при} \quad n=1,\ 2,\ 3,$$

но

$$2d_{ijk}=d_{in} \quad \text{при} \quad n=4,\ 5,\ 6.$$

В выражение (1.1) мы для простоты не включили члены, описывающие тепловые, термоупругие и пироэлектрические свойства кристалла. Кроме того, следует заметить, что в общем случае производные от приведенной выше функции свободной энергии по деформации x и поляризации P *не равны* соответственно внешним приложенным механическому напряжению X и полю E, как это имеет место в обычных термодинамических уравнениях. Производная по x представляет собой *полное* механическое напряжение, состоящее из двух частей: 1) внешних механических напряжений, создающих данную деформацию при $P = 0$, и 2) пьезоэлектрических напряжений, обусловленных поляризацией P [3]. Аналогично производная от $A(x, P)$ по P не равна внешнему приложенному полю, а представляет собой то поле, которое создавало бы в зажатом кристалле ту же самую полную поляризацию, которая получается при заданных значениях P и x. Если деформация $x = 0$ и спонтанная поляризация отсутствует, то значение производной $[\partial A(x, P)/\partial P]_{x=0}$ равно внешнему приложенному полю. Если же поляризация $P = 0$, то $[\partial A(x, P)/\partial P]_{P=0}$ определяет поле, которое в зажатом кристалле вызвало бы поляризацию, обусловленную деформацией x [3].

Рассмотрим сначала случай пьезоэлектрического, но не сегнетоэлектрического кристалла. Поэтому пренебрежем членами выше второго порядка относительно P и электрострикционным членом. Для простоты мы также опустим индексы и знаки суммирования и запишем свободную энергию следующим образом:

$$A(x,\ P) = \frac{1}{2} c^P x^2 + \frac{1}{2} \chi^x P^2 + aPx. \tag{1.2а}$$

Аналогично свободную энергию можно выразить через механические напряжения X и поляризацию P:

$$A(X, P) = \frac{1}{2} s^P X^2 + \frac{1}{2} \chi^X P^2 - bPX, \tag{1.2б}$$

где s^P — упругая податливость при постоянной поляризации, а χ^X — обратная диэлектрическая восприимчивость кристалла при постоянных механических напряжениях (при $X = 0$ эта величина представляет собой обратную восприимчивость «свободного» кристалла в отличие от величины $\chi^{x=0}$, являющейся обратной восприимчивостью «зажатого» кристалла).

С другой стороны, выбирая x и E или X и E в качестве независимых переменных, мы получаем соответственно

$$A(x,\ E) = \frac{1}{2} c^E x^2 + \frac{1}{2} k^x E^2 + eEx \tag{1.3а}$$

и

$$A(X, E) = \frac{1}{2} s^E X^2 + \frac{1}{2} k^X E^2 - dEX. \tag{1.3б}$$

Из этих выражений для свободной энергии вытекают основные уравнения пьезоэлектрического кристалла. Из (1.2а) получим

$$\begin{aligned} X &= -c^P x + aP, \\ E &= -ax + \chi^x P; \end{aligned} \tag{1.4а}$$

из (1.2б)

$$\begin{aligned} x &= -s^P X + bP, \\ E &= bX + \chi^X P; \end{aligned} \tag{1.4б}$$

из (1.3а)

$$\begin{aligned} X &= -c^E x + eE, \\ P &= ex + k^x E; \end{aligned} \tag{1.5а}$$

из (1.3б)

$$\begin{aligned} x &= -s^E X + dE, \\ P &= -dX + k^X E. \end{aligned} \tag{1.5б}$$

Соотношения между различными коэффициентами в этих уравнениях легко найти соответствующими подстановками. Например, подставляя P из (1.5б) в выражение (1.4б) для x и сравнивая результат с выражением (1.5б) для x, получаем

$$\frac{d}{k^X} = b; \quad s^E - s^P = bd. \tag{1.6}$$

Другие полезные соотношения приведены в табл. 3.2.

Эти соотношения особенно интересны в тех случаях, когда экспериментально найдено, что один из коэффициентов имеет аномалию при данной температуре. Так, из (1.6) мы можем заключить, что если диэлектрическая восприимчивость k^X обнаруживает аномалию (например, при температуре перехода пьезоэлектрического кристалла в сегнетоэлектрическое состояние), то один из двух пьезоэлектрических коэффициентов d или b должен также обладать аномалией. Эксперимент показывает, как мы увидим ниже, что именно пьезоэлектрический модуль d имеет аномалию при температуре перехода. Соответственно коэффициент b практически не зависит от температуры, так же как и упругая податливость при постоянной поляризации s^P. Таким образом, на основе изложенных выше термодинамических соображений могут быть предсказаны аномалии упругих и пьезоэлектрических свойств.

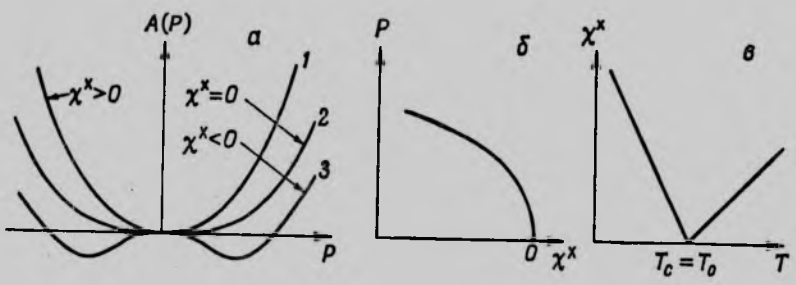
Теперь сделаем второй шаг и рассмотрим диэлектрические свойства кристалла, когда он претерпевает сегнетоэлектрический переход. Чтобы упростить рассмотрение, будем считать свободную энергию однозначной функцией только механических напряжений и поляризации $A(X, P)$ и предположим, что:

1) все механические напряжения равны нулю, $X = 0$;
2) вектор поляризации P направлен только вдоль одной из кристаллографических осей;
3) неполярная фаза центросимметрична.

Учитывая члены высших степеней по P, получаем

$$A(P) = \frac{1}{2}\chi^X P^2 + \frac{1}{4}\xi^X P^4 + \frac{1}{6}\zeta^X P^6, \qquad (1.7)$$

где коэффициенты зависят от температуры.



Ф и г. 1.5. Схематическое изображение поведения некоторых характеристик сегнетоэлектрика при фазовом переходе второго рода. *а* — зависимость свободной энергии от поляризации при $T > T_0$ (кривая *1*), $T = T_0$ (кривая *2*), $T < T_0$ (кривая *3*); *б* — зависимость спонтанной поляризации от температуры; *в* — зависимость обратной восприимчивости от температуры.

Предположим сначала, что в неполярной фазе все коэффициенты положительны. Если $P = 0$, то $A(0) = 0$, что соответствует минимуму свободной энергии. Предположим, что только обратная диэлектрическая восприимчивость свободного кристалла χ^X зависит от температуры, тогда как ξ^X и ζ^X от температуры не зависят. В этом случае при всех отрицательных значениях χ^X функция $A(P)$ будет иметь максимум при $P = 0$ и два минимума при значениях P, отличных от нуля. Эта ситуация схематически изображена на фиг. 1.5, *а*. Устойчивое состояние кристалла соответствует $P = 0$ для $\chi^X > 0$ и $P \neq 0$ для $\chi^X < 0$, т. е. кристалл будет претерпевать сегнетоэлектрический переход. Тип перехода определяется наряду с прочими причинами также и тем, как происходит изменение поляризации от нуля до конечной величины, т. е. возникает ли поляризация P непрерывно или скачком. В рассматриваемом случае поляризация P непрерывна при переходе — это переход *второго рода*. Зависимость P от χ^X, а следовательно, и от температуры схематически изображена на фиг. 1.5, *б*. В этом случае мы можем пренебречь членом шестого порядка в (1.7)

и написать для поля E

$$E = \frac{\partial A}{\partial P} = \chi^X P + \xi^X P^3; \tag{1.8}$$

отсюда, полагая $E = 0$ (имеется только *спонтанная* поляризация), получаем

$$P^2 = -\frac{\chi^X}{\xi^X}. \tag{1.9}$$

Следовательно, для обратной диэлектрической восприимчивости при температуре *выше* температуры перехода имеем

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial P^2}\right)_{P=0} = \chi^X, \tag{1.10а}$$

тогда как *ниже* температуры перехода

$$\left(\frac{\partial^2 A}{\partial P^2}\right) = \chi^X + 3\xi^X P^2;$$

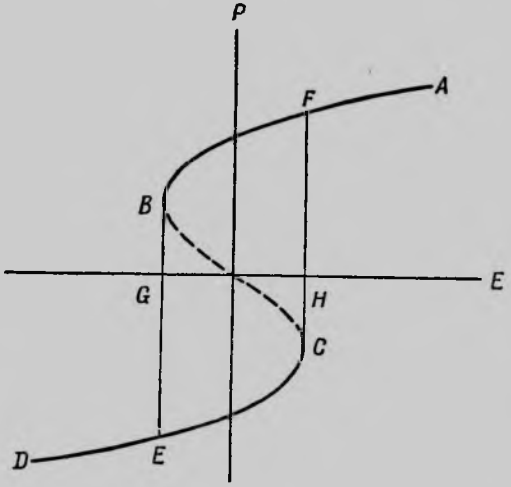
используя (1.9), получаем

$$\frac{\partial^2 A}{\partial P^2} = -2\chi^X. \tag{1.10б}$$

Температурная зависимость χ^X схематически представлена на фиг. 1.5, *в*, откуда видно, что диэлектрическая восприимчивость свободного кристалла становится бесконечной при температуре перехода.

Выражение (1.8) позволяет определить зависимость между P и E ниже температуры перехода T_c. Поскольку обратная восприимчивость χ^X отрицательна ниже T_c, зависимость $P(E)$ имеет вид, изображенный кривой $ABCD$ на фиг. 1.6. Участок BC кривой соответствует неустойчивому состоянию; кристалл скачком переходит из состояния B в E и из C в F. Таким образом, коэрцитивное поле E_c должно быть равно величине $GH/2$. Однако теоретическое значение коэрцитивного поля всегда на порядок или на два больше экспериментально наблюдаемой величины. Это объясняется сделанным при данном теоретическом рассмотрении предположением, что изменение знака поляризации происходит сразу у всего кристалла как целого и притом одним скачком. В действительности же механизм переполяризации состоит из процессов зарождения и роста новых доменов (см., например, гл. II, § 7), т. е. процессов, которые происходят постепенно и требуют времени. Поэтому экспериментальное значение коэрцитивного поля E_c зависит не только от амплитуды, но и от частоты приложенного переменного поля.

Теперь откажемся от предположения, что все коэффициенты в (1.7) выше температуры перехода положительны, и будем считать, например, что величина ξ^X отрицательна, а ζ^X положительна. Это означает, что функция свободной энергии может иметь два равных минимума (один при $P = 0$, а другой при $P \neq 0$) при одном и том же значении $\chi^X > 0$, т. е. при одной и той же температуре.



Ф и г. 1.6. Зависимость поляризации от напряженности поля ниже температуры Кюри (фазовый переход второго рода).

При температуре $T = T_c$ кристалл скачком переходит из одного устойчивого состояния с $P = 0$ в другое устойчивое состояние с $P = P_0$. Такой переход называется переходом *первого рода* (фиг. 1.7)[1]).

Мы определили $P = P_0$ и $\chi^X = \chi_0^X$ при переходе, считая, что значения свободной энергии при $P = 0$ и $P = P_0$ при температуре перехода должны быть равны

$$A(0) = \frac{1}{2}\chi^X P^2 + \frac{1}{4}\xi^X P^4 + \frac{1}{6}\zeta^X P^6 = 0. \qquad (1.11)$$

С другой стороны, в тех случаях, когда имеется только спонтан-

---

[1]) Экспериментально часто бывает трудно установить, испытывает ли поляризация (или другие величины, например объем, энтропия и т. д.) скачок при температуре перехода. Поэтому, возможно, лучше определять фазовый переход первого рода как такой переход, при котором сосуществуют в равновесии две фазы так, что между ними образуется фазовая граница (см., например, [19]). Это определение, однако, также имеет экспериментальные ограничения.

ная поляризация, поле E должно равняться нулю:

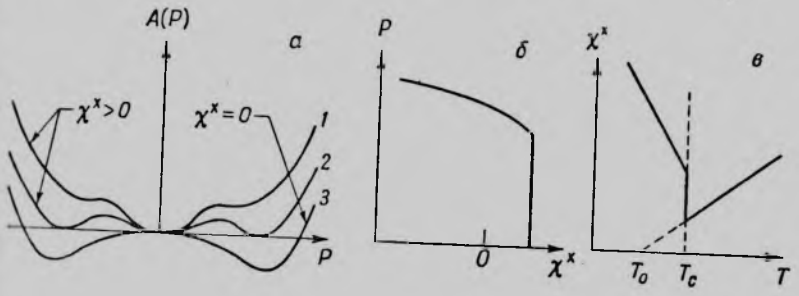
$$\frac{\partial A}{\partial P} = E = \chi^X P + \xi^X P^3 + \zeta^X P^5 = 0. \tag{1.12}$$

Из (1.11) и (1.12) получаем

$$P_0^2 = \frac{3}{4}\left(-\frac{\xi^X}{\zeta^X}\right), \tag{1.13}$$

$$\chi_0^X = \frac{3}{16}\left(\frac{\xi^X}{\zeta^X}\right)^2. \tag{1.14}$$

Отсюда видно, что при переходе P изменяется скачком (фиг. 1.7, *б*), а величина χ_0^X (значение χ^X при переходе) положительна. Температурная зависимость χ^X схематически изображена на фиг. 1.7, *в*;



Фиг. 1.7. Схематическое изображение поведения некоторых характеристик сегнетоэлектрика при фазовом переходе первого рода.

а — зависимость свободной энергии от поляризации при $T > T_0$ (кривая *1*), $T = T_0$ (кривая *2*), $T < T_0$ (кривая *3*); *б* — зависимость спонтанной поляризации от температуры; *в* — зависимость обратной восприимчивости от температуры.

диэлектрическая восприимчивость свободного кристалла конечна, но испытывает скачок в точке перехода.

Таким образом, простое термодинамическое рассмотрение, проведенное выше, позволяет выяснить существенные особенности сегнетоэлектрических переходов первого и второго рода в предположении, что только обратная диэлектрическая восприимчивость χ^X зависит от температуры. На самом же деле такой подход не является вполне строгим, поскольку другие коэффициенты в выражении для свободной энергии могут также зависеть от температуры. Однако этот факт мало меняет общую картину. В последующих главах мы увидим, что приведенная здесь термодинамическая теория позволяет предсказывать, например, теплоту перехода,

влияние механических напряжений или электрических полей на переход, оптические аномалии и т. д. Это рассмотрение будет распространено на такие типы переходов, при которых происходит изменение направления поляризации, как это наблюдается, например, у сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита.

Необходимо сделать еще два замечания к этому предварительному рассмотрению термодинамики кристаллов. Первое заключается в том, что феноменологическая теория сегнетоэлектриков, схематически очерченная выше, по самой своей природе может быть лишь приближенной. Это обстоятельство связано не только с тем, что мы можем использовать лишь конечное число членов в выражении для свободной энергии, но также и с тем, что считаем одну и ту же функцию пригодной как для полярной, так и для неполярной фаз. Впрочем, последнее допущение может быть обосновано тем, что полярная фаза получается из неполярной очень малым искажением последней.

Второе замечание касается содержащегося в приведенных выше рассуждениях предположения о том, что явление сегнетоэлектричества имеет диэлектрическую природу. В самом деле, коэффициент при P^2 в выражении для свободной энергии сильно зависит от температуры, и аномалии пьезоэлектрических, упругих и других свойств, по-видимому, просто являются следствием аномалий диэлектрических свойств кристалла. Это утверждение, несомненно, справедливо для ряда сегнетоэлектрических кристаллов, например сегнетовой соли, дигидрофосфата калия, титаната бария и триглицинсульфата. Но, как указывалось в § 1, оно может быть неверным для других, менее ярко выраженных сегнетоэлектриков.

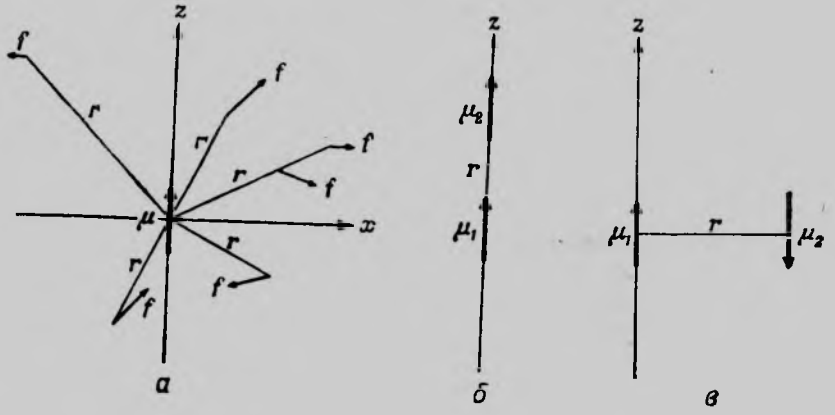
В последующих главах приведенные выше термодинамические соображения будут развиты и применены к конкретным случаям, в частности к только что упоминавшимся наиболее типичным сегнетоэлектрикам. Чтобы быстрее найти места, где в данной книге обсуждаются термодинамическая и другие теории, следует воспользоваться приложением II.

§ 6. АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

Рассматривая упорядоченную ориентацию диполей в сегнетоэлектрическом кристалле, мы должны иметь в виду, что этот кооперативный эффект обусловлен силами взаимодействия двух существенно различных типов. Так, силы, обусловленные химическими связями, вандерваальсово притяжение, силы отталкивания и другие являются короткодействующими, т. е. при их рассмотрении необходимо учитывать только взаимодействие между ближайшими соседями. В отличие от них силы, обусловленные дипольным

взаимодействием, являются дальнодействующими. Следовательно, точный учет взаимодействия между отдельным диполем и всеми другими диполями данного образца в общем случае крайне сложен.

Напомним выражения для поля диполя. Пусть точечный диполь помещен в начало прямоугольной системы координат x, y, z.



Фиг. 1.8. *а* — напряженность поля f диполя (по Бетчеру [1]); *б* — параллельное расположение диполей (см. текст); *в* — антипараллельное расположение диполей (см. текст).

Напряженность поля f, создаваемого этим диполем в точке, находящейся на расстоянии r от начала координат, выражается формулой

$$f = \frac{3\mu_1 \cdot r}{r^5} r - \frac{\mu_1}{r^3}, \qquad (1.15)$$

где μ_1— дипольный момент. Пусть ось z направлена вдоль оси диполя; относительные значения f в некоторых точках плоскости xz для этого случая показаны на фиг. 1.8, *а*. Если теперь в точку с координатами $r(x, y, z)$ поместить другой диполь с моментом μ_2, то энергия взаимодействия между диполями μ_1 и μ_2 определится работой, которую нужно совершить, чтобы перенести второй диполь из бесконечности в точку r (см., например, [1]):

$$W = -f \cdot \mu_2 = -\frac{3}{r^5}(\mu_1 \cdot r)(\mu_2 \cdot r) + \frac{\mu_1 \mu_2}{r^3}. \qquad (1.16)$$

Легко видеть, что минимальная величина энергии взаимодействия W получается, когда векторы μ_1, μ_2 и r имеют одно и то же

направление (фиг. 1.8, *б*). В этом случае

$$W = -\frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} . \tag{1.17}$$

Энергия взаимодействия W максимальна, когда один из диполей имеет то же самое направление, что и r, а другой — противоположное. В этом случае

$$W = \frac{2\mu_1\mu_2}{r^3} .$$

Если оба диполя перпендикулярны r и антипараллельны друг другу (фиг. 1.8, *в*), то энергия взаимодействия

$$W = -\frac{\mu_1\mu_2}{r^3} , \tag{1.18}$$

а если они параллельны друг другу, то $W = \mu_1\mu_2/r^3$.

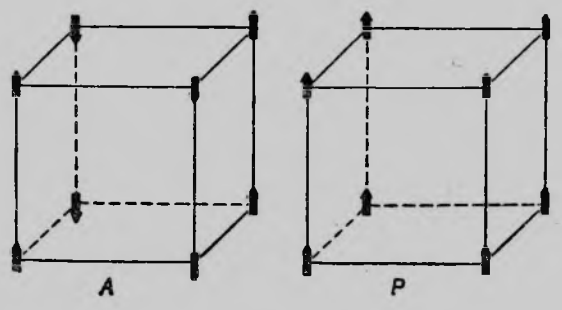
Таким образом, видно, что когда оба диполя параллельны r, то устойчиво параллельное их расположение. Если же оба диполя перпендикулярны r, то более устойчивым является их антипараллельная ориентация. Естественно, это справедливо только для двух изолированных точечных диполей.

Если теперь взять большое число точечных диполей (которые для простоты будем все считать одинаковыми), расположенных в узлах данной решетки, то полная энергия дипольного взаимодействия в полученном таким образом кристалле будет, очевидно, функцией ориентации каждого диполя. Если считать, что возможны только параллельная и антипараллельная ориентации диполей, то теоретически можно рассчитать, будет ли при параллельной ориентации всех диполей в решетке энергия взаимодействия иметь меньшую величину, чем при любой другой конфигурации диполей, в том числе антипараллельной. Очевидно, что такой расчет очень сложен, однако в некоторых простых случаях он может быть проведен. Например, Латтинджер и Тисса [12] показали, что для простой кубической решетки антипараллельная дипольная конфигурация, обозначенная буквой A на фиг. 1.9, имеет меньшую энергию по сравнению со всеми другими возможными дипольными конфигурациями в этой решетке, включая также и параллельную ориентацию диполей P (на фиг. 1.9).

Элементарная ячейка решетки A из антипараллельных диполей не является уже примитивной. Период такой решетки должен быть умножен на 2 в направлении, перпендикулярном оси диполей. Такую решетку можно считать построенной из двух вставленных друг в друга подрешеток, в каждой из которых диполи ориентированы параллельно, но подрешетки поляризованы антипараллельно. Поскольку мы называем *полярным* кристалл, имеющий решетку,

обозначенную буквой P на фиг. 1.9, то кристалл, характеризуемый решеткой A, изображенной на том же рисунке, будем называть *антиполярным*. Таким образом, мы называем антиполярными кристаллы, характеризующиеся наличием двух противоположно поляризованных подрешеток.

Антипараллельная дипольная конфигурация действительно наблюдается, но в структурах более сложных, чем кубическая. Более того, встречаются структуры, которые при определенной температуре претерпевают переход из неполярной фазы в антиполярную. При диэлектрических измерениях такой переход можно



Ф и г. 1.9. Антипараллельное (A) и параллельное (P) расположение диполей в простой кубической решетке.

и не заметить, но калориметрические измерения и прежде всего точные структурные исследования должны обнаруживать этот тип перехода.

Типичным примером кристалла, у которого переход из неполярной фазы в антиполярную может быть обнаружен при диэлектрических измерениях, является дигидрофосфат аммония $NH_4H_2PO_4$, изоморфный с KH_2PO_4. При понижении температуры его диэлектрическая проницаемость аномально уменьшается при температуре перехода (около $-126\,^\circ C$).

Следует заметить, что, по определению, антиполярный кристалл должен всегда иметь сверхструктуру при температурах ниже точки перехода из неполярной фазы. Однако не всегда такая сверхструктура должна характеризоваться кратной элементарной ячейкой, как это было в приведенном выше случае простой кубической решетки[1]). Если оказывается, что элементарная ячейка неполярной фазы содержит четное число одинаковых молекулярных групп,

[1]) Авторы используют термин «сверхструктура» в более широком, чем обычно, смысле, понимая под ним не только кратное увеличение параметров элементарной ячейки, но и понижение симметрии.— *Прим. ред.*

то в антиполярном состоянии элементарная ячейка не обязательно должна быть кратной[1]).

Наше определение антиполярного кристалла было дано по логической аналогии с полярным кристаллом. Очевидно, что последний случай реализуется, когда энергия, соответствующая параллельной ориентации диполей, минимальна. Мы знаем, что в большинстве случаев дипольное взаимодействие таково, что приводит к жесткой дипольной постройке, т. е. пироэлектрическому кристаллу. С точки зрения диэлектрических свойств, однако, такие случаи не очень интересны. Они становятся интересными только тогда, когда вклады в энергию взаимодействия настолько тонко сбалансированы, что в результате мы имеем дело с довольно свободно связанной постройкой параллельных диполей. В этом случае направление спонтанной поляризации может быть изменено на противоположное с помощью внешнего поля, т. е. мы имеем сегнетоэлектрический кристалл. С термодинамической точки зрения мы можем сказать, что в сегнетоэлектрическом кристалле свободная энергия полярного состояния сравнима со свободной энергией неполярного состояния.

Аналогично в антиполярном кристалле дипольное взаимодействие может быть таким, что приведет к жесткой антипараллельной конфигурации диполей. В отношении диэлектрических свойств этот случай опять-таки мало интересен. Он будет представлять интерес только в том случае, когда взаимодействие между диполями таково, что энергия взаимодействия сравнима с энергией полярного кристалла. С точки зрения термодинамики это означает, что свободная энергия антиполярного состояния сравнима со свободной энергией полярного состояния. Когда имеет место этот случай, то говорят, что кристалл является *антисегнетоэлектриком*. Таким образом, мы определяем антисегнетоэлектрический кристалл как антиполярный кристалл, свободная энергия которого сравнима со свободной энергией полярного кристалла. Такое определение находится в соответствии с определением сегнетоэлектрического кристалла. Действительно, полярность данного кристалла можно установить, например, с помощью метода рентгеноструктурного анализа, но только с помощью диэлектрических измерений можно обнаружить его сегнетоэлектрическую активность. Аналогично с помощью рентгеновских методов можно в конечном счете установить антиполярный характер кристалла, но только при исследовании его диэлектрических свойств можно точно определить, является ли он антисегнетоэлектриком.

Как это можно сделать? Из нашего определения антисегнетоэлектрического кристалла следуют две особенности в поведении его

[1]) См. [31, 23, 24].— *Прим. ред.*

диэлектрических свойств. Во-первых, при переходе кристалла из полностью неполяризованного в антисегнетоэлектрическое состояние должна наблюдаться четко выраженная аномалия его диэлектрических свойств в точке антисегнетоэлектрического перехода. Эта заметная аномалия не связана непосредственно с антиполярной фазой, а обусловлена существованием сегнетоэлектрического состояния со сравнимой свободной энергией. Мы можем экспериментально наблюдать аномалию диэлектрических свойств при фазовом переходе, но диэлектрический гистерезис в низкотемпературной фазе будет отсутствовать. Именно благодаря наблюдаемости этих специфических антисегнетоэлектрических переходов представление об антиполярности и антисегнетоэлектрических свойствах стало играть существенную роль в физике диэлектриков; при этом оно обычно тесно связывается с проблемой сегнетоэлектричества.

Рассмотрим теперь второе следствие малости различия между свободными энергиями сегнето- и антисегнетоэлектрического состояний. Оно состоит в том, что в антиполярной фазе при действии внешних механических или электрических напряжений свободная энергия поляризованного состояния может уменьшаться быстрее, чем свободная энергия антиполяризованного состояния. Тогда в достаточно сильном поле антисегнетоэлектрический кристалл станет сегнетоэлектрическим, хотя и не обязательно вдоль той же самой оси. Иначе говоря, приложение большого электрического поля может вызвать фазовый переход; при этом кристаллическая решетка претерпевает перестройку и полярная ось индуцированной фазы не обязательно располагается вдоль прежнего антиполярного направления. Например, наложение сильного электрического поля на кристалл $PbZrO_3$, находящийся в *ромбической* антисегнетоэлектрической фазе, может перевести его в сегнетоэлектрическую *ромбоэдрическую* фазу.

Здесь следует заметить, что одного лишь наличия аномалии диэлектрических свойств при отсутствии диэлектрического гистерезиса по обе стороны от точки перехода еще недостаточно для того, чтобы считать кристалл антиполярным или антисегнетоэлектрическим. Вообще говоря, для того чтобы установить, являются ли атомные смещения вдоль какого-либо кристаллографического направления антипараллельными, требуется детальный структурный анализ. Сам по себе этот анализ недостаточен для доказательства существования антипараллельной «поляризации», но это не мешает нам для феноменологического объяснения поведения кристалла исходить из модели двух подрешеток с противоположной поляризацией.

Из проведенного выше рассмотрения должно быть ясно, что сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства относится к определенному кристаллографическому *направлению*

в кристалле. Другими словами, кристаллографическое направление в кристалле может быть полярным, антиполярным или неполярным[1]). Нетрудно представить себе такую пространственную конфигурацию диполей, при которой одно кристаллографическое направление является полярным, а другое, перпендикулярное первому,— антиполярным. В этом случае кристалл может обнаруживать сегнетоэлектрические свойства вдоль одной оси и антисегнетоэлектрические свойства вдоль другой. Для таких кристаллов было введено новое название — *сегнетиэлектрики* или *ферриэлектрики*, хотя в свете сказанного выше расширение терминологии не является необходимым.

В этой книге, за исключением двух частных случаев, теория и свойства антисегнетоэлектрических кристаллов больше рассматриваться не будут. Мы предполагаем лишь обсудить (см. гл. V) антисегнетоэлектрические свойства кристаллов цирконата свинца $PbZrO_3$ и ниобата натрия $NaNbO_3$, принадлежащих к перовскитовому семейству. Проблема антисегнетоэлектричества была впервые рассмотрена Киттелем [11] и затем Такаги [20]. Обзор литературы по этой проблеме можно найти в работах Кенцига [9] и Форсберга [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Böttcher C. J. F., Theory of Electric Polarization, Amsterdam, 1952.
2. Brown W. F., Dielectrics, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956. (Имеется перевод: В. Браун, Диэлектрики, ИЛ, 1961.)
3. Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1946. (Имеется перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество, ИЛ, 1949.)
4. Dekker A. J., Solid State Physics, New York, 1958.
5. Devonshire A. F., Phil. Mag. Suppl., **3**, 85 (1954).
6. Forsbergh P. W., Jr., Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956.
7. Fröhlich H., Theory of Dielectrics, Oxford, 1949. (Имеется перевод: Г. Фрёлих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.)
8. Jaynes E. T., Ferroelectricity, Princeton, 1953.
9. Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, Vol. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кёнциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
10. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, 2nd ed. New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1962.)
11. Kittel C., Phys. Rev., **82**, 729 (1951). (Имеется перевод в сборнике «Ферромагнитный резонанс», ИЛ, 1952.)
12. Luttinger J. M., Tisza L., Phys. Rev., **70**, 954 (1946).
13. Megaw H. D., Ferroelectricity in Crystals, London, 1957.
14. Mueller H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **40**, 321 (1940).
15. Nye J. F., Physical Properties of Crystals, Oxford, 1957. (Имеется перевод: Дж. Най, Физические свойства кристаллов, ИЛ, 1960.)
16. Sawyer C. B., Tower C. H., Phys. Rev., **35**, 269 (1930).
17. Smyth C. H., Dielectric Behavior and Structure, New York, 1955.

[1]) См. [25, 27].— *Прим. ред.*

18. Smith C. S., Macroscopic Symmetry and Properties of Crystals, в книге Solid State Physics, Vol. 6, New York, 1958.
19. Smoluchowski R., Phase Transformations in Solids, в книге Handbook of Physics, New York, 1958.
20. Takagi Y., Phys. Rev., **85**, 315 (1952).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

21. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **15**, 739 (1945); **19**, 36 (1949).
22. Гинзбург В. Л., Успехи физич. наук, **38**, 490 (1949).
23. Желудев И. С., Любимов В. Н., Кристаллография, 8, 328 (1963).
24. Желудев И. С., Proc. Ind. Acad. Sci., **A54**, 361 (1963).
25. Кощик В. А., Кристаллография, 8, 319 (1963).
26. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Электродинамика сплошных сред, М., 1957.
27. Любимов В. Н., Желудев И. С., Кристаллография, 8, 313 (1963).
28. Сканави Г. И., Физика диэлектриков, М., 1949.
29. Шувалов Л. А., Кристаллография, 8, 617 (1963).
30. Шувалов Л. А., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 660 (1964).
31. Шувалов Л. А., Сонин А. С., Кристаллография, **6**, 323 (1961).
32. Martin H. J., Die Ferroelektrika, Leipzig, 1964.
33. Merz W., в сборнике Progress in dielectrics, Vol. 4, London, 1962, p. 103.
34. Nakamura E., Mitsui T., Furuichi J., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1477 (1963).

Глава II

ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТ И ИЗОМОРФНЫЕ ЕМУ КРИСТАЛЛЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Триглицинсульфат — относительно молодой представитель быстро растущей семьи сегнетоэлектрических кристаллов. Он сразу же привлек к себе внимание многих исследователей, так как его сегнетоэлектрические свойства проявляются при комнатной температуре. Кроме того, легко вырастить кристаллы триглицинсульфата больших размеров. С химической и кристаллографической точки зрения триглицинсульфат, несомненно, не является простейшим из известных сегнетоэлектриков, однако его феноменологическое поведение оказывается очень простым. Фактически он представляет один из наиболее типичных примеров сегнетоэлектрика, поведение которого точно соответствует описанию, данному в гл. I. Поэтому мы рассматриваем триглицинсульфат первым.

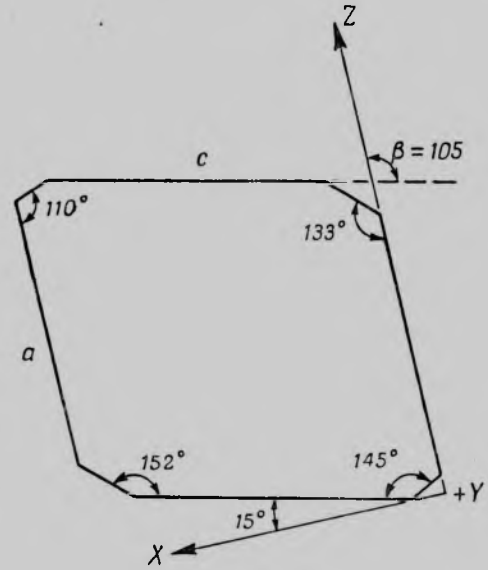
Сегнетоэлектрическая активность кристаллов триглицинсульфата $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$ (сокращенно TGS) была открыта Маттиасом и др. [30] в 1956 г. Температура Кюри равна 49° С. Выше температуры перехода кристалл принадлежит к центросимметричной точечной группе $2/m$ моноклинной системы. Ниже температуры перехода зеркальная плоскость исчезает и кристалл относится к полярной точечной группе 2 моноклинной системы. Сегнетоэлектрические свойства проявляются в направлении полярной оси второго порядка (моноклинная ось b). Переход является фазовым переходом второго рода.

Сегнетоэлектрические свойства обнаружены также у двух кристаллов, изоморфных TGS. Эти вещества — триглицинселенат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$ (сокращенно TGSe) с температурой перехода 22° С [30] и триглицинфторбериллат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$ (сокращенно TGFB) с температурой Кюри 70° С [37]. Характеристики этих переходов такие же, как и у TGS.

Большие кристаллы этих соединений легко выращиваются из водных растворов, приготовленных путем сливания водного раствора глицина с соответствующим количеством кислоты (серной, селеновой или фторбериллиевой). Выращивание проводится путем медленного испарения раствора при постоянной температуре или путем медленного понижения температуры при постоянном пере-

сыщении. Более сложный метод описан Нитше [34], который приводит также температурную зависимость растворимости[1]).

Габитус полученных кристаллов в некоторой степени зависит от процесса выращивания и очень сложен из-за наличия многих граней. Грани b, перпендикулярные моноклинной оси b, почти



Фиг. 2.1. Кристаллофизическая система координат в кристалле триглицинсульфата (по Константиновой и др. [26]).

всегда отсутствуют или же очень малы[2]). Однако кристаллы обладают заметной спайностью в плоскости (010). Поэтому кристаллические пластинки, ориентированные перпендикулярно полярной оси, могут быть легко получены раскалыванием больших кристаллов.

Для исследования диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств кристаллов необходимо выбрать определенную кристаллофизическую систему координат. Поскольку наиболее удобный моноклинный угол β у кристалла TGS приблизительно равен 105°, а наибольшей гранью обычно является грань c, то выбрана следующая ориентация кристаллофизической ортогональной системы координат по отношению к наиболее часто встречающемуся габитусу кристалла [26]. Ось Y параллельна полярной оси, ось Z параллельна естественной грани, образующей угол 105° с наиболее развитой гранью c кристалла, а ось X пер-

[1]) См. также [63].— *Прим. ред.*

[2]) Об изменении габитуса и свойств кристаллов TGS из-за примесей, вводимых при выращивании, см. [130, 133].—*Прим. ред.*

пендикулярна осям Y и Z, так что образуется правая система координат, как показано на фиг. 2.1 [1]).

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Компоненты тензора диэлектрической проницаемости кристалла TGS имеют при 23° С следующие значения (измерительное поле 1 *в/см*, частота 500 *кгц*) [26]:

$$\varepsilon_a = 8{,}6, \quad \varepsilon_b = 43, \quad \varepsilon_c = 5{,}7\ ^{2}).$$

Температурная зависимость этих величин, измеренная на частоте 1 *кгц* и при напряженности поля 1 *в/см*, представлена на фиг. 2.2 [20]. Компонента $\varepsilon_{22} = \varepsilon_b$, измеренная вдоль полярной оси, наиболее важна, поэтому в дальнейшем описании именно ее мы будем считать диэлектрической проницаемостью ε. Эта величина обнаруживает значительные аномалии в окрестности температуры перехода T_c. Реальное пиковое значение ее зависит от неизбежных неоднородностей температуры и распределения механических напряжений в кристалле, а также от качества электродов, поскольку они могут вызвать частичное зажатие кристалла. Наблюдалось [43] пиковое значение ε больше 10^5.

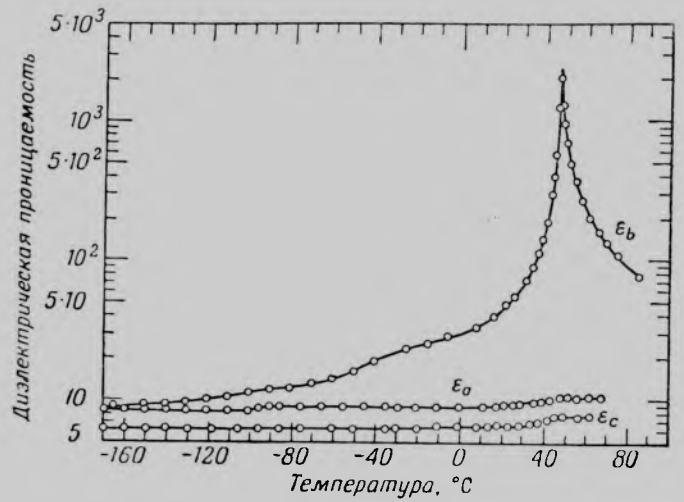
Компоненты $\varepsilon_{11} = \varepsilon_a$ и $\varepsilon_{33} = \varepsilon_c$ практически не зависят от температуры.

Как можно видеть из графика зависимости $1/\varepsilon$ от температуры, диэлектрическая проницаемость ε (фиг. 2.3) в окрестности температуры перехода следует закону Кюри — Вейсса $\varepsilon \approx C/(T - T_0)$ [43]. Константа Кюри C равна примерно 3200 *град*, причем для различных образцов обнаруживаются отклонения порядка 10% [20]. Температура Кюри — Вейсса T_0 практически совпадает с температурой Кюри $T_c = 49°$ С. Высокочастотные измерения диэлектрической проницаемости были проведены Нишиока и Такеучи [35]. Согласно их данным, при комнатной температуре на частоте 9600 *Мгц* диэлектрическая проницаемость и тангенс угла потерь составляют соответственно $\varepsilon = 20$ и $\operatorname{tg}\delta = 0{,}043$. Это показывает, что диэлектрическая релаксация в микроволновой области становится уже существенной. Однако на этой частоте еще имеются аномалии

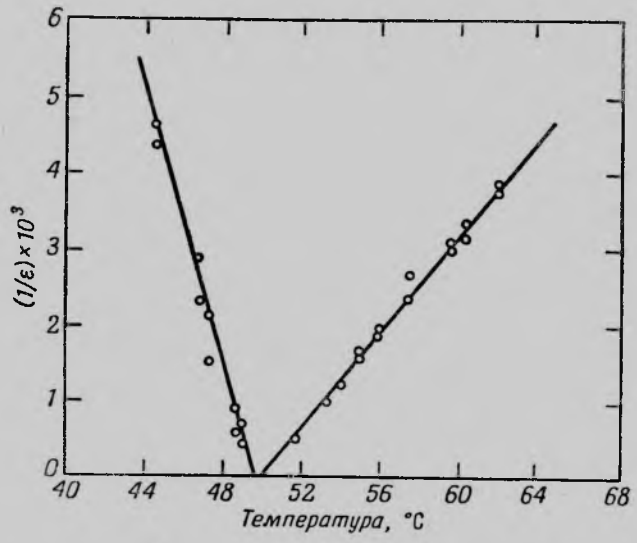
---

[1]) Следует иметь в виду, что иногда используется иной выбор кристаллофизических осей X и Z, при котором ось X параллельна [100], т. е. система координат оказывается повернутой на ~15° вокруг оси Y относительно системы, приведенной на фиг. 2.1. Кроме того, иногда и элементарную ячейку выбирают иначе (не по Вуд и Холдену [51], а по Хошино и др. [23], см. § 9). В этом случае имеются еще два варианта выбора кристаллофизических осей X и Z. (Ср., например, [26] и [66], [14] и [104].— *Прим. ред.*).

[2]) Следует заметить, что ε_c является не компонентой диэлектрической проницаемости, измеренной перпендикулярно c-грани, а компонентой, измеренной вдоль оси Z на фиг. 2.1.



Ф и г. 2.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла триглицинсульфата (по Хошино и др. [20]).



Ф и г. 2.3. Закон Кюри — Вейсса для кристалла триглицинсульфата (по Трибвассеру [43]).

диэлектрической проницаемости при температуре Кюри (см. также Лурио и Стерн [29] и Накамура и Фуруичи [36])[1]).

Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s представлена на фиг. 2.4; она типична для фазовых переходов второго рода. Значение P_s при комнатной температуре составляет около $2{,}8 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} [20], однако данные разных авторов колеблются около этого значения в пределах $\pm$ 20% [10, 44, 45, 53]. Ниже 0° С спонтанная поляризация медленно растет с понижением температуры, достигая значения приблизительно $4{,}3 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} при —140°С [6].

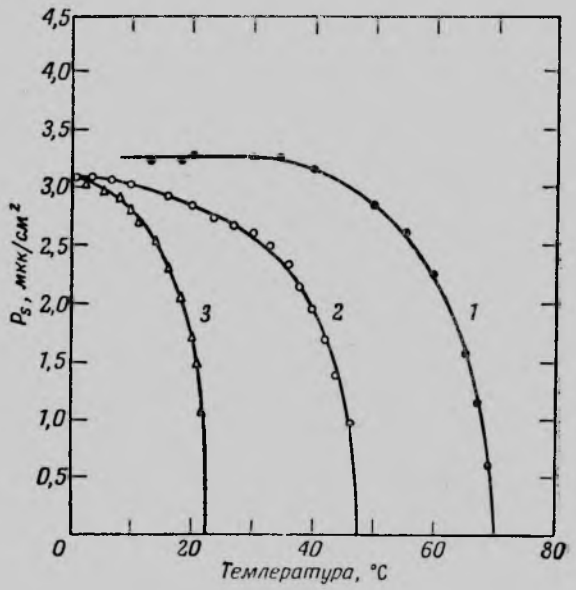
Пироэлектрический эффект в TGS при комнатной температуре был исследован Севейджем и Миллером [41]. Чайновис [6] продолжил эти измерения в сторону низких температур вплоть до —140° С, применив предложенный им динамический метод, описанный в гл. IV, § 2 [2]). Отметим, что если не принять меры предосторожности для исключения влияния электродов, нанесенных на грани, то пироэлектрические гистерезисные петли иногда оказываются смещенными вдоль оси поляризации. Чайновис установил, что при температуре —140° С переполяризация все еще возможна, однако при напряженности поля порядка 10^3 *в/см* время переполяризации может достигать нескольких секунд. Выше температуры Кюри, где структура TGS становится центросимметричной, пироэлектрический эффект, казалось бы, не должен наблюдаться. Однако Чайновис обнаружил, что при температурах, значительно превышающих T_c, некоторое время могут генерироваться небольшие пироэлектрические сигналы.

При нагревании предварительно поляризованного при комнатной температуре кристалла пироэлектрический сигнал сначала проходит через резкий пик в точке Кюри, затем быстро падает до нуля, после чего возникает снова, но уже имеет противоположный знак. По мере дальнейшего повышения температуры этот остаточный сигнал проходит через максимум и далее постепенно исчезает. Если выдерживать кристалл при неизменной температуре в течение нескольких минут, то остаточный сигнал спадает до нуля. Если теперь понижать температуру, то пироэлектрический сигнал возникает вновь лишь в области точки Кюри. Таким образом, причина остаточного сигнала как бы «отжигается». Было также обнаружено, что знак остаточного сигнала не менялся, если на кристалл при комнатной температуре было наложено поляризующее поле противоположного направления. Эти неожиданные эффекты Чайновис объяснил, исходя из предположения о накоплении компенсационных зарядов около так называемых остаточных доменов.

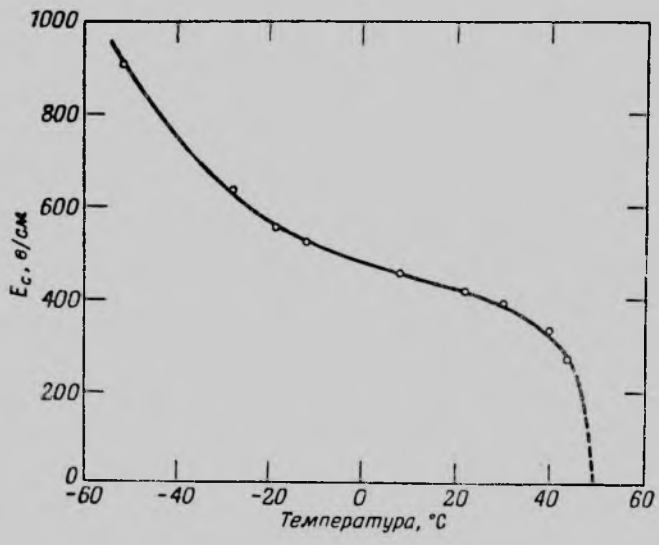
---

[1]) См. также [73, 117, 108, 101, 103, 109].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [131].— *Прим. ред.*



Ф и г. 2.4. Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s кристаллов триглицинфторбериллата (*1*), триглицинсульфата (*2*) и триглицинселената (*3*) (по Хошино и др. [20]).



Ф и г. 2.5. Температурная зависимость коэрцитивного поля E_c кристалла триглицинсульфата на частоте 50 *гц* (по Доманскому [10]).

Чайновис нашел, что даже если на кристалл при комнатной температуре наложить сильное постоянное поле, то в нем все же остается большое число длинных узких доменов. Он предположил также, что на границах этих остаточных доменов могут накапливаться свободные компенсационные заряды. Далее, когда спонтанная поляризация спадает до нуля, что происходит при нагревании кристалла выше точки Кюри, эти заряды освобождаются и через некоторое время исчезают. Пока же они существуют, они *индуцируют* поляризацию, являющуюся причиной остаточных пироэлектрических сигналов. Для того чтобы индуцировать выше точки Кюри пироэлектрический сигнал, сравнимый с остаточным сигналом, необходимо наложить на кристалл поле порядка 10^2—10^3 *в/см*. Таким образом, «отжиг» остаточного сигнала можно объяснить постепенной аннигиляцией компенсационных зарядов, локализовавшихся вокруг бывших доменов.

В той же работе [6] было также установлено, что кристалл TGS, проходя при охлаждении через точку Кюри, обнаруживает заметную тенденцию вновь поляризоваться (в отсутствие внешнего поля) в том же самом направлении, в котором он был предварительно поляризован. Чайновис предположил, что этот эффект обусловлен наличием тонкого неполяризованного слоя (или слоя с суммарной поляризацией, равной нулю) на поверхности кристалла. Не имея спонтанной поляризации, такой поверхностный слой не участвует в процессе переполяризации и, следовательно, будет приводить к возникновению компенсационных зарядов на границе между поверхностным слоем и объемом кристалла. Поле, создаваемое этими граничными зарядами в объеме кристалла, может быть малым, но вполне достаточным, чтобы вызвать поляризацию всего кристалла в прежнем направлении при охлаждении его ниже точки Кюри, поскольку в точке Кюри коэрцитивное поле исчезающе мало. Природа этого постулированного поверхностного слоя пока не достаточно ясна, однако можно полагать, что он обусловлен искажением структуры на поверхности кристалла. Экспериментально установленная толщина этого слоя лежит в пределах от 10^{-7} до 10^{-5} *см* [6].

Измерения коэрцитивного поля E_c проводились многими авторами [10, 44, 45]. Как отмечалось в гл. I, § 5, эта величина при любой температуре (ниже точки Кюри) сильно зависит от амплитуды и частоты приложенного поля. При комнатной температуре величина E_c, измеренная в поле напряженностью 1500 *в/см* и частотой 50 *гц*, равна 430 *в/см* [10][1]). Для экспериментальной зависимости коэрцитивного поля при 50 *гц* от амплитуды приложен-

[1]) Об измерении диэлектрических свойств кристаллов TGS на инфразвуковых частотах см. [59, 60].— *Прим. ред.*

ного поля Тойода и др. [45] предложили эмпирическую формулу

$$E_c = \text{const} \cdot E_{\text{макс}}^{b},$$

где величина b равна 0,5 при 20° С и 0,4 при —73° С. Температурная зависимость E_c, измеренная при 50 *гц* в поле 1500 *в/см*, представлена на фиг. 2.5. Резкий рост E_c, наблюдающийся ниже —10° С, не является показателем наличия фазового перехода, а свидетельствует о том, что время релаксации, связанное с процессом переполяризации, быстро увеличивается при понижении температуры [1]).

§ 3. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ

Как мы указывали в § 1, феноменологическая теория TGS очень проста. Качественно она уже содержится в общем термодинамическом описании сегнетоэлектриков, приведенном в гл. I, § 5. Как будет показано ниже, наиболее существенные экспериментально наблюдаемые особенности сегнетоэлектрического перехода в кристалле TGS можно удовлетворительно описать и количественно, даже если считать свободную энергию функцией одной только *поляризации*.

Экспериментальные результаты, описанные в § 2, определенно показывают, что сегнетоэлектрический переход в кристаллах TGS является фазовым переходом второго рода. В частности, мы имеем в виду, что спонтанная поляризация P_s представляет собой непрерывную функцию температуры, а диэлектрическая проницаемость становится чрезвычайно большой в точке Кюри. Кроме того, при измерении теплового расширения не обнаружено скачкообразного изменения величины объема в точке Кюри [14] [2]).

Поскольку нас интересуют лишь диэлектрические свойства вдоль моноклинной оси b, мы будем рассматривать компоненты поляризации и поля только в этом направлении, т. е. полагаем

$$P_1 = P_3 = 0, \quad E_1 = E_3 = 0 \quad \text{и} \quad P_2 = P, \quad E_2 = E.$$

Тогда мы можем записать свободную энергию кристалла в неполярной фазе при нулевом механическом напряжении [см. (1.7)] следующим образом:

$$A(P, T) = \frac{2\pi}{C}(T - T_0) P^2 + \frac{1}{4}\xi P^4 + \frac{1}{6}\xi P^6. \qquad (2.1)$$

---

[1]) О старении диэлектрических свойств и отжиге кристаллов TGS см. [125, 126, 71]. Электропроводность кристаллов TGS изучалась в [130, 57, 71], а кристаллов TGSe — в [58].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [104, 122].— *Прим. ред.*

Коэффициент при P^2 записан в таком виде, чтобы отразить экспериментально установленный закон Кюри — Вейсса. Индексы X у коэффициентов ξ^X и ζ^X [см. (1.7)], показывающие, что эти величины измерены при постоянном (нулевом) механическом напряжении, для удобства опущены. Кроме того, мы в первом приближении предполагаем, что коэффициенты ξ и ζ не зависят от температуры, по крайней мере в окрестности температуры перехода.

При этих предположениях мы можем вывести температурную зависимость спонтанной поляризации P_s из (2.1) и посмотреть, согласуется ли она с экспериментальными данными, как это было сделано Трибвассером [43][1]). Беря частную производную $(\partial A/\partial P)_T = E$, мы получаем уравнение для P_s, если положим $E = 0$. Считая температуру очень близкой к температуре перехода, так что поляризация мала, можно найти простое решение этого уравнения. При этом имеем [43]

$$P_s^2 = \frac{4\pi}{\xi C}(T_0 - T) - \frac{16\pi^2}{C^2}\frac{\zeta}{\xi}(T_0 - T)^2. \qquad (2.2)$$

Коэффициенты ξ и ζ можно определить методом наименьших квадратов из экспериментальной зависимости P_s^2 от $(T_0 - T)$ в окрестности температуры перехода. Полученные таким способом значения составляют [43]

$$\xi = 8{,}0 \cdot 10^{-10}\ (\text{эл. стат. ед.}/\text{см}^2)^{-2},$$
$$\zeta = 5{,}04 \cdot 10^{-18}\ (\text{эл. стат. ед.}/\text{см}^2)^{-4}.$$

Теперь мы можем оценить количественно, насколько хорошо ряд (2.1) сходится в интересующем нас температурном интервале. Оценивая члены, содержащие степени P^2, P^4, P^6, при температуре около 40° С, когда $P \approx 2 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, получаем, что они составляют соответственно $7{,}3 \cdot 10^5$, $2{,}6 \cdot 10^5$ и $0{,}4 \cdot 10^5$ *эрг/см*^{3}. Таким образом, мы получаем подтверждение того, что член с P^6 в выражении (2.1) можно для удобства опустить. В таком приближении из выражения (2.2) следует простое линейное соотношение между P_s^2 и T, что подтверждается экспериментальными результатами для температурной области, простирающейся примерно на 10° ниже точки перехода [20]. Тогда коэффициент ξ можно определить просто из наклона кривой $P^2(T)$ в окрестности температуры перехода. Полученное таким способом значение ξ оказалось равным $9{,}3 \cdot 10^{-10}$ (*эл. стат. ед./см*^{2})$^{-2}$. Расхождение между этим значением и значением, приведенным выше, обусловлено главным образом значительными экспериментальными погрешностями (10—15%).

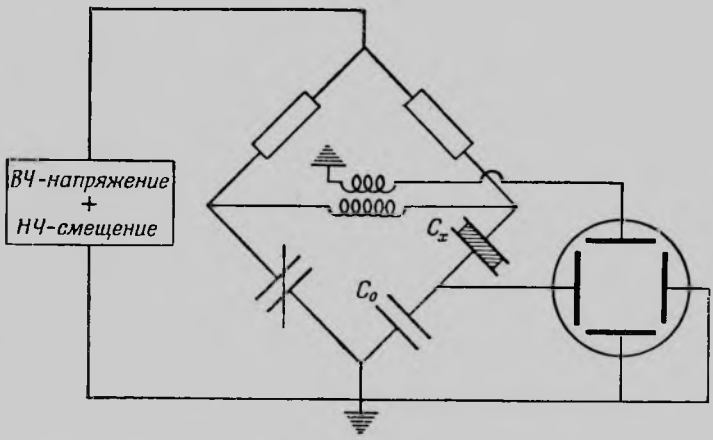
---

[1]) Аналогичное рассмотрение для дейтерированного триглицинсульфата проведено в [75]. — *Прим. ред.*

Имеется также другой метод определения коэффициентов при членах ряда (2.1). Он основан на измерении нелинейных свойств диэлектрической проницаемости в *неполярной фазе* вблизи точки перехода. Из (2.1), опуская член шестого порядка, мы сразу же получаем

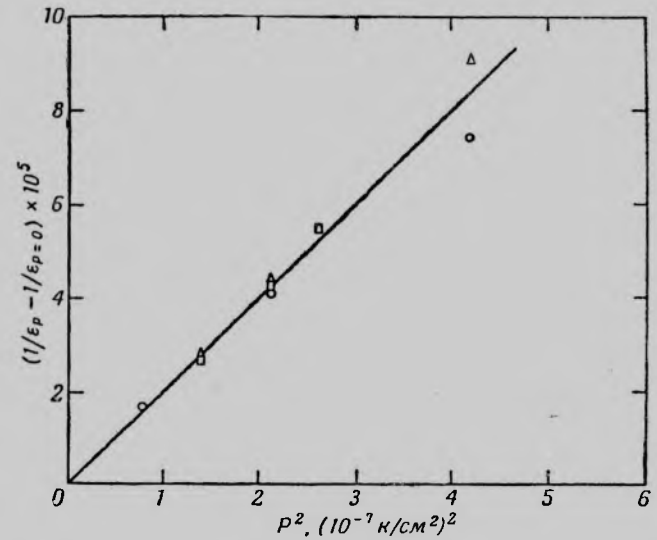
$$\frac{\partial E}{\partial P} \approx \frac{4\pi}{\varepsilon} = \chi + 3\xi P^2. \tag{2.3}$$

Таким образом, если измерять диэлектрическую проницаемость в неполярном состоянии как функцию поляризации, то можно определить ξ. Такие измерения были выполнены Трибвассером



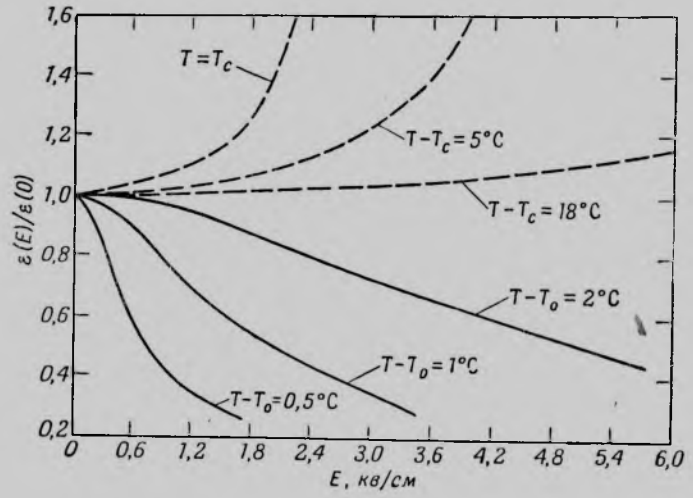
Фиг. 2.6. Схема для исследования зависимости диэлектрической проницаемости от поляризации.

[43], применившим описанную Драугардом и др. [11] методику исследования зависимости емкости образца от его поляризации. Схема экспериментальной установки приведена на фиг. 2.6. Емкостной мост питается напряжением ультразвуковой частоты (например, 50 *кгц*) с очень малой амплитудой, наложенным на напряжение низкой частоты (например, 60 *гц*) с большой амплитудой. Падение напряжения на линейной емкости C_0, включенной последовательно с кристаллом C_x, пропорционально поляризации, возникающей в образце под действием смещающего низкочастотного поля; это напряжение подается на горизонтально отклоняющие пластины осциллографа. С выхода моста напряжение подается на вертикально отклоняющие пластины. Разбалансировка моста зависит от величины поляризации; поэтому, балансируя мост, можно определить ее значение.



Ф и г. 2.7. Зависимость диэлектрической проницаемости кристалла триглицинсульфата от поляризации (по Трибвассеру [43]).

Частота смещающего напряжения 200 *гц*, измерительного напряжения 50 *кгц*. ○ — образец 1, $T - T_C = 1{,}6°$ С; □ — образец 1, $T - T_C = 3{,}4°$ С; △ — образец 2, $T - T_C = 2{,}6°$ С.



Ф и г. 2.8. Зависимость диэлектрической проницаемости кристалла триглицинсульфата от поля (по Трибвассеру [43]).

В качестве примера зависимости, которую можно ожидать из теории для фазового перехода первого рода, пунктирными линиями показана та же зависимость для $BaTiO_3$.

Результаты измерений Трибвассера представлены на фиг. 2.7. В соответствии с уравнением (2.3) наклон прямой линии на этом графике определяет значение ξ, которое оказалось равным $9{,}2 \times 10^{-10}$ (*эл. стат. ед./см*^{2})$^{-2}$. Если при этом учесть поправку на адиабатичность условий измерений (см. § 5), то значение ξ становится равным $7{,}7 \cdot 10^{-10}$ (*эл. стат. ед./см*^{2})$^{-2}$, что находится в хорошем согласии со значением, полученным из измерений в полярной фазе. Соответствие между значениями ξ, полученными выше и ниже температуры перехода, является количественным подтверждением применимости термодинамической теории.

Низкочастотное смещающее поле, примененное в описанном эксперименте, может быть заменено постоянным полем. В этом случае нелинейность диэлектрической проницаемости может быть определена путем измерения емкости образца в слабом переменном поле при наличии большого постоянного смещающего поля. Результат можно предсказать, обратившись к выражению для свободной энергии: задавшись величиной P, мы можем рассчитать диэлектрическую проницаемость из (2.3), а электрическое поле из частной производной свободной энергии (2.1) по поляризации. Результат такого расчета представлен на фиг. 2.8.

Измерение диэлектрической проницаемости в слабом переменном поле при наложении постоянного смещающего поля было проведено также Шаппелем и Таурелом [7]. В этих измерениях обнаружено небольшое изменение коэффициента ξ с температурой[1]).

§ 4. ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость c_p кристаллов триглицинсульфата измеряли Хошино и др. [20] при температурах от 10 до 65° С, т. е. в температурном интервале, содержащем точку перехода. Экспериментальные результаты представлены графически на фиг. 2.9. Они ясно показывают аномальное поведение теплоемкости в относительно широкой температурной области в окрестности точки перехода. По форме кривой можно определить, что фазовый переход является переходом второго рода (как уже установлено из диэлектрических измерений), но особенно интересна она отсутствием характерного λ-пика при переходе.

Теплоту перехода ΔQ и соответствующее изменение энтропии ΔS можно определить путем интегрирования превышения экспериментальной кривой температурной зависимости теплоемкости над экстраполированным линейным участком кривой в окрестно-

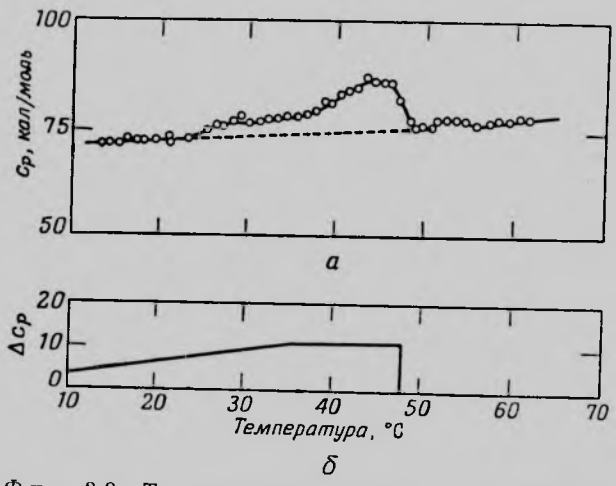
[1]) См. также [61]. Эффект автостабилизации температуры кристалла TGS в районе точки Кюри из-за его диэлектрической нелинейности описан в [105] (см. также [85]).— *Прим. ред.*

сти точки перехода (штриховая линия на фиг. 2.9, *а*). В результате получаем [20]

$$\Delta Q = 150 \text{ кал/моль},$$

$$\Delta S = 0{,}48 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Посмотрим теперь, насколько хорошо эти значения согласуются с результатами, вытекающими из термодинамической теории.



Фиг. 2.9. Температурная зависимость теплоемкости кристалла триглицинсульфата (по Хошино и др. [20]).
а — экспериментальная; *б* — теоретическая.

Поскольку энтропия S равна $-(\partial A/\partial T)_P$ и мы предположили, что коэффициенты ξ и ζ не зависят от температуры, то для изменения энтропии получим

$$\Delta S = S_0 - S = \frac{2\pi}{c} \Delta P^2, \tag{2.4}$$

где S и S_0 — соответственно энтропии полярного и неполярного состояний. Используя экспериментальные данные для константы Кюри и спонтанной поляризации при 23° С, получаем

$$\Delta S = 0{,}64 \text{ кал/моль} \cdot \text{град},$$

что находится в хорошем согласии с приведенным выше значением, найденным из кривой теплоемкости. Точность этого сопоставления мала вследствие чрезвычайно малой энергии перехода в TGS. Кроме того, она сильно зависит от точности экстраполяции линейного участка кривой на фиг. 2.9, *а*.

Далее мы можем рассчитать скачок теплоемкости из соотношения (2.4):

$$\Delta c_p = c_p - c_p^0 = \frac{2\pi}{c} T \frac{\partial P^2}{\partial T}, \tag{2.5}$$

где c_p и c_p^0 — соответственно теплоемкости полярного и неполярного состояний. Выражение (2.5) позволяет определить температурную зависимость c_p из диэлектрических данных и сравнить ее с результатами прямых измерений (см. фиг. 2.9). Плоская вершина теоретической кривой является, очевидно, следствием линейной зависимости P^2 от температуры в непосредственной близости от точки перехода [см. (2.2)]. Все же экспериментальная кривая и кривая, рассчитанная из диэлектрических измерений, согласуются хуже, чем хотелось бы. Было показано [20], что термодинамическое описание, в котором свободная энергия рассматривается только как функция поляризации, может быть неполным, поскольку при этом не учитываются эффекты ближнего порядка.

§ 5. АДИАБАТИЧЕСКАЯ И ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Как мы видели, в окрестности точки перехода поляризация является быстро меняющейся функцией температуры и поля. Отсюда вытекают и другие важные следствия, как, например, различие между значениями диэлектрической проницаемости, измеренной в изотермических и адиабатических условиях.

В гл. I было показано, что должно существовать определенное соотношение между значениями диэлектрической проницаемости при температурах выше и ниже точки перехода. Обратная диэлектрическая восприимчивость ниже температуры Кюри описывается выражениями (1.10а) и (1.10б). Для удобства приведем их здесь еще раз

$$\frac{\partial^2 A}{\partial P^2} = \chi^X \quad (\text{при } T > T_c), \tag{2.6а}$$

$$\frac{\partial^2 A}{\partial P^2} = -2\chi^X \quad (\text{при } T < T_c). \tag{2.6б}$$

Так как обратная диэлектрическая проницаемость является линейной функцией температуры как выше точки перехода (закон Кюри — Вейсса), так и ниже ее (см. фиг. 2.3), то из выражений (2.6) следует, что угловой коэффициент у спадающей ветви кривой, приведенной на фиг. 2.3, должен быть точно *вдвое* больше, чем у возрастающей. Однако отношение угловых коэффициентов экспериментальных прямых равно 2,7 с точностью $\pm 10\%$. Такое расхождение объясняется тем, что диэлектрическая проницаемость,

измеренная в переменном поле, скажем, 10 *кгц*, является в сегнетоэлектрической области величиной, определенной в адиабатических условиях, тогда как в теории предполагаются изотермические условия.

Выведем выражение, связывающее адиабатическую диэлектрическую проницаемость ε_S с изотермической диэлектрической проницаемостью ε_T [12, 43, 52]. Если считать, что электрическое поле E является явной функцией температуры T, энтропии S и поляризации P, т. е. $E=E(T, S, P)$, и выразить полный дифференциал dE через частные производные, то, полагая $dS = 0$, для адиабатического процесса получаем

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T. \tag{2.7}$$

Частную производную $(\partial T/\partial P)_S$ можно также записать иначе следующим образом. Из выражения для свободной энергии A механически свободного кристалла

$$dA = T\,dS + E\,dP$$

имеем $T = (\partial A/\partial S)_P$ и $E = (\partial A/\partial P)_S$; следовательно, в соотношении Максвелла

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_P$$

правый член может быть записан в виде

$$\left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_P = \frac{(\partial E/\partial T)_P}{(\partial S/\partial T)_P}.$$

Поэтому уравнение (2.7) принимает вид

$$\left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)_T + \frac{(\partial E/\partial T)_P^2}{(\partial S/\partial T)_P}. \tag{2.8}$$

Здесь $(\partial E/\partial P)_S = \chi_S$ — обратная адиабатическая диэлектрическая восприимчивость, $(\partial E/\partial P)_T = \chi_T$ — обратная изотермическая диэлектрическая восприимчивость, и наконец, по определению, $(\partial S/\partial T)_P = c_P/T$, где c_P представляет собой теплоемкость на единицу объема при постоянной поляризации P. Поэтому мы можем переписать уравнение (2.8) следующим образом:

$$\chi_S = \chi_T + \frac{T}{c_P}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P^2. \tag{2.8а}$$

Экспериментально определяемой величиной является адиабатическая обратная восприимчивость χ_S. Спрашивается, как можно рассчитать χ_T из уравнения (2.8а)?

Выражение для $(\partial E/\partial T)_P$ легко получить из нашей функции свободной энергии (2.1), воспользовавшись высказанным выше

предположением о том, что коэффициенты ξ и ζ не зависят от температуры. Мы получаем $(\partial E/\partial T)_P = (4\pi/C)P$, так что уравнение (2.8) может быть записано в виде

$$\chi_S = \chi_T + \frac{16\pi^2}{C^2}\frac{T}{c_P}P^2. \tag{2.9}$$

Можно связать это соотношение с выражением для свободной энергии (2.1). Замечая, что $\chi_T = (\partial^2 A/\partial P^2)_T$, и опять пренебрегая в выражении для $A(P, T)$ членом, содержащим P^6, получаем

$$\chi_S = \frac{4\pi}{C}(T - T_0) + 3\xi P^2 + \frac{16\pi^2}{C^2}\frac{T}{c_P}P^2 \tag{2.9a}$$

или, так как $\chi_S \approx 4\pi/\varepsilon_S$, то

$$\frac{1}{\varepsilon_S} = \frac{T - T_0}{C} + \left(\frac{3}{4\pi}\xi + \frac{4\pi T}{C^2 c_P}\right)P^2. \tag{2.10}$$

Имеет смысл обсудить это выражение более детально.

1. Выше температуры перехода диэлектрическая проницаемость, измеренная в *очень слабом* переменном поле, в принципе является адиабатической, однако практически мы можем пренебречь поправочным членом, поскольку поляризация также очень мала. При этом диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри — Вейсса

$$\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T>T_c} = \frac{T - T_0}{C}$$

[первый член в соотношении (2.10)]. Если приложено смещающее поле, вызывающее поляризацию P, то мы измеряем адиабатическое значение диэлектрической проницаемости. Таким образом, угловой коэффициент прямой линии на фиг. 2.7 равен полному выражению в скобках в правой части уравнения (2.10), а значение ξ может быть рассчитано только в том случае, когда известен поправочный член на адиабатичность. Прямое измерение теплоемкости при постоянном давлении, о котором говорилось выше (см. § 4), дает значение $c_{E=0}$, т. е. теплоемкость в нулевом поле. Выше температуры перехода, где $P = 0$ (а также много ниже этой температуры, где поляризация практически постоянна), величины $c_{E=0}$ и c_P равны и, следовательно, мы можем рассчитать адиабатический поправочный член. При этом получается результат, совпадающий с приведенным в § 3.

2. Ниже температуры перехода из-за наличия спонтанной поляризации P_s всегда необходимо различать адиабатическую и изотермическую диэлектрические проницаемости. В непосредственной окрестности температуры перехода величина P_s^2 дается выражением (2.2), причем мы пренебрегаем членом второго по-

рядка. Подставляя это выражение в (2.10) и группируя члены, получаем

$$\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T<T_c} = -2\frac{(T-T_0)}{C}\left(1+\frac{8\pi^2}{C^2 c_P \xi}T\right). \qquad (2.11)$$

Дифференцируя по T, получаем угловой коэффициент кривой ниже перехода и вблизи него (при $T \approx T_0$)

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T<T_c} = -\frac{2}{C}\left(1+\frac{8\pi^2}{C^2 c_P \xi}T_0\right),$$

тогда как выше температуры перехода

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T>T_c} = \frac{1}{C}.$$

Следовательно, отношение угловых коэффициентов в окрестности T_0 составляет

$$\frac{\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T<T_c}}{\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{\varepsilon}\right)_{T>T_c}} = -2\left(1+\frac{8\pi^2}{C^2 c_P \xi}T_0\right). \qquad (2.12)$$

Если пренебречь поправочным членом на адиабатичность, то выражение (2.12) будет эквивалентно выражениям (2.6). Учет этого члена дает поправку около 20%; в результате теоретически вычисленное отношение угловых коэффициентов равно 2,4, что сравнимо с экспериментальным значением 2,7 [43][1]). Остающееся расхождение, которое может выходить за пределы экспериментальной погрешности, можно объяснить тем, что ниже температуры перехода кристалл состоит из многих доменов, поляризованных антипараллельно друг другу, а это может вызвать частичное зажатие доменов [20]. Эффект зажатия доменов будет обсуждаться в гл. IV.

§ 6. ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ И ИЗЛУЧЕНИЙ

Диэлектрические свойства сегнетоэлектрических кристаллов могут сильно зависеть от большого числа различных факторов, например внешних механических напряжений, электрических полей и излучений. Изучение этих эффектов представляет интерес потому, что это помогает пролить дополнительный свет на микроскопический механизм, приводящий к появлению сегнетоэлектричества. Для триглицинсульфата детально изучены два таких эффекта: влияние гидростатического давления и влияние облучения.

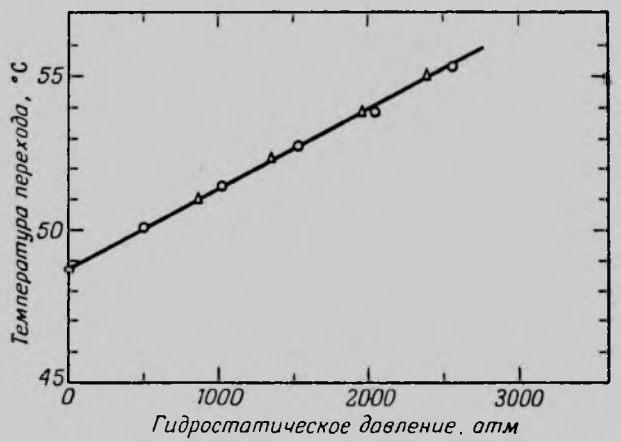
[1]) См. также [75].— *Прим. ред.*

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

В работе [25][1]) было показано, что при наложении гидростатического давления до 2700 *атм* температура Кюри кристалла TGS линейно растет с увеличением давления p в соответствии с простой формулой

$$T_c = T_c^0 + Kp, \tag{2.13}$$

где T_c^0 — температура перехода при атмосферном давлении и $K = 2{,}6 \cdot 10^{-3}$ *град/атм* (фиг. 2.10). Все характеристики сегнетоэлектрического перехода (закон Кюри — Вейсса, величина спонтанной



Фиг. 2.10. Зависимость температуры сегнетоэлектрического перехода кристалла триглицинсульфата от гидростатического давления (по Иона и Ширане [25]).

поляризации и ее поведение в точке Кюри) остаются неизменными по отношению к новой температуре перехода.

Смещение критической температуры T_c с давлением p при переходе второго рода, испытываемом кристаллом TGS, можно рассчитать, используя известное соотношение Эренфеста [13]:

$$\frac{dT_c}{dp} = \frac{\alpha - \alpha'}{c_p - c_p'} \frac{T_c}{\varrho}, \tag{2.14}$$

где α и α' — коэффициенты объемного расширения соответственно выше и ниже T_c; c_p и c_p' — соответствующие теплоемкости при постоянном давлении; ϱ — плотность кристалла.

[1]) См. также [62, 68]. В [127] сообщается о двух фазовых переходах в кристалле TGS при сверхвысоких давлениях.— *Прим. ред.*

Величину смещения T_c можно также получить, рассматривая разложение свободной энергии $A(X, P)$ в ряд по напряжениям и поляризации, формально аналогичное разложению (1.1). Это выражение в данном случае (центросимметричный кристалл) можно упростить, поскольку единственные отличные от нуля компоненты тензора напряжений равны $X_{11} = X_{22} = X_{33} = p$, а единственная не равная нулю компонента вектора поляризации есть $P_2 = P$. В результате получаем следующее выражение свободной энергии через гидростатическое давление p и поляризацию P:

$$A(p, P, T) = Sp^2 + KpP^2 + A(P, T),$$

где величины S и K являются функциями упругих и электрострикционных постоянных, а $A(P, T)$ — свободная энергия, выраженная через поляризацию P при нулевых механических напряжениях [см. (2.1)]. Группируя члены, получаем

$$A(p, P, T) = Sp^2 + \frac{2\pi}{C}[T - (T_c^0 + Kp)]P^2 + \frac{1}{4}\xi P^4. \qquad (2.15)$$

Таким образом, мы можем сделать следующие выводы:

1) Температура перехода линейно зависит от приложенного гидростатического давления p.

2) Обратная диэлектрическая проницаемость неполярной фазы следует закону Кюри — Вейсса даже при наличии гидростатического давления, а константа Кюри не зависит от давления.

3) Из (2.15) может быть получено выражение для P_s^2, подобное выражению (2.2), а именно

$$P_s^2 = -\frac{4\pi}{C\xi}[T - (T_c^0 + Kp)].$$

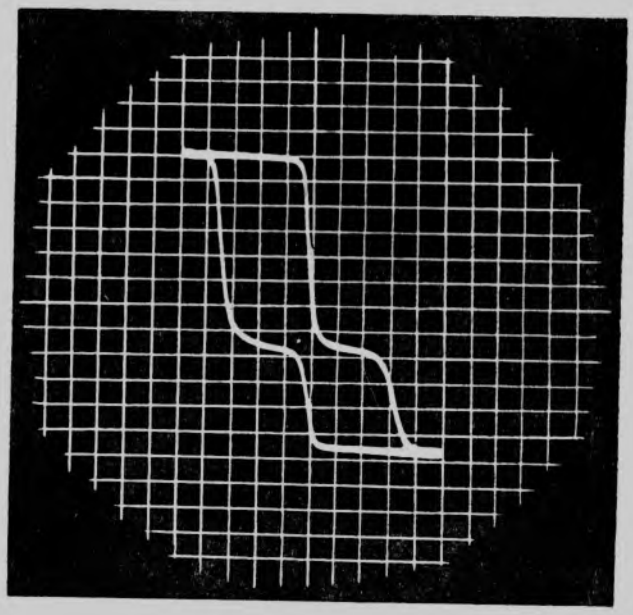
Таким образом, если предположить, что коэффициент ξ не зависит от давления, то в окрестности температуры перехода квадрат спонтанной поляризации является линейной функцией как температуры, так и давления.

Результаты эксперимента с точностью до экспериментальных ошибок согласуются с приведенными выше расчетами [25], что подтверждает правильность исходных предположений.

ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЙ

Исследование радиационных повреждений кристаллов TGS было проведено Чайновисом [3]. В этих экспериментах определялось влияние облучения рентгеновскими лучами с энергией 30 *кэв* на форму петли гистерезиса. Как сообщает Чайновис, уже малые дозы рентгеновских лучей вызывают заметные изменения

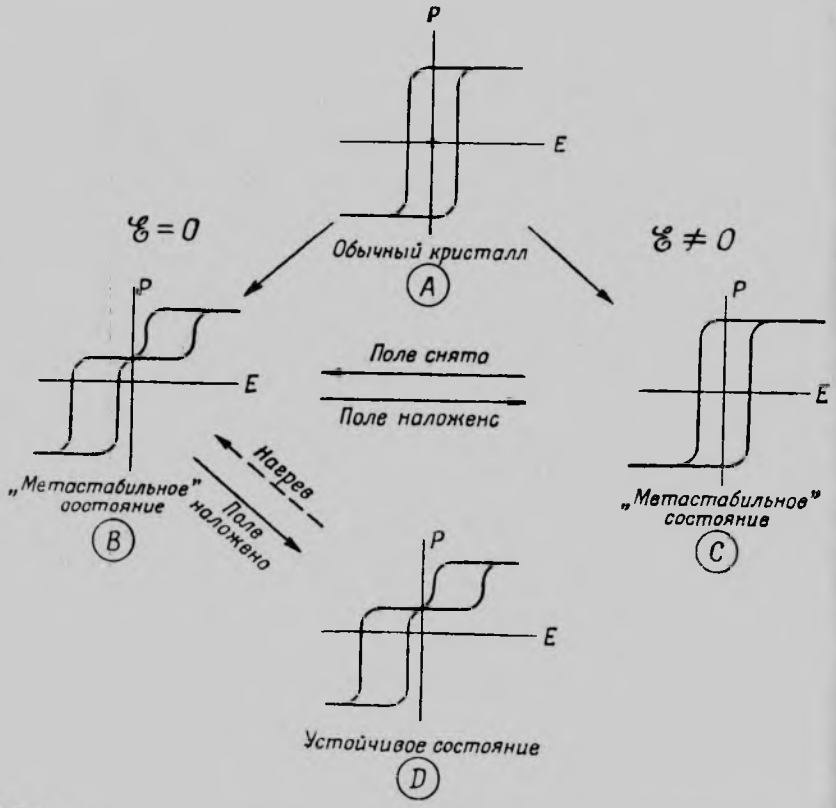
формы петли гистерезиса. На фиг. 2.11 приведена типичная форма, которую приобретает петля, первоначально бывшая прямоугольной. Мы видим, что кривая разделяется на две отдельные петли, каждая из которых остается почти прямоугольной, причем петли смещаются в противоположные стороны на равные



Фиг. 2.11. Типичная картина искажения петли гистерезиса кристалла триглицинсульфата в результате его облучения рентгеновскими лучами (по Чайновису [3]).

расстояния вдоль оси E. При этом, по-видимому, не существует заметного порогового значения энергии рентгеновского излучения, необходимого для возникновения этих эффектов, при условии, что время облучения изменяется соответствующим образом. Это показывает, что радиационные эффекты обусловлены скорее влиянием ионизации, чем смещением ионов. Действие радиации оказывается одинаковым независимо от того, облучается ли кристалл выше или ниже точки перехода. Однако наложение переменного электрического поля при облучении или сразу же после облучения, по-видимому, временно снимает это искажение петли. Схема, показывающая влияние облучения и последующего отжига на форму петли гистерезиса, представлена на фиг. 2.12. Имеются также данные о том, что в кристаллах, подвергшихся действию

излучения, возникают значительные деформации. Однако экспериментальные данные показывают, что эти эффекты, по-видимому, нельзя объяснить на основе представления о поле пространственных зарядов.



Ф и г. 2.12. Влияние облучения и последующего отжига на форму петли гистерезиса триглицинсульфата (по Чайновису [3]).

Кристалл, находившийся в состоянии A (нормальное состояние), после облучения при температуре выше или ниже T_C переходит в состояние B или C, в зависимости от наличия переменного поля $\mathscr{E}$ во время облучения. Если на кристалл, кратковременно находившийся в состоянии B, наложить поле $\mathscr{E}$, то его состояние изменяется от B к C. Наоборот, кристалл, находящийся в состоянии C, после снятия поля переходит в состояние B. Если же кристалл находился в состоянии B длительное время, то после наложения поля он переходит в состояние D. Кратковременный нагрев переводит кристалл из состояния D снова в состояние B.

Природа эффектов, возникающих при радиационном повреждении кристалла, в деталях пока не известна. Для ее выяснения требуются более подробные исследования влияния излучений на другие характеристики сегнетоэлектрического перехода в TGS,

например диэлектрическую проницаемость, температуру перехода, упругие константы и т. п. Недавно Абе [1] сделал попытку объяснить эти эффекты, предположив, что под действием радиации возникают дефекты в решетке, приводящие к ее деформации. Аналогичные эффекты были обнаружены в кристаллах сегнетовой соли при их радиационном повреждении рентгеновскими и γ-лучами (см. гл. VII). К сожалению, нам до сих пор не известно, насколько сильно такое повреждение влияет на структуру исследуемых кристаллов. Поскольку дозы рентгеновского облучения, вызывающие заметные изменения сегнетоэлектрических свойств, малы по сравнению с дозами, которые обычно применяются для определения кристаллографической структуры, то необходимо еще выяснить, можно ли считать, что структура, определенная из рентгеновских данных (см. § 9), представляет собой структуру необлученных кристаллов триглицинсульфата [3].

Влияние нейтронного облучения на диэлектрические свойства было недавно исследовано Фатуццо [19][1]).

§ 7. ДОМЕНЫ

ОБЩИЕ СООБРАЖЕНИЯ О СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДОМЕНАХ

Существование доменов в идеально совершенном сегнетоэлектрическом кристалле можно понять, основываясь на качественных энергетических соображениях. Пусть совершенный непроводящий изолированный сегнетоэлектрический кристалл находится в вакууме и однородно поляризован по всему объему. Для простоты предположим, что форма такого гипотетического «однодоменного» кристалла сферическая. Тогда заряды, наведенные на его внешней поверхности, создадут деполяризующее электрическое поле, энергия которого пропорциональна объему кристалла и квадрату его поляризации. При наличии деполяризующего поля кристалл не может оставаться в однородно поляризованном состоянии, которое было постулировано первоначально. В результате однородная поляризация разрушается: кристалл разбивается на области, или домены, имеющие антипараллельную ориентацию спонтанной поляризации; такое состояние энергетически является более выгодным, поскольку при этом уменьшается деполяризующее поле. Однако этот процесс разбиения на домены не продолжается неограниченно, так как в граничных слоях, или «стенках», между доменами запасается определенное

[1]) В ряде работ уже исследовалось влияние на различные свойства кристаллов TGS γ- и рентгеновского излучения [90, 110, 98, 92, 77, 111, 91, 120], а также ультрафиолетового излучения [76].— *Прим. ред.*

количество энергии. Когда суммарная энергия стенок увеличивается настолько, что становится равной уменьшению энергии деполяризующего поля, достигается равновесие и устанавливается доменная конфигурация, стабильная при данной температуре.

Однако приведенные рассуждения справедливы только в случае идеально *совершенного* кристалла. *В реальном* кристалле доменная конфигурация, соответствующая энергетическому балансу, о котором упоминалось выше, вряд ли будет стабильной при какой-либо температуре. Реальный кристалл никогда не является идеальным изолятором, поэтому заряды, возникающие вследствие спонтанной поляризации, частично компенсируются за счет объемной и поверхностной проводимости. Кроме того, реальный кристалл содержит относительно большое число вакансий, дислокаций, примесей, одним словом дефектов, которые нарушают однородность поляризации и, следовательно, однородность деполяризующего поля. Наконец, в большинстве кристаллов имеются неоднородные деформации, возникшие при их выращивании. Поэтому доменная конфигурация, в действительности наблюдаемая в данном кристалле, является результатом компромисса между рассмотренными выше энергетическими требованиями, справедливыми для идеального кристалла, и возмущающим влиянием проводимости, деформаций и дефектов реального кристалла. Процессы, обусловленные последними причинами, могут протекать очень медленно, и поэтому наблюдаемая в реальном кристалле доменная конфигурация может быть только метастабильной (т. е. будет наблюдаться эффект старения).

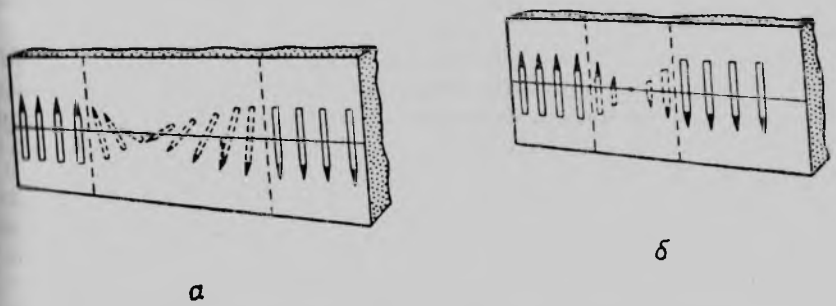
Следует также подчеркнуть, что одним из наиболее существенных факторов, определяющих доменную структуру, в реальном кристалле являются условия возникновения доменов при охлаждении кристалла через точку Кюри. Процесс возникновения доменов при температуре перехода включает в себя стадию образования зародышей. Эта стадия особенно важна для кристаллов, которые испытывают переход первого рода, но может оказаться существенной и в таких кристаллах, которые претерпевают фазовый переход второго рода, если распределение температуры по кристаллу неоднородно. Поскольку процесс возникновения зародышей также зависит от деформаций и дефектов, возникающая сначала доменная структура не всегда соответствует абсолютному минимуму свободной энергии. Такое состояние является только метастабильным [1]).

Теоретический расчет энергии доменных стенок является очень сложной задачей, которая может быть решена только для

---

[1]) См. [69]. — *Прим. ред.*

отдельных простых случаев. С этой проблемой связан вопрос об определении толщины доменной стенки. Довольно простые энергетические соображения показывают, что доменная стенка должна быть тонкой. Этот вывод находится в резком противоречии с ситуацией, наблюдающейся в ферромагнитных кристаллах: у них доменная стенка представляет собой широкую переходную область, в которой вектор намагниченности постепенно поворачивается от данного направления к противоположному (фиг. 2.13, *а*). Дело в том, что толщина стенки ферромагнитного домена определяется компромиссом между обменной энергией и энергией



а *б*

Фиг. 2.13. Схематическое изображение различия между ферромагнитной и сегнетоэлектрической 180°-доменными стенками.

а — стенка между ферромагнитными доменами; в железе, например, толщина переходного слоя (заключенного между штриховыми линиями) составляет примерно 300 постоянных решетки; *б* — стенка между сегнетоэлектрическими доменами; в большинстве сегнетоэлектриков толщина стенки имеет величину порядка одной постоянной решетки.

магнитной анизотропии. Для уменьшения обменной энергии необходимо, чтобы стенка была как можно толще, для уменьшения же энергии анизотропии она должна быть как можно тоньше, чтобы избежать направлений «трудного намагничивания». Однако обменная энергия по порядку величины превышает энергию анизотропии, так что в результате получается довольно толстая доменная стенка.

В сегнетоэлектрических же кристаллах нет аналога магнитной обменной энергии. Поляризация может быть ионной или электронной, но основную роль играет электростатическое взаимодействие между поляризованными ионами. Мы уже упоминали в гл. I, что в сегнетоэлектрическом кристалле различие энергий взаимодействия систем параллельно и антипараллельно ориентированных диполей невелико, что и приводит к образованию тонкой доменной стенки. Кроме того, большинство сегнетоэлектриков, в особенности имеющих низкую симметрию, например TGS, характеризуется настолько сильной анизотропией, что направление спонтанной поляризации едва ли может откло-

няться от направления сегнетоэлектрической оси. Следовательно, вектор поляризации не будет поворачиваться внутри стенки, а будет уменьшаться по величине, проходить через нуль и опять возрастать, имея противоположный знак (фиг. 2.13, *б*). Упругая энергия также играет важную роль вследствие пьезоэлектрических деформаций, которые вызывает поляризация. Это также способствует уменьшению толщины доменной стенки [1]).

Можно предполагать, что прямое изучение сегнетоэлектрических доменов даст новые сведения о причинах, определяющих наблюдаемую в действительности доменную структуру сегнетоэлектрических кристаллов. К таким исследованиям относится наблюдение геометрии доменов, т. е. изучение их статических свойств, а также прямое и непрямое наблюдение движения доменов, т. е. изучение их кинетических характеристик. Геометрию доменов можно исследовать оптическими и рентгеновскими методами, кинетические характеристики — оптическими и электрическими методами.

ГЕОМЕТРИЯ ДОМЕНОВ В КРИСТАЛЛАХ ТРИГЛИЦИНСУЛЬФАТА

Сегнетоэлектрические домены в кристаллах TGS нельзя наблюдать непосредственно под поляризационным микроскопом, если исследуемые образцы не подвергнуты деформациям. Это обусловлено тем, что неполярная фаза является центросимметричной (не пьезоэлектрической), так что (электрострикционная) спонтанная деформация оказывается одинаковой по величине и знаку для доменов с противоположно направленной поляризацией. Изменение поляризации на противоположную переводит кристалл из правого в левый или наоборот, но не изменяет положения плоскости оптических осей (см. работы Шувалова и др. [40], Тойода и др. [48]) [2]).

Однако для изучения доменов можно использовать травление. Этот метод, впервые использованный Хутоном и Мерцем [21] для исследования сегнетоэлектрических доменов в титанате бария (см. гл. IV), основан на том известном факте, что два конца полярной оси имеют различные свойства. Оказалось, что скорость растворения (травления) кристалла у положительного конца («головы») полярной оси отличается от скорости травления у отрицательного конца («хвоста») той же самой оси. С помощью этого метода можно,

[1]) Возможность поворота вектора P_s внутри доменной стенки сегнетоэлектрического кристалла теоретически исследована в [55].— *Прим. ред.*

[2]) Общее рассмотрение возможности изменения знака энантиоморфизма (и оптической активности) при переполяризации сегнетоэлектрических кристаллов дано в [86].—*Прим. ред.*

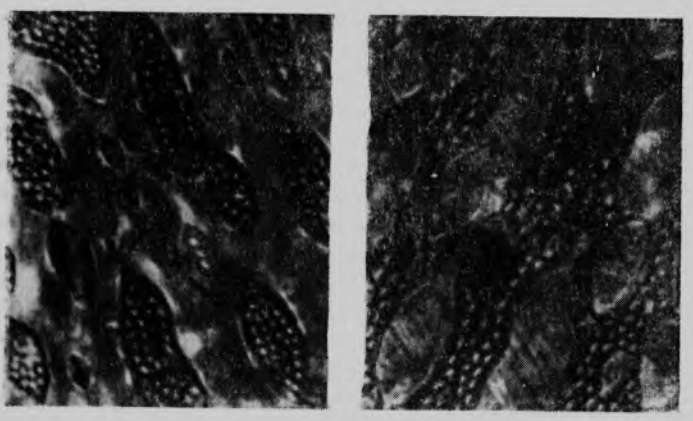
очевидно, изучать только *поверхность* пластинок TGS, вырезанных перпендикулярно полярной оси, однако таким способом можно определять размеры поперечного сечения доменов.

Влияние различных растворителей, например воды, метилового спирта, ацетона и др., на пластинки TGS было описано Тойода и др. [46, 48, 49] [1]). При этом было установлено, что поверхность кристалла со стороны выхода положительного конца полярной оси травится быстрее и становится матовой за счет большого числа фигур травления. Поверхность же отрицательного конца полярной оси протравливается слабо и кажется гладкой. На фиг. 2.14 показаны фотографии фигур травления, полученных Константиновой и др. [27] на верхней и нижней поверхностях тонкой пластинки TGS, вырезанной перпендикулярно полярной оси[2]). Фотографии являются взаимным зеркальным отображением; это показывает, что большинство доменов проходит кристалл насквозь. Поперечные размеры доменов меняются от нескольких десятых долей миллиметра до нескольких миллиметров. Полярность соседних доменов можно определить электрометром; при этом оказывается, что у соседних доменов знаки различны. В поперечном сечении домены имеют преимущественно неправильную овальную форму.

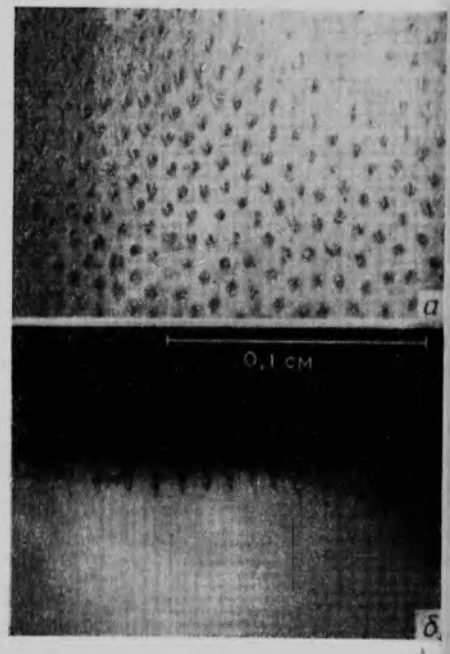
Детальное изучение доменной структуры кристаллов TGS недавно было проведено Чайновисом и Фельдманом [8], использовавшими в качестве травителя воду. Методика заключается в том, что полированный образец помещают в воду на время порядка нескольких секунд в зависимости от температуры ванны. Несмотря на очевидные ограничения, связанные с большой растворимостью TGS в воде, эта методика дает высокое разрешение при выявлении тонких деталей доменной структуры. Как уже отмечалось в связи с фотографией, приведенной на фиг. 2.14, малые домены преимущественно имеют эллиптическую или линзообразную форму, причем главные оси эллипса располагаются приблизительно параллельно плоскости оптических осей (фиг. 2.15, *а*). Только большие домены проходят через кристалл от одной его поверхности до другой, причем доменные стенки не всегда строго параллельны сегнетоэлектрической оси. Меньшие домены, расположенные внутри кристаллической пластинки, имеют форму игл. Это было показано при травлении грани кристалла, параллельной сегнетоэлектрической оси (фиг. 2.15, *б*). Несколько удивительно, что домены можно обнаружить таким образом, поскольку предполагается, что поляризация домена

[1]) См. также [66, 64, 128, 129].— *Прим. ред.*

[2]) Авторы книги ошиблись. Эти фотографии изображают фигуры травления на поверхностях раскола кристалла TGS по плоскости спайности, перпендикулярной полярной оси.— *Прим. ред.*



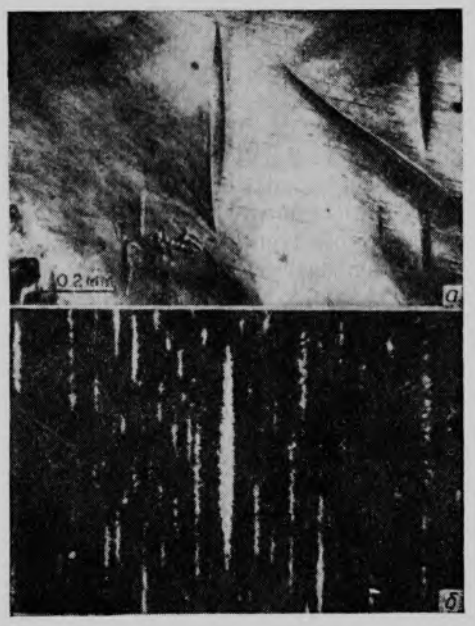
Ф и г. 2.14. Фотография протравленных верхней и нижней поверхностей пластинки триглицинсульфата, вырезанной перпендикулярно полярной оси. Увеличено в 200 раз (по Константиновой и др. [27]). (См. примечание 2 на стр. 73.— *Прим. ред.*)



Ф и г. 2.15. Детали доменной структуры, выявленные травлением водой (по Чайновису и Фельдману [8]).

а — поверхность, перпендикулярная сегнетоэлектрической оси; *б* — поверхность, параллельная сегнетоэлектрической оси. Из фотографий видно, что ямки на поверхности в случае *а* соответствуют основаниям маленьких клинообразных доменов.

любого знака параллельна поверхности. Однако это обстоятельство, по-видимому, можно объяснить, рассматривая структурный механизм изменения знака поляризации (см. § 9). Методика травления боковой поверхности кристалла подтверждает тот факт, что наибольшие домены проходят через весь кристалл. Кроме того, при этом часто обнаруживаются домены, полностью находящиеся внутри кристалла. Как показано на фиг. 2.16, *а*, эти



Фиг. 2.16. Сегнетоэлектрические домены, выявленные на грани кристалла триглицинсульфата, параллельной сегнетоэлектрической оси (по Чайновису и Фельдману [8]).

а — травление водой; *б* — порошковые фигуры. Каждому из доменов на фотографии *а* соответствует домен на фотографии *б*; однако многие из доменов, видимые на второй фотографии, не видны на первой. Это показывает, что с помощью порошкового метода можно выявлять домены, расположенные под поверхностью кристалла.

внутренние домены представляют собой тонкие длинные сигарообразные области, заостренные на обоих концах и ориентированные вдоль сегнетоэлектрической оси; чаще всего они имеют эллипсоидное поперечное сечение [1]).

Чайновис и Фельдман [8] показали также, что в кристаллах, подвергнутых тепловым ударам, возникает упорядоченная доменная структура. При внезапном охлаждении образуется большое количество мелких иглообразных зародышей, вытянутых от поверхности внутрь кристалла, а внезапный нагрев создает упорядоченное расположение значительно более крупных доменов. Для объяснения этих явлений была предложена следующая модель.

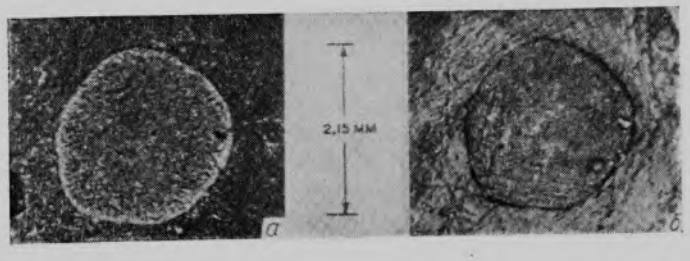
[1]) Об избирательном травлении доменов и дислокаций в кристаллах ТГС и их взаимодействии см. [65, 118, 70, 71]. — *Прим. ред.*

Рассмотрим кристаллическую пластинку, не имеющую электродов и находящуюся вначале в тепловом равновесии с окружающей средой при температуре T_1. Пусть затем температура резко понижается до значения T_2 ($T_2 < T_1$). Очевидно, что до новой температуры T_2 в первую очередь охладятся поверхности пластинки. При этом образуются более или менее резкие температурные границы, которые будут быстро двигаться внутрь кристаллической пластинки. Вследствие различия температуры по обеим сторонам границы возникнет скачок в величине спонтанной поляризации. Этот скачок поляризации вызовет появление граничных зарядов, которые будут в некоторой степени скомпенсированы свободными зарядами из окружающей кристалл среды. Граничные заряды в свою очередь создадут поля как в областях между поверхностью кристалла и температурными границами, так и внутри пластинки между двумя температурными границами.

Легко видеть, что поля между поверхностью кристалла и температурной границей направлены противоположно поляризации и будут вызывать появление доменных зародышей на поверхностях кристалла. Поле же внутри пластинки по направлению совпадает с направлением поляризации и поэтому не вызовет возникновения доменов с поляризацией противоположного знака. При резком нагреве ($T_2 < T_1$) по тем же причинам поля в поверхностных областях будут ориентированы в направлении поляризации, а внутреннее поле окажется противоположным ей. В результате могут возникнуть зародыши доменов внутри пластинки. Под влиянием внутреннего поля эти домены будут иметь тенденцию расти, пока они не достигнут поверхности кристаллической пластинки [8]. Рассмотренная модель, по-видимому, дает удовлетворительное качественное объяснение доменной структуры, наблюдаемой экспериментально при тепловых ударах.

Другая методика выявления доменной структуры была предложена Пирсоном и Фельдманом [38] и применена ими, в частности, к изучению кристаллов TGS. Методика заключается в использовании коллоидной суспензии электростатически заряженных порошков в непроводящих органических жидкостях. Было обнаружено, что желтая сера, взвешенная в гексане, лучше оседает на отрицательных концах диполей, а красная окись свинца преимущественно осаждается на их положительных концах. «Порошковые фигуры» доменов получаются путем нанесения нескольких капель коллоидного раствора на поверхность кристалла. После того как гексан испарится, порошок, удерживаемый электрическими силами, остается на поверхности кристалла. Фотографии, представленные на фиг. 2.17, позволяют сравнить результаты, полученные с помощью порошковой методики (фиг. 2.17, *а*), с результатами, полученными травлением

(фиг. 2.17, *б*). Корреляция между этими двумя картинами полная. Кроме того, как видно из фиг. 2.16, *б*, методика осаждения



Фиг. 2.17. Сравнение картин, выявляемых порошковым методом (*а*) и методом травления (*б*) на одном и том же кристалле триглицинсульфата (по Пирсону и Фельдману [38]). Применялся порошок серы и травление водой. Круглая область — отрицательный домен.

порошка может быть также успешно применена к изучению внутренних доменов, не пересекающих плоскость (010) пластинки.

ПРОЦЕСС ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Когда поляризация сегнетоэлектрического кристалла под действием внешнего электрического поля изменяет свое направление на противоположное, то доменная структура должна, очевидно, претерпевать радикальные изменения. Поэтому когда говорят о переполяризации, динамических свойствах доменов или же о характеристиках переключения, то имеют в виду один и тот же физический процесс, а именно изменение полярности кристалла на противоположную под действием внешнего электрического поля. Для исследования этого процесса проведено большое число работ на различных сегнетоэлектриках, в том числе и на кристаллах TGS. Большинство экспериментальных методов было первоначально предложено для изучения переполяризации $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8) и впоследствии применено к другим сегнетоэлектрикам. Эти методы могут быть грубо разделены на две основные группы: 1) прямое наблюдение движения доменных стенок при переполяризации и 2) измерение переходных характеристик переключения в импульсном режиме.

Исследования последнего типа проводились на кристаллах TGS Видером [50], Фатуццо [15], Пульвари и Кюблером [39], Тойода и др. [45], Киясу и др. [53], Фатуццо и Мерцем [16] [1]).

[1]) См. также [79, 83—85, 54, 116, 101—103, 56, 80, 132, 133]. — *Прим. ред.*

Наиболее широко используемая методика была впервые предложена Мерцем [31] для аналогичных исследований титаната бария. Эта методика заключается в том, что на кристалл подается переменное напряжение в виде прямоугольных импульсов с чередующейся противоположной полярностью, причем таких, что каждый импульс изменяет знак существовавшей прежде поляризации. Время нарастания импульсов должно быть малым (порядка 10 *нсек*) по сравнению со временем, необходимым для переполяризации образца. Амплитуда и продолжительность импульсов должны быть достаточно большими, чтобы могла быть достигнута полная переполяризация, т. е. величина изменения поляризации должна быть практически равна $2P_s$. Наконец, интервалы между импульсами должны быть достаточно длительными, чтобы кристалл успевал прийти в равновесное состояние в промежутке между импульсами. Последовательно с кристаллом включается омическое сопротивление. Падающее на этом сопротивлении напряжение, создаваемое током переключения, подается на осциллограф. На фиг. 2.18 показана форма наблюдаемого на экране осциллографа импульса тока переключения. Время переключения t_s определяется как время от переднего фронта импульса до спадания тока переключения до нуля. Чем быстрее происходит переориентация диполей, тем больше максимальный ток переключения $i_{макс}$.

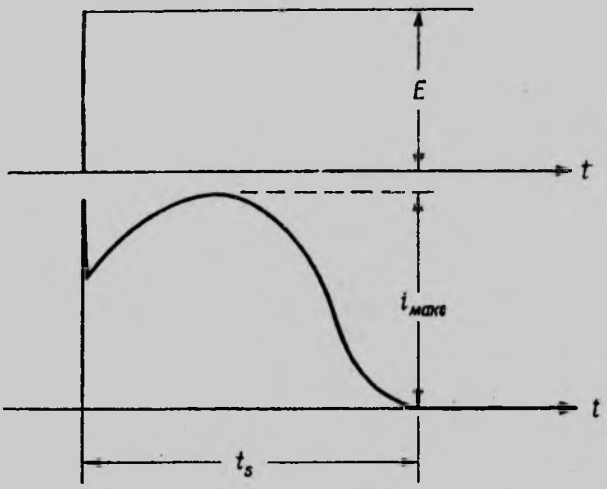
На фиг. 2.19 представлена зависимость от поля величины, обратной времени переключения t_s, для TGS [16]. Аналогичную кривую можно также получить, если построить зависимость максимального тока переключения $i_{макс}$ от поля [50]. Из графика, приведенного на фиг. 2.19, видно, что имеются три области значений полей, в которых поведение кристалла различно. В слабых полях (меньших примерно 7 *кв/см*) время переключения t_s следует экспоненциальному закону

$$\frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_\infty} e^{-\alpha/E}, \tag{2.16}$$

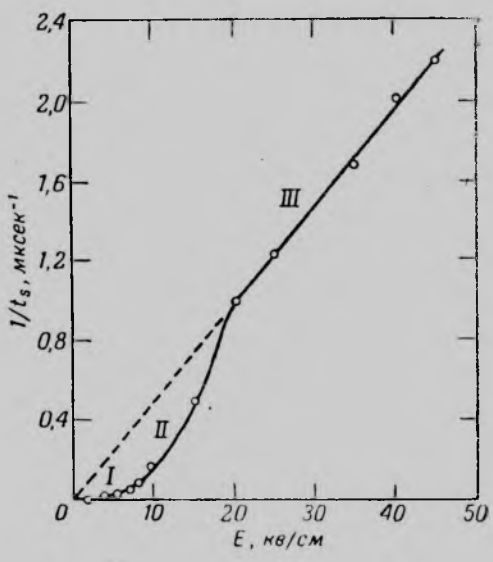
где поле активации α является функцией температуры (при 30° С $\alpha = 3{,}8$ *кв/см*) [50]. В более сильных полях механизм переключения, по-видимому, изменяется: зависимость величины $1/t_s$ (а также $i_{макс}$) от E становится линейной:

$$\frac{1}{t_s} = \text{const} \cdot E. \tag{2.17}$$

Эти результаты можно объяснить, основываясь на представлении о двух механизмах, определяющих процесс переключения: зарождении доменов и движении доменных стенок. Следуя Фатуцци и Мерцу [16], определим время зарождения t_n как время,



Ф и г. 2.18. Схематическое изображение импульса поля и импульса тока.



Ф и г. 2.19. Зависимость обратного времени переключения $1/t_s$ от поля для кристалла триглицинсульфата (по Фатуццо и Мерцу [16]).

необходимое для образования всех зародышей, а время движения доменной стенки t_d как время, необходимое для того, чтобы один домен пророс сквозь образец. Тогда можно записать приближенно выражение для полного времени переключения в виде

$$t_s \approx t_n + t_d. \tag{2.18}$$

Очевидно, что если t_n и t_d имеют разный порядок величины, то время переключения t_s в принципе будет определяться наиболее медленным из процессов. В слабых полях (область I на фиг. 2.19) скорость зарождения настолько мала, что переключение определяется главным образом зарождением новых доменов ($t_n \gg t_d$). Если положить, что при малой напряженности поля вероятность образования новых доменов экспоненциально зависит от напряженности приложенного поля, т. е.

$$p_n = p_0 e^{-\alpha/E}, \tag{2.19}$$

то получим

$$\frac{1}{t_s} \approx \frac{1}{t_n} = \frac{1}{t_\infty} e^{-\alpha/E}. \tag{2.20}$$

В сильных полях (область III на фиг. 2.19), наоборот, скорость зарождения доменов столь велика, что время переключения в основном определяется скоростью движения доменных стенок ($t_d \gg t_n$). Полагая, что скорость движения доменных стенок можно представить в виде [16]

$$v = \frac{d}{t_d} = \mu E, \tag{2.21}$$

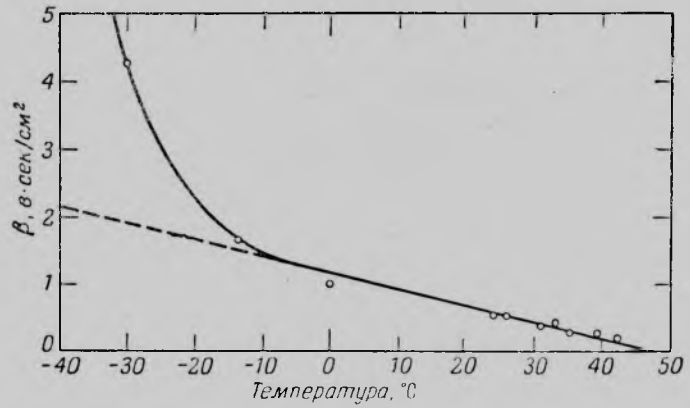
где d — расстояние, которое проходит доменная стенка (толщина образца), а μ — подвижность, получаем

$$\frac{1}{t_s} \approx \frac{1}{t_d} = \frac{\mu}{d} E = \frac{\mu}{d^2} V. \tag{2.22}$$

Это означает, что в области сильных полей время переключения должно квадратично зависеть от толщины образца. Такая зависимость была подтверждена экспериментально Фатуццо и Мерцем в полях больше 10^4 *в/см*. Зависимость подвижности μ от температуры может быть определена из построенных для разных температур графиков, аналогичных приведенному на фиг. 2.19. При 30° С подвижность μ равна 2,2 *см*^{2}*/в·сек* [50]. Температурная зависимость обратной подвижности $\beta = 1/\mu$ приведена на фиг. 2.20. Резкое возрастание β ниже —10° С можно сравнить с аналогичным поведением коэрцитивного поля при этих температурах (см. фиг. 2.5). Если подвижность доменной стенки μ не зависит от приложенного поля, то наблюдаемая квадратичная

зависимость времени переключения от толщины кристалла означает, что в сильных полях поступательное движение доменных стенок происходит намного быстрее, чем любое боковое движение.

Наоборот, в слабых полях расширение зародившихся доменов путем бокового движения стенок может играть значительную роль в процессе переключения. Это было установлено Чайновисом и Абелем [4], которые применили поля ~ 30—35 *в/см* и вместо электродов из благородных металлов, наносившихся на образцы, использовали жидкостные электроды (насыщенный раствор TGS



Фиг. 2.20. Температурная зависимость обратной подвижности $1/\mu = \beta$ для кристалла триглицинсульфата (по Видеру [50]).

и сульфата натрия в нормальном октиловом спирте). После каждого воздействия электрического поля образец промывался спиртом, и методом заряженных порошков, описанным выше, исследовалась его доменная структура. Эксперименты показали, что в этом диапазоне полей переполяризация в TGS осуществляется путем образования и бокового разрастания нескольких доменов. В некоторых исключительных случаях наблюдалось, что переключение происходило как боковое смещение стенок одного домена. Механизм, с помощью которого может осуществляться такое боковое перемещение стенок, пока полностью не выяснен. Однако имеются данные, свидетельствующие о том, что боковое перемещение стенок может быть результатом непрерывного образования новых зародышей на границах переполяризующихся областей [4, 16]. Это в свою очередь может означать, что вероятность образования новых зародышей зависит от числа растущих и уже выросших доменов — эффект, который Фатуццо и Мерц [16] назвали «взаимодействием зародышей доменов».

По-видимому, этот эффект играет определенную роль при переполяризации всех сегнетоэлектриков: небольшую в случае TGS и очень существенную в случае $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8) и $LiH_3(SeO_3)_2$ (см. гл. VIII, § 8).

Казалось бы, можно ожидать, что места, в которых зарождаются новые домены, могут быть предсказаны, а именно зарождение должно происходить в областях локального возрастания приложенного поля или локального уменьшения коэрцитивной силы. Однако, как показали Чайновис и Абель [5], на самом деле это не так. Локальное увеличение приложенного поля может быть достигнуто путем создания маленьких ямок на одной из поверхностей образца с помощью пескоструйной обработки; локальное уменьшение коэрцитивной силы можно вызвать локальным облучением полированного кристалла рентгеновскими лучами [3]. Однако ни в том, ни в другом случае не удалось предопределить места возникновения зародышей в слабых приложенных полях. Поэтому можно предположить, что эти места определяются главным образом некоторыми локальными особенностями, в силу каких-то причин существующими в кристалле. По-видимому, они влияют на зарождение доменов сильнее, чем локальные нарушения, создаваемые искусственно, и должны рассматриваться как причина наблюдаемой воспроизводимости [4] доменной структуры в кристаллах, переключаемых либо частично, либо целиком.

Пока нельзя сказать, что представляют собой эти особенности, но есть основания считать, что они в основном сконцентрированы вблизи поверхности образца. Действительно, Фатуццо и Мерц [16], исследуя влияние неоднократных изменений температуры на форму тока переключения, нашли, что нагрев одной лишь поверхности кристалла ускоряет зарождение новых доменов, тогда как нагрев объема кристалла увеличивает скорость перемещения доменных стенок. Видер [50] высказал предположение, что местами локализации зародышей могут быть несовершенства в кристалле. Если это так, то их число должно изменяться от образца к образцу. Видер действительно нашел, что разброс значений поля активации α в разных кристаллах достигает 50%.

Модель механизма переключения, основанная на зарождении и росте антипараллельных доменов, была детально исследована Фатуццо и Мерцем [16]. Зародившиеся домены прорастают через кристалл в виде конусов, пока вершины последних не достигают противоположного электрода. После этого стенки доменов становятся перпендикулярными поверхностям электродов и домены приобретают все более цилиндрическую форму. Боковому смещению стенок теперь, по-видимому, помогает взаимодействие зародышей доменов, которое благоприятствует возникновению

народышей непосредственно у уже существующих стенок. Аналитически исследовав эту модель, Фатуццо и Мерц [16] получили удовлетворительное согласие между рассчитанными и наблюдаемыми характеристиками переключения кристаллов TGS [1]).

§ 8. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Измерения пьезоэлектрических и упругих свойств кристаллов TGS при комнатных температурах были проведены Константиновой и др. [26]. Эти авторы приводят значения всех компонент тензоров упругих постоянных, упругих податливостей и пьезоэлектрических модулей. Неполная сводка значений этих коэффициентов была также опубликована Хусими и Катаока [22]. Значения, приведенные различными авторами, не согласуются между собой. Хусими и Катаока [22] не указывают, какая кристаллофизическая система координат использовалась в их работе, возможно, что она отличается от системы координат, принятой в работе [26]. Однако расхождение между опубликованными значениями пьезоэлектрических модулей d_{22} и упругих податливостей s_{22} показывает, что такое несогласие, вероятно, обусловлено не выбором осей координат, а другими причинами. Ни в одной из указанных работ не уточнено, например, являются ли приведенные упругие константы величинами, измеренными при $E = \text{const}$ или $P = \text{const}$ [2]). Температурная зависимость некоторых пьезоэлектрических модулей d_{ik} имеет сильную аномалию в точке Кюри [22] [3]).

§ 9. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Вуд и Холден [51] приводят следующие параметры ячейки триглицинсульфата $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$:

$$a' = 9{,}15\ \text{Å}, \quad b' = 12{,}69\ \text{Å}, \quad c' = 5{,}73 \pm 0{,}03\ \text{Å}, \quad \beta = 105°40' \pm 20'.$$

Кристаллы триглицинсульфата при комнатной температуре относятся к пространственной группе $C_2^2 - P2_1$. Экспериментально определенная плотность этих кристаллов равна 1,69 $г/см^3$. В элементарной ячейке содержатся две формульные единицы. Кристалл оптически отрицателен, $2V = 40 \pm 5°$. Плоскость опти-

[1]) См. также [102, 132].— *Прим. ред.*

[2]) Критику данных работы [26] см. в [93].—*Прим. ред.*

[3]) Пьезоэлектрические и электрострикционные свойства кристаллов TGS изучались также в [113—115, 81, 82, 123], упругие свойства—в [66, 74, 106, 72, 113, 114]; о затухании механических резонансных колебаний см. [87—89, 72]; об ультразвуковой релаксации в TGS см. [119].—*Прим. ред.*

ческих осей почти параллельна плоскости ($\bar{1}02$). Показатели преломления соответственно равны 1,59, 1,49, 1,56 [47] [1]).

Детальное структурное исследование полярной фазы при комнатной температуре провели Хошино и др. [23], использовав трехмерный набор рентгеновских интенсивностей. В этой работе оси были выбраны так, что параметры ячейки имели следующую величину:

$$a = 9{,}42\ \text{Å}, \quad b = 12{,}64\ \text{Å}, \quad c = 5{,}73\ \text{Å}, \quad \beta = 110°23';$$

связь с параметрами, приведенными выше, дается следующими формулами перехода:

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{a}' + \boldsymbol{c}', \quad \boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}', \quad \boldsymbol{c} = -\boldsymbol{c}'.$$

На фиг. 2.21 дана проекция структуры вдоль оси c.

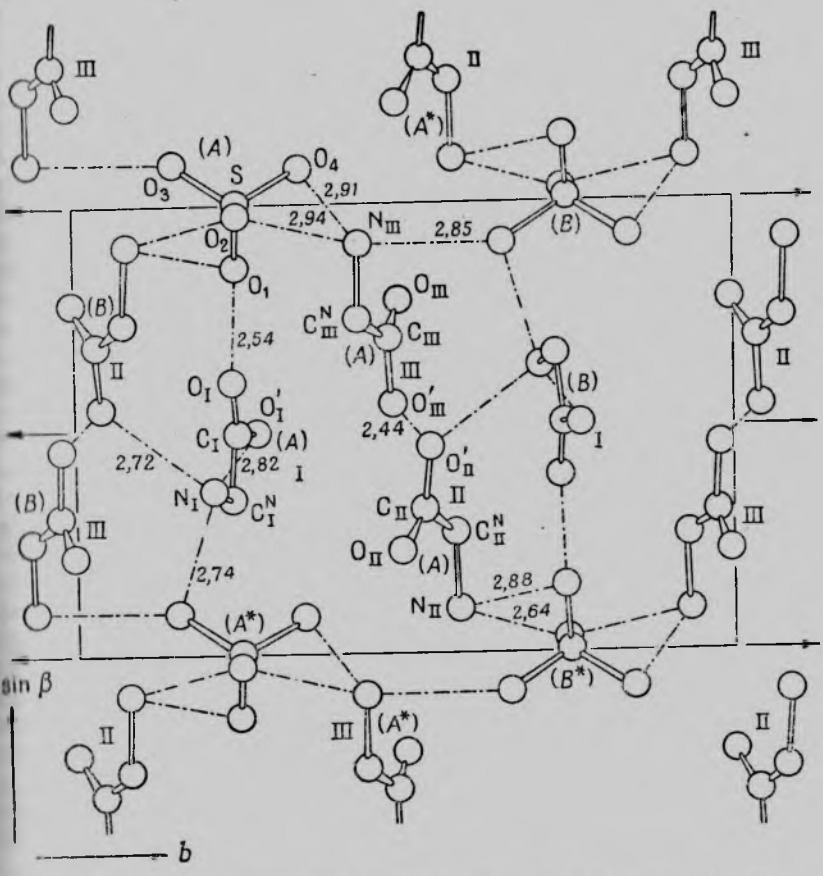
Чтобы лучше представить себе эту структуру, обсудим сначала кристаллохимические характеристики молекулы глицина NH_2CH_2COOH. Когда чистый глицин кристаллизуется в своей наиболее обычной модификации, молекулярные группы являются так называемыми диполярными ионами («цвиттерионами»), что чаще всего записывается в виде $NH_3^+CH_2COO^-$, чтобы подчеркнуть одновременное присутствие положительных и отрицательных зарядов в различных местах молекулярной группы.

При этом оказалось, что два атома углерода и два атома кислорода лежат в одной плоскости, а атом азота несколько смещен из этой плоскости [32]. Однако это не единственная возможная конфигурация глициновой группы в кристаллах. Встречаются структуры, в которых атомы углерода, кислорода и азота этой группы лежат в одной плоскости. Так, например, в кристалле диглицинхлорида представлены две конфигурации глициновой группы: полностью плоская конфигурация и лишь частично плоская (с атомом азота, смещенным из плоскости, образованной четырьмя остальными атомами) [24].

В структуре TGS из трех глициновых групп, содержащихся в независимой части ячейки (и обозначенных символами A на фиг. 2.21), две имеют совершенно плоскую конфигурацию, а одна — частично плоскую. На фиг. 2.21 цифрами I и III обозначены совершенно плоские глициновые группы. Глициновая группа, обозначенная цифрой II, лишь частично плоская: атом азота смещен из плоскости двух атомов углерода и двух атомов кислорода своей группы на 0,27 Å. Кроме того, полностью плоские группы содержат один протон, заимствованный от групп H_2SO_4, и поэтому их лучше рассматривать как ионы глициния, в то

[1]) О нелинейных оптических свойствах TGS см. [95, 97, 124].— *Прим. ред.*

время как частично плоская глициновая группа обладает конфигурацией диполярного иона. По этой причине Хошино и др. [23] предложили называть указанное соединение глициндиглицинийсульфатом и записывать его химическую формулу следующим образом: $(NH_3^+CH_2COO^-)(NH_3^+CH_2COOH)_2 \cdot SO_4^{2-}$.



Ф и г. 2.21. Проекция структуры триглицинсульфата вдоль оси *c* (по Хошино и др. [23]).

У совершенно плоских ионов глициния плоскость молекулы образует угол 12,5° с плоскостью $y = {}^1/_4$. Эта плоскость (а также плоскость $y = {}^3/_4$) при температурах выше точки Кюри становится кристаллографической плоскостью зеркального отражения, однако лишь статистически, поскольку ионы глициния I ориентированы хаотически.

Что же касается других деталей структуры TGS, то рентгеновские данные указывают на искажение (при комнатной температуре) тетраэдрической симметрии иона SO_4. На основании этого можно сделать предположение о существовании довольно сложной системы водородных связей. На фиг. 2.21 эта возможная система связей обозначена штрих-пунктирными линиями, проведенными между атомами. Подтвердить наличие этой предполагаемой системы водородных связей могут лишь результаты исследования методом дифракции нейтронов. Однако наличие одной короткой водородной связи можно считать уже надежно установленным [23], а именно связи между атомами кислорода $O'_{III}(A)$ и $O'_{II}(A)$ (см. фиг. 2.21); длина этой связи 2,44 Å. В структуре, изображенной на фиг. 2.21, в соответствии с выводами работы Хошино и др. [23] протон расположен ближе к атому кислорода $O'_{III}(A)$ совершенно плоского иона глициния III. Именно по этой причине группа III считается ионом глициния, в то время как глициновая группа II рассматривается как диполярный ион.

Рассмотрим теперь молекулярный механизм переполяризации в кристаллах TGS, следуя работе [23]. В результате перехода водорода из группы III в группу II вдоль короткой связи $O'_{III}(A) - H - O'_{II}(A)$ эти две группы меняются ролями: группа III становится диполярным ионом, а группа II — ионом глициния. Атом $N_{II}(A)$ возвращается в плоскость остальных атомов, тогда как атом $N_{III}(A)$ выходит из соответствующей плоскости. Эти изменения влияют на положение иона глициния I через сложную систему водородных связей, соединяющих атомы азота глициновых групп с атомами кислорода сульфатных групп. Плоский ион глициния I, наклоненный под углом 12,5° по отношению к плоскости $y = {}^1/_4$, переходит в симметричное положение относительно этой плоскости. Поскольку атом азота глициновой группы отстоит от плоскости $y = {}^1/_4$ примерно на 0,5 Å, это означает весьма большое смещение азота (около 1 Å) вдоль моноклинной оси b. Однако температурный фактор этого атома достаточно велик [23], поэтому возможно, что приведенное выше значение смещения весьма неточно из-за наличия «взаимодействия» между температурными и координатными параметрами (см. гл. X).

Важную роль глициновых групп в процессах возникновения поляризации и переполяризации косвенно подтверждают исследования спектров комбинационного рассеяния TGS. Интерпретация этих спектров [28, 47] согласуется с рентгеновскими данными о том, что группы SO_4 не обладают тетраэдрической симметрией при комнатной температуре. Наблюдаемые линии в спектре комбинационного рассеяния позволяют также сделать вывод, что эти группы сохраняют плоскость симметрии при комнатной

температуре. Из этого вытекает, что группы SO_4 не могут создать электрического момента, параллельного двойной оси, и что сегнетоэлектрическую активность следует связывать с группами глицина [47] [1]).

Основные детали молекулярного механизма, предложенного на основе структурных исследований, представляются нам достаточно обоснованными. Тем не менее еще нет теории, базирующейся на этих результатах [2]).

ХАРАКТЕР ПЕРЕХОДА

Теоретическое и экспериментальное изучение характера сегнетоэлектрического перехода в триглицинсульфате проводили Шибуйя и Мицуи [42], которые исследовали диффузное рассеяние рентгеновских лучей, вызываемое разупорядочением структуры кристалла. Как диэлектрические данные, так и результаты структурного анализа указывают, что сегнетоэлектрический переход в TGS (аналогично переходу в KH_2PO_4 и сегнетовой соли), по-видимому, принадлежит к переходу типа порядок — беспорядок в отличие от так называемых переходов смещения, имеющих место в сегнетоэлектрических перовскитах.

Основная особенность перехода типа порядок — беспорядок — это существование способных вращаться диполей или ионов с двумя равновесными положениями, которые упорядочиваются ниже критической температуры. Такой кооперативный эффект имеет много общего с переходами типа порядок — беспорядок в сплавах и с ферромагнитными фазовыми превращениями, однако некоторые особенности явления сегнетоэлектричества радикальным образом отличают его от других кооперативных эффектов. Одна из таких особенностей — это сильная анизотропия сил дипольного взаимодействия. Так, у TGS структурными исследованиями обнаружено сильное дипольное взаимодействие вдоль осей *b* и *c* и очень слабое вдоль оси *a*. Для изотропных диэлектриков, как показал Фрелих [17], диэлектрическую проницаемость можно связать с тепловыми флуктуациями поляризации. Недавно Барджесс [2] развил теорию тепловых флуктуаций электрической поляризации в сегнетоэлектриках, причем уделил особое внимание рассмотрению флуктуаций вблизи точки Кюри. Эта теория дает основание предполагать, что при исследовании диффузного рассеяния рентгеновских лучей можно получить определенные сведения о характере перехода.

[1]) О спектрах комбинационного рассеяния TGS см. также [94]. Протонный магнитный резонанс в TGS изучался в [99, 96, 112].— *Прим. ред.*

[2]) Статистическая модельная теория TGS недавно развита в [107].— *Прим. ред.*

Шибуйя и Мицуи [42] предположили, что структура TGS представляет собой смесь двух «образующих» структур, отличающихся друг от друга положительной или отрицательной полярностью определенных статистических единиц. За эти статистические единицы были приняты кристаллографические элементарные ячейки. Выше точки Кюри эти две образующие структуры присутствуют в равных долях, что приводит к возникновению макроскопического центра симметрии в кристалле. Ниже температуры Кюри пропорция нарушается в пользу одной из двух образующих структур, что ведет к возникновению спонтанной поляризации. При этом должны образоваться дипольные группы. Степень упорядоченности такой структуры может быть охарактеризована параметром дальнего порядка S, определяемым выражением

$$S = \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-},$$

где N_+ и N_- — число ячеек соответственно с положительной и отрицательной полярностями. Величину S можно определить экспериментально, так как она связана со спонтанной поляризацией соотношением

$$S = \frac{(N_+ - N_-)\,\mu}{(N_+ + N_-)\,\mu} = \frac{P_s}{P_0},$$

где μ — дипольный момент, а P_0 — предельная величина спонтанной поляризации (т. е. при 0° К или при очень низких температурах). Оказывается, что при 22° С величина $S = 0{,}77$, т. е. при этой температуре кристалл TGS состоит на 11,5% из одной и на 88,5% из другой образующей структуры.

Принимая в качестве первого приближения, что структура, определяемая посредством рентгеновского анализа, представляет собой образующую структуру, можно теоретически вывести выражение для интенсивности брэгговских отражений и диффузного рассеяния. Если выбрать начало системы координат в центре симметрии суперпозиции двух образующих структур, то рентгеновские структурные факторы для структур с положительной и отрицательной полярностями могут быть записаны в виде

$$F_+ = A - iB \quad \text{и} \quad F_- = A + iB;$$

при этом интенсивность диффузного рассеяния может быть представлена следующей формулой:

$$I_c \sim B^2 \varepsilon.$$

Следует заметить, что в силу сделанного выбора начала координат величина B не равна мнимой части структурного фактора для реального кристалла, а представляет собой мнимую часть струк-

турного фактора образующей стуктуры. Поэтому выше точки Кюри величина B также имеет конечное значение. Поскольку интенсивность I_c пропорциональна диэлектрической проницаемости, следует ожидать аномалии диффузного рассеяния в точке Кюри.

Экспериментальные наблюдения достаточно хорошо согласуются с этими теоретическими предсказаниями [42]: в точке Кюри обнаруживается заметный пик интенсивности диффузного рассеяния. Этот результат подтверждает, что возникновение сегнетоэлектрической активности в кристаллах TGS вызвано переходом из неупорядоченного состояния в упорядоченное [1]).

§ 10. ИЗОМОРФНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Как было упомянуто в § 1, в двух соединениях, изоморфных TGS, а именно в триглицинселенате [30] и триглицинфторбериллате [37], обнаруживается тот же самый тип сегнетоэлектриче-

Таблица 2.1

Физические характеристики кристаллов TGS и изоморфных ему сегнетоэлектрических соединений

Наименование соединения и химическая формула	Температура перехода, °С	Спонтанная поляризация P_s, 10^{-6} к/см²	Коэффициент ξ в выражении для свободной энергии, 10^{-10} (эл. *стат. ед.*/см²)$^{-2}$	Константа Кюри, °К	Литература
Триглицинсульфат (TGS) $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49	2,8 при 20°С	8,5	3200	[20, 30, 43]
Триглицинселенат (TGSe) $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$	22	3,2 при 0°С	4,7	4000	[25, 30]
Триглицинфторбериллат (TGFB) $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	70	3,2 при 20°С	13,5	2350	[20]

[1]) См. также [100, 78].— *Прим. ред.*

ского перехода, что и у TGS. Кристаллографические данные для этих соединений приводятся в работе Пепинского и др. [37]. Все известные макроскопические свойства этих кристаллов аналогичны свойствам кристаллов TGS [30]. То же самое, по-видимому, относится и к рассмотренному молекулярному механизму возникновения сегнетоэлектрической активности. В табл. 2.1 приведены некоторые физические характеристики кристаллов TGS и изоморфных ему сегнетоэлектрических соединений.

Импульсные измерения на фторбериллате были выполнены Пульвари и Кюблером [39], а влияние гидростатического давления на селенат изучалось Иона и Ширане [25]. Фатуццо и Нитше [18] вырастили и исследовали смешанные кристаллы триглицинсульфата и триглицинселената. Температура Кюри таких кристаллов изменяется линейно с изменением состава, что так возможно получить кристаллы, имеющие любую желаемую температуру Кюри в интервале между 22 и 49° С. Диэлектрические свойства частично дейтерированного триглицинсульфата исследовали Шаппель и Таурел [9] [1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 795 (1960).
2. Burgess R. E., Canad. Journ. Phys., **36**, 1569 (1958).
3. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **113**, 159 (1959).
4. Chynoweth A. G., Abel J. L., Journ. Appl. Phys., **30**, 1073 (1959).
5. Chynoweth A. G., Abel J. L., Journ. Appl. Phys., **30**, 1615 (1959).
6. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **117**, 1235 (1960).
7. Chapelle J., Taurel L., Compt. rend., **249**, 378 (1959).
8. Chynoweth A. G., Feldman W. L., Journ. Phys. Chem. Solids, **15**, 225 (1960).
9. Chapelle J., Taurel L., Compt. rend., **249**, 1332 (1959).
10. Domanski S., Proc. Phys. Soc., **B72**, 306 (1958).
11. Drougard M. E., Landauer R., Young D. R., Phys. Rev., **98**, 1010 (1955).
12. Devonshire A. F., Phil. Mag. Suppl., **3**, 85 (1954).
13. Ehrenfest P., Proc. Acad. Sci. Amsterdam, **36**, 153 (1933).
14. Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М., Кристаллография, 4, 249 (1959).
15. Fatuzzo E., Helv. Phys. Acta, **31**, 309 (1958).
16. Fatuzzo E., Merz W. J., Phys. Rev., **116**, 61 (1959).
17. Fröhlich H., Theory of Dielectrics, London, 1958. (Имеется перевод: Г. Фрелих, Теория диэлектриков, ИЛ, 1960.)
18. Fatuzzo E., Nitsche R., Zs. Electrochem., **63**, 970 (1959).
19. Fatuzzo E., Helv. Phys. Acta, **33**, 501 (1960).
20. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **107**, 1255 (1957).

[1]) Получение и свойства дейтерированного триглицинсульфата подробно рассматриваются в [67]. (См. также [64, 84, 108, 75]).— *Прим. ред.*

21. Hooton J. A., Merz W. J., Phys. Rev., **98**, 409 (1955).
22. Husimi K., Kataoka K., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 105 (1959).
23. Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **115**, 323 (1959).
24. Halm T., Buerger M. J., Zs. Krist., **108**, 419 (1957).
25. Jona F., Shirane G., Phys. Rev., **117**, 139 (1960).
26. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Александров К. С., Кристаллография, 4, 69 (1959).
27. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Юрин В. А. Кристаллография, 4, 125 (1959).
28. Krishnan R. S., Balasubramian K., Proc. Ind. Acad. Sci., A48, 138 (1958).
29. Lurio A., Stern E., Journ. Appl. Phys., **31**, 1125 (1960).
30. Matthias B. T., Miller C. E., Remeika J. P., Phys. Rev., **104**, 849 (1956).
31. Merz W. J., Phys. Rev., **95**, 690 (1954).
32. Marsh R. E., Acta Cryst., **11**, 654 (1958).
33. Miller R. C., Heidenreich R. D., Journ. Appl. Phys., **29**, 957 (1958).
34. Nitsche R., Helv. Phys. Acta, **31**, 306 (1958).
35. Nishioka A., Takeuchi M., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 971 (1959).
36. Nakamura E., Furuichi J., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 2101 (1960).
37. Pepinsky R., Okaya Y., Jona F., Bull. Am. Phys. Soc., **2**, No. 4, 220 (1957).
38. Pearson G. L., Feldman W. L., Jorun. Phys. Chem. Solids, **9**, 28 (1959).
39. Pulvari C. F., Kuebler W., Journ. Appl. Phys., **29**, 1742 (1958).
40. Шувалов Л. А., Александров К. С., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, 130 (1959).
41. Savage A., Miller R. C., Journ. Appl. Phys., **30**, 1646 (1959).
42. Shibuya I., Mitsui T., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 479 (1961).
43. Triebwasser S., IBM Journ. Res. Developm., **2**, 212 (1958).
44. Taurel L., Pourel E., Thomassin F., Compt. rend., **246**, 70 (1958).
45. Toyoda H., Waku S., Shibata H., Tanaka Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 109 (1959).
46. Toyoda H., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 376 (1959).
47. Taurel L., Delain C., Guérin C., Compt. rend., **246**, 3042 (1958).
48. Toyoda H., Waku S., Hirabayashi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1003 (1959).
49. Toyoda H., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1539 (1960).
50. Wieder H. H., U. S. Naval Ordnance Lab., Corona, Calif., Tech. Memo No. 42-6, September (1957).
51. Wood E. A., Holden A. N., Acta Cryst., **10**, 145 (1957).
52. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **30**, 1010 (1959).
53. Zeniti Kiyasu, Husimi K., Kataoka K., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 661 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

54. Андронова И. А., Изв. высш. уч. завед., Радиофизика, 4, 90 (1961); Изв. АН СССР, серия физич., 28, 722 (1964).
55. Булаевский Л. Н., Физика твердого тела, 5, 3183 (1963).
56. Брандт А. А., Шевченко В. Я., Кристаллография, 9, 292 (1964).
57. Гуревич В. М., Желудев И. С., Кристаллография, 6, 135 (1961)
58. Гуревич В. М., Желудев И. С., Кристаллография, 6, 778 (1961)
59. Гуревич В. М., Желудев И. С., Рез И. С., Кристаллография, 5, 802 (1960).
60. Гуревич В. М., Желудев И. С., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1342 (1960).
61. Желудев И. С., Гладкий В. В., Русаков Л. З., Рез И. С., Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1465 (1958).
62. Желудев И. С., Тихомирова Н. А., Фридкин В. М., Кристаллография, 7, 795 (1962).
63. Колдобская М. Ф., Гаврилова И. В., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 278.
64. Константинова В. П., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1324 (1960).
65. Константинова В. П., Кристаллография, 7, 748 (1962).
66. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Александров К. С., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 351.
67. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Шувалов Л. А., Юрин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1203 (1960).
68. Леонидова Г. Г., Поландов И. Н., Голентовская И. Г., Физика твердого тела, 4, 3337 (1962).
69. Лифшиц И. М., ЖЭТФ, 42, 1354 (1962).
70. Мелешина В. А., Кристаллография, 9, 381 (1964).
71. Мелешина В. А., Рез И. С., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 735 (1964).
72. Минаева К. А., Кристаллография, 7, 425 (1962).
73. Петров В. М., Кристаллография, 6, 632 (1961).
74. Сильвестрова И. М., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1337 (1960).
75. Сильвестрова И. М., Кристаллография, 6, 582 (1961).
76. Сильвестрова И. М., Романюк Н. А., Кристаллография, 5, 147 (1960).
77. Сильвестрова И. М., Юрин В. А., Физика твердого тела, 4, 2319 (1962).
78. Сирота Н. Н., Варикаш В. М., Овсейчук Э. М., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 666 (1964).
79. Сонин А. С., Гладкий В. В., Кристаллография, 5, 145 (1960).
80. Тамбовцев Д. А., Кристаллография, 9, 511 (1964).
81. Фотченков А. А., Зайцева М. П., Кристаллография, 7, 934 (1962).
82. Фотченков А. А., Зайцева М. П., Жеребцова Л. И., Кристаллография, 8, 724 (1963).
83. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, 282 (1960).
84. Шувалов Л. А., Кристаллография, 5, 409 (1960).

85. Шувалов Л. А., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1416 (1960).
86. Шувалов Л. А., Иванов Н. Р., Кристаллография, **9**, 363 (1964).
87. Шувалов Л. А., Лихачева Ю. С., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1216 (1960).
88. Шувалов Л. А., Плужников К. А., Кристаллография, **6**, 692 (1961).
89. Шувалов Л. А., Широков А. М., ДАН СССР, **154**, 1075 (1964).
90. Юрин В. А., Баберкин А. С., Корниенко Э. Н., Гаврилова И. В., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1334 (1960).
91. Юрин В. А., Желудев И. С., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 726 (1964).
92. Юрин В. А., Сильвестрова И. М., Желудев И. С., Кристаллография, **7**, 394 (1962).
93. Balatto A. D., Acta Cryst., **14**, 78 (1961).
94. Balasubramian K., Krishnan R. S., Proc. Ind. Acad. Sci., **A58**, 209 (1963).
95. Bass M., Franken P. A., Hill A. E., Peters C. W., Weinreich G., Phys. Rev. Lett., **8**, 18 (1962).
96. Blinč R., Zupančič I., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1379 (1963).
97. Boyne H. S., Martin W. C., Journ. Opt. Soc. Amer., **52**, 880 (1962).
98. Blinč R., Detoni S., Levstek I., Pintar M., Poboraj S., Schara M., Journ. Phys. Chem. Solids, **20**, 187 (1961).
99. Blinč R., Detoni S., Pintar M., Phys. Rev., **124**, 1036 (1961).
100. Brophy J. J., Webb S. L., Phys. Rev., **128**, 584 (1962).
101. Fattuzzo E., Journ. Appl. Phys., **32**, 1571 (1961).
102. Fattuzzo E., Phys. Rev., **127**, 1999 (1962).
103. Fattuzzo E., Journ. Appl. Phys., **33**, 2588 (1962).
104. Ganesan S., Acta Cryst., **15**, 81 (1962).
105. Glanc A., Dvořak V., Janovec V., Rechziegel E., Janoušek V., Phys. Lett., **7**, 106 (1963).
106. Gilletta F., Compt. rend., **250**, 3162 (1960); **253**, 1556 (1961).
107. Gonzalo J. A., Lopez-Alonso J. R., Journ. Phys. Chem. Solids, **25**, 303 (1964).
108. Hill R. M., Ichiki S. K., Phys. Rev., **128**, 1140 (1962).
109. Hill R. M., Ichiki S. K., Phys. Rev., **132**, 1603 (1963).
110. Hilczer B., Bull. Acad. Polon. Sci., **9**, 229 (1961).
111. Hilczer B., Jaskulski J., Bull. Acad. Polon. Sci., **11**, 715 (1963).
112. Hoshino R., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 119 (1962).
113. Ikeda T., Tanaka Y., Toyoda H., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2593 (1961).
114. Ikeda T., Tanaka Y., Toyoda H., Japan Journ. Appl. Phys., **1**, 13 (1962).
115. Ikeda T., Tanaka Y., Toyoda H., Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 199 (1963).
116. Misařova A., Janoušek V., Chech. Journ. Phys., **10**, 687 (1960).
117. Nakamura E., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 961 (1962).
118. Nakamura T., Nakamura H., Japan Journ. Appl. Phys., **1**, 253 (1962).

119. O'Brien E. J., Litovitz T. A., Journ. Appl. Phys., **35**, 180 (1964).
120. Rewaj T., Phys. Stat. Sol., **6**, 163 (1964).
121. Savage A., Miller R. C., Appl. Optics, **1**, 661 (1962).
122. Schibuya I., Hoshino S., Japan. Journ. Appl. Phys., **1**, 240 (1962).
123. Schmidt G., Pfannschmidt P., Phys. Stat. Sol., **3**, 2215 (1963).
124. Smith A. W., Appl. Optics, **3**, 147 (1964).
125. Stankowska J., Stankowski J., Acta Phys. Polon., **19**, 217 (1960).
126. Stankowski J., Stankowska J., Proc. Phys. Soc., **A75**, 455 (1960).
127. Suchan H. L., Drickamer H. G., Journ. Chem. Phys., **31**, 850 (1959).
128. Taurel L., Lauginie P., Compt. rend., **253**, 2511 (1961).
129. Taurel L., Eimer M., Compt. rend., **256**, 642 (1963).
130. Toyoda H., Tanaka Y., Shiokawa W., Rev. Electr. Commun. Lab., **9**, 485 (1961).
131. White D. J., Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **34**, 2487 (1963).
132. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **35**, 1224 (1964).
133. Wieder H. H., Parkerson C. R., Journ. Phys. Chem. Solids, **25**, 241 (1964).

Глава III

ДИГИДРОФОСФАТ КАЛИЯ И ИЗОМОРФНЫЕ ЕМУ КРИСТАЛЛЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Дигидрофосфат калия KH_2PO_4, который часто сокращенно обозначается как KDP, при комнатной температуре кристаллизуется в тетрагональной системе. Тетрагональная фаза принадлежит к нецентросимметричной точечной группе $\bar{4}2m$ и, следовательно, обладает пьезоэлектрическими свойствами. При 123° K кристалл испытывает фазовый переход в сегнетоэлектрическую фазу, имеющую ромбическую симметрию и относящуюся к точечной группе *mm*. Полярная ось при этом направлена вдоль оси *c* тетрагональной фазы. Сегнетоэлектрическую активность KDP впервые обнаружили Буш и Шеррер [1] в 1935 г., после чего было опубликовано очень большое число работ, посвященных исследованию свойств этого кристалла.

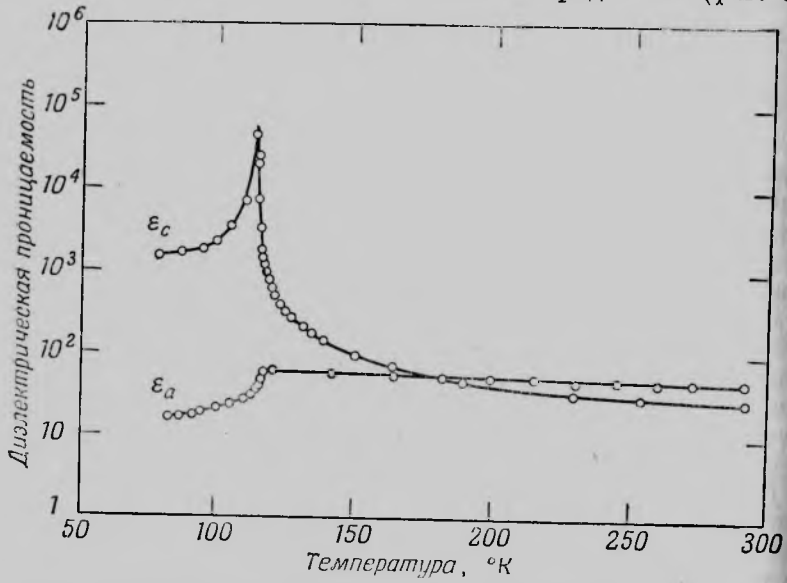
Кристаллы целого ряда изоморфных KDP соединений, полученных замещением калия на рубидий или цезий и фосфора на мышьяк, также становятся сегнетоэлектриками при низких температурах. Эти кристаллы рассматриваются в § 6 настоящей главы. Кристаллы дигидрофосфата аммония (сокращенно ADP), в которых калий замещен на аммоний, претерпевают при —125° C переход в антиполярную фазу, причем антиполярное направление совпадает с одной из осей *a* тетрагональной фазы, существующей при комнатных температурах.

Большие бесцветные монокристаллы KDP могут быть легко выращены из водных растворов, причем применяется главным образом метод медленного испарения насыщенного раствора при постоянной температуре. Уокер [65] детально изучил условия выращивания очень больших прозрачных кристаллов дигидрофосфата аммония. Его результаты могут быть частично использованы при получении кристаллов дигидрофосфата калия [1]). Кристаллы KDP обладают призматическим габитусом, вытянуты вдоль направления [001] и имеют относительно развитые грани {100} и {101}.

[1]) См. также [70].— *Прим. ред.*

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НЕЛИНЕЙНОСТЬ

При комнатной температуре значения диэлектрической проницаемости, измеренные вдоль осей a (ε_a) и c (ε_c), близки между собой и равны примерно 50[1]). При понижении температуры ε_c возрастает по гиперболическому закону, достигая при температуре перехода T_c очень больших значений — порядка 10^5 (фиг. 3.1).



Ф и г. 3.1. Зависимость диэлектрической проницаемости KH_2PO_4 от температуры (по Бушу [2]).

Ниже температуры перехода ε_c спадает весьма быстро, но без скачка. Этот спад может быть объяснен по аналогии с эффектом диэлектрического насыщения, наблюдающимся выше точки Кюри (см. гл. II, § 3). Эффект состоит в том, что диэлектрическая проницаемость уменьшается, когда кристалл поляризуется внешним постоянным электрическим полем. В сегнетоэлектрической области имеется спонтанная поляризация, и ее возрастание с понижением температуры также вызывает уменьшение ε_c.

Компонента ε_a тоже обнаруживает аномалию при температуре перехода, хотя и значительно более слабо выраженную, чем в случае ε_c. Это указывает на то, что диэлектрический кооперативный эффект влияет и на компоненту ε вдоль тетрагональной оси a.

[1]) При комнатной температуре значения ε_a и ε_c отличаются более чем в 2 раза. На частоте 1 *кгц* $\varepsilon_a=44$, $\varepsilon_c=21$ (см. [35, 106]).—*Прим. ред.*

В интервале 50° выше температуры перехода диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри — Вейсса: $\varepsilon_c \approx C/(T - T_0)$, где $C = 3250$ *град*, а $T_0 = -150°$ С [3]. Таким образом, температура Кюри — Вейсса совпадает с температурой перехода T_c.

Закон Кюри — Вейсса выполняется и в высокочастотных полях вплоть до 10^7 *гц* [3]. При высокочастотных измерениях не обнаружено релаксации диэлектрической проницаемости ε_c (за исключением дисперсии, вызванной пьезоэлектрическим резонансом) вплоть до частот порядка 10^{10} *гц* [35][1]). Измерение диэлектрической проницаемости на очень высоких частотах при достаточно малых амплитудах позволяет судить о диэлектрических свойствах зажатого кристалла. При частотах, лежащих выше области пьезоэлектрической дисперсии, механический резонанс подавляется, и кристалл оказывается зажатым вследствие инерции. Следует, однако, заметить, что ниже температуры Кюри кристалл зажат только частично, поскольку спонтанная поляризация при этом не подавляется. Поэтому наложение высокочастотного поля не изменяет температуры Кюри. Чтобы «зажать» спонтанную поляризацию, необходимо подавить спонтанную деформацию. Практически достигнуть этого невозможно, поскольку, как мы уже выяснили, кристаллы разбиваются на домены, в которых спонтанная деформация сохраняется, в то время как кристалл в целом имеет деформацию, равную нулю. Тем не менее измерения Баумгартнера [3] на частотах 10^7 *гц* приводят к двум существенным результатам:

1. Температура Кюри — Вейсса зажатого кристалла примерно на 4° ниже, чем свободного кристалла. Это указывает на то, что при полном зажатии температура Кюри снизилась бы на такую же величину.

2. Закон Кюри — Вейсса не изменяется при измерении в высокочастотном поле, т. е. константы Кюри зажатого и свободного кристаллов одинаковы; это свидетельствует о том, что разность обратных восприимчивостей зажатого и свободного кристаллов фактически не зависит от температуры. Мы можем выразить эту разность через константы, используемые в основных уравнениях пьезоэлектрического кристалла, рассмотренных в гл. I, § 5. Действительно, из уравнений (1.4а), (1.4б), (1.5а) и (1.5б) получаем

$$\chi^x = \chi^X + ab = \chi^X (1 + ad). \tag{3.1}$$

Поэтому из экспериментальных результатов можно сделать вывод о том, что произведение соответствующих констант ab или $\chi^X ad$ не зависит от температуры.

[1]) См. также [94].— *Прим. ред.*

Баумгартнер [4] провел также весьма тщательные исследования зависимости диэлектрической проницаемости ε_c от напряженности поля и поляризации выше температуры перехода. Это была первая работа такого рода с сегнетоэлектрическими кристаллами, и мы кратко опишем применявшуюся им экспериментальную технику. Зависимость диэлектрической проницаемости от поля исследовалась путем измерения ε при наложении сильного смещающего постоянного электрического поля. Как было уже показано в гл. II, § 5, такая методика позволяет определить адиабатическую диэлектрическую проницаемость механически свободного кристалла как функцию напряженности поля (и, разумеется, температуры). Зависимость диэлектрической проницаемости от поляризации определялась путем измерения (с помощью баллистического гальванометра) зависимости поляризации от напряженности электрического поля; дифференцированием полученных результатов находилась зависимость изотермической диэлектрической проницаемости от поляризации (и температуры). Как уже рассматривалось в гл. II, § 5, сопоставление этих данных позволяет вычислить разность между изотермическим и адиабатическим значениями диэлектрической проницаемости. Эта разность весьма велика вблизи точки перехода, так как KDP обнаруживает значительный электрокалорический эффект: примерно на 1° выше температуры перехода поле напряженностью 10^4 *в/см* вызывает адиабатическое изменение температуры более чем на 1°. Выражая экспериментальные результаты через адиабатическую диэлектрическую восприимчивость, можно написать

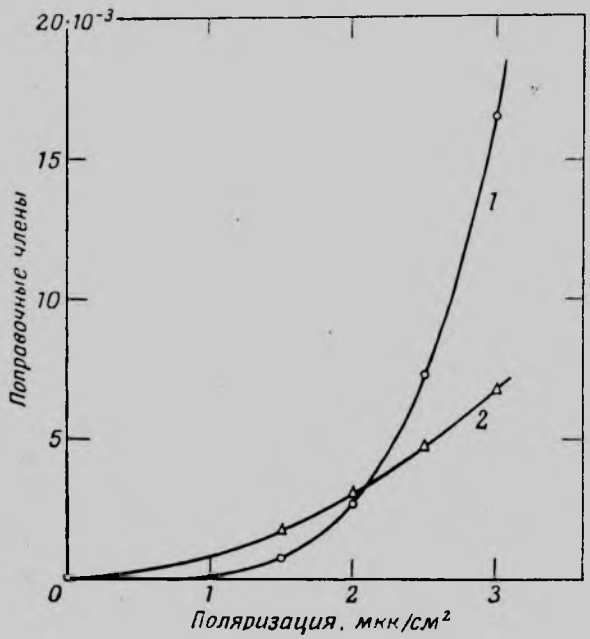
$$\frac{1}{k_S} = \frac{4\pi}{C}(T - T_0) + A''_H(P, O) + \frac{16\pi^2 T}{C^2 c_P} P^2. \qquad (3.2)$$

Совершенно очевидно сходство между этим выражением и выражением (2.9а). Два последних слагаемых в выражении (3.2) представляют собой соответственно поправку, характеризующую диэлектрическое насыщение, и адиабатическую поправку. Первое из этих слагаемых (характеризующее *насыщение*) представляет собой вторую производную по поляризации от членов высшего порядка в разложении свободной энергии в ряд по поляризации. К сожалению, для KDP не известны коэффициенты при высших степенях P в выражении для свободной энергии, но они могут быть рассчитаны из данных Баумгартнера. По-видимому, необходимо учитывать вклад членов шестой степени и более высокого порядка в разложении свободной энергии по степеням P. *Адиабатический* член

$$\frac{16\pi^2}{C^2}\frac{T}{c_P}P^2$$

может быть рассчитан, если известно значение теплоемкости при постоянной поляризации c_P. Из данных Баумгартнера следует, что $c_P = 0{,}977$ *дж/см³·град*.

На фиг. 3.2 изображена зависимость этих двух поправочных членов от поляризации. Из графика видно, что при значениях

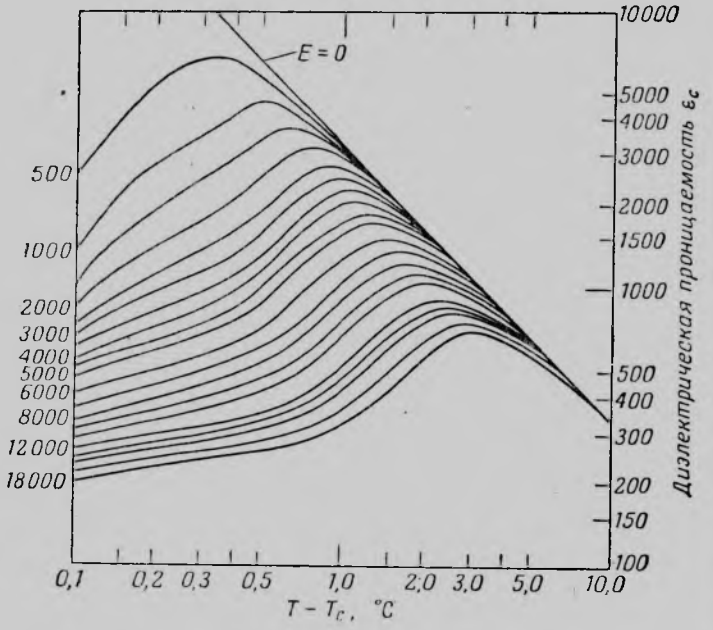


Фиг. 3.2. Поправочные члены для диэлектрической проницаемости кристалла дигидрофосфата калия, рассчитанные Девонширом [19] по измерениям Баумгартнера [4].

1 — поправка на насыщение; *2* — адиабатическая поправка.

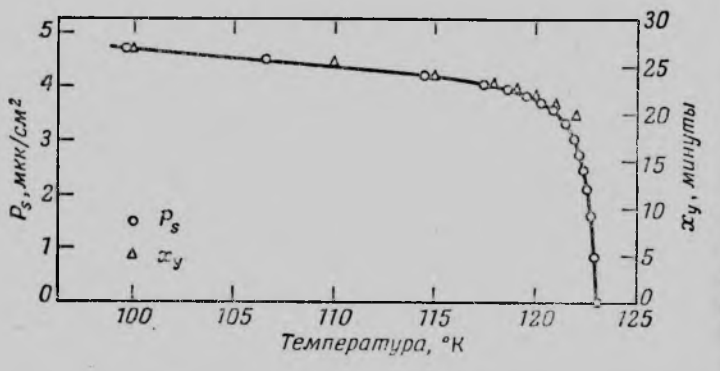
поляризации, меньших $2 \cdot 10^{-6}$ *к/см²*, адиабатический член превосходит поправку, характеризующую диэлектрическое насыщение, тогда как при бо́льших поляризациях ситуация меняется на противоположную.

Зависимость диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля представлена на фиг. 3.3, где в логарифмическом масштабе показана зависимость величины ε_c от приведенной температуры $T - T_c$ для различных значений постоянного поля смещения. Это несколько иное представление подобной же зависимости для триглицинсульфата, изображенной на фиг. 2.8. Нетруд-



Ф и г. 3.3. Зависимость диэлектрической проницаемости ε_c кристалла дигидрофосфата калия от приведенной температуры $T - T_c$ при различных значениях постоянного смещающего поля E (по Баумгартнеру [4]).

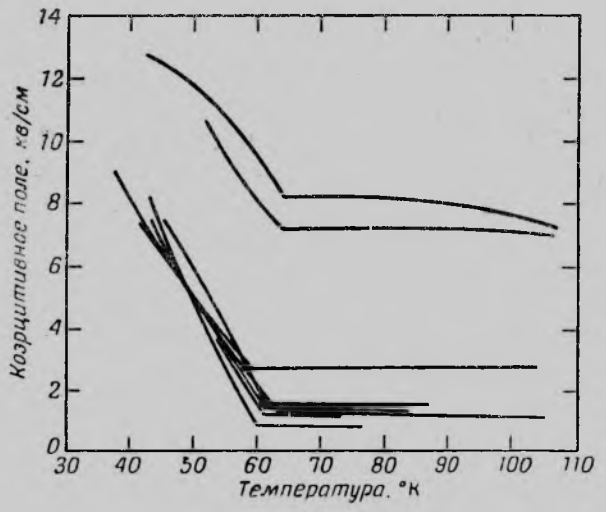
Слева около каждой кривой указаны значения E.



Ф и г. 3.4. Зависимость спонтанной поляризации кристалла дигидрофосфата калия от температуры (по Арксу и Бентлу [63]).

Треугольники соответствуют значениям спонтанного сдвига, отложенным на оси ординат справа (по Керве [20]).

но заметить, что влияние электрического поля сводится к сглаживанию перехода, так что уже нельзя говорить о фазовом переходе в обычном смысле слова [19]. Вместе с тем мы видим, что максимум диэлектрической проницаемости при увеличении смещающего поля сдвигается в сторону более высоких температур.



Ф и г. 3.5. Зависимость коэрцитивного поля E_c различных образцов кристалла дигидрофосфата калия от температуры (по Баркла и Финлейсону [5]).

Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s приведена на фиг. 3.4. При 100° К, т. е. на 23° ниже температуры перехода, $P_s = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Из вида кривой $P_s(T)$ можно сделать два качественных вывода:

1) спонтанная поляризация в точке перехода возникает без скачка, т. е. имеет место переход второго рода;

2) спонтанная поляризация вблизи точки перехода растет весьма быстро по сравнению, например, с ее ростом у кристаллов триглицинсульфата. Качественное сравнение с уравнением (2.2) показывает, что в случае дигидрофосфата калия коэффициент ξ, по-видимому, мал, и коэффициент ζ играет более существенную роль [31].

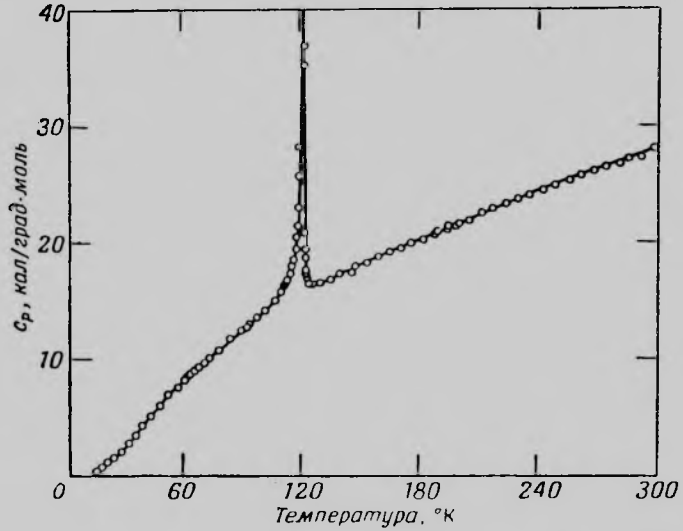
Вблизи 100° К низкочастотное коэрцитивное поле E_c составляет около 2 *кв/см*, причем оно сильно меняется от образца к образцу. Интересно отметить, что вблизи 60° К наблюдается резкий излом на кривой температурной зависимости E_c и при дальнейшем уменьшении температуры величина коэрцитивного

поля быстро возрастает (фиг. 3.5). Возможно, это объясняется затрудненностью движения доменных стенок при низких температурах [1]).

§ 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Теплоемкость дигидрофосфата калия измерялась в ряде работ. Между результатами различных исследователей обнаруживаются значительные расхождения как в форме кривой теплоемкости,



Фиг. 3.6. Зависимость удельной теплоемкости кристалла дигидрофосфата калия от температуры (по Стефенсону и Хоули [51]).

так и в величине суммарной теплоты перехода, определяемой путем соответствующего интегрирования. На фиг. 3.6 представлены данные о температурной зависимости теплоемкости при постоянном давлении. В точке перехода наблюдается характерная аномалия λ-типа. Данные об энергии перехода для KH_2PO_4 и изоморфных ему соединений KD_2PO_4 и KH_2AsO_4 приведены в табл. 3.1.

В связи с характерной λ-формой кривой теплоемкости следует подчеркнуть, что экспериментальные данные для KDP удовлетво-

[1]) См. также [99].— *Прим. ред.*

рительно согласуются [63] с термодинамическим соотношением (2.5):

$$\Delta c_p = \frac{2\pi}{C} T \frac{\partial P^2}{\partial T} .$$

Таблица 3.1

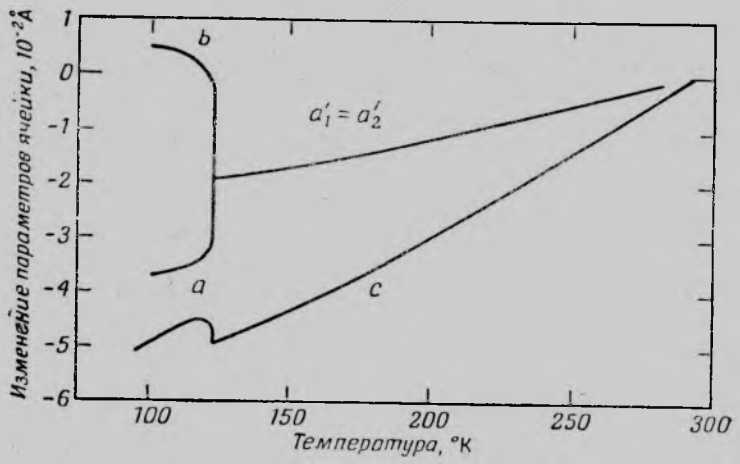
Энергия перехода кристаллов KH_2PO_4, KD_2PO_4 и KH_2AsO_4

Соединение	Температура Кюри, °К	Теплота перехода ΔQ, *кал/моль*	Энтропия перехода ΔS, *кал/моль·град*	Литература
KH_2PO_4	123	57	0,47	[6]
		87	0,74	[51]
		87	0,74	[21]
KD_2PO_4	213	100	0,47	[6]
KH_2AsO_4	97	84	0,87	[6]
		84	0,90	[56]

ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

Керве [20] рентгенографически определил температурную зависимость коэффициентов линейного расширения кристаллов дигидрофосфата калия. Рассчитанное значение коэффициента объемного расширения $(1/V)(dV/dT)$ оказалось равным $8{,}2 \cdot 10^{-5}$. Изменения параметров ячейки с температурой представлены на фиг. 3.7. Прежде чем рассматривать искажения в структуре кристалла, спонтанно возникающие в точке перехода, необходимо уточнить систему координат, к которой мы будем относить все изменения. Из морфологии кристаллов и других кристаллографических данных следует, что целесообразно выбрать такую систему координат, у которой оси a_1 и a_2 перпендикулярны к наиболее развитым граням кристалла. Соответствующая элементарная ячейка имеет квадратное сечение ($a_1 = a_2 = 7{,}453$ Å). На фиг. 3.8, *а* схематически показано это сечение ячейки и ее искажение, возникающее при температуре перехода (ось c перпендикулярна плоскости чертежа). Возникающая спонтанная деформация состоит в небольшом изменении параметра a_1 и в сдвиге $x_{12} = x_6 = x_y$ (при температуре на 20° ниже точки перехода величина сдвига составляет 27′ [20]). На первый взгляд представляется логичным описывать искаженную элементарную ячейку в псевдомоноклинных осях a_1, образующих друг с другом угол $90° + x_y$. Однако истинная симметрия низкотемпературной фазы ромбическая, и элементарная ячейка имеет прямоугольное сечение со сторонами,

направленными приблизительно вдоль a_1' и a_2', соответствующих направлениям [110] исходной ячейки. Для некоторых целей оказывается более удобным с самого начала рассматривать бо́льшую тетрагональную ячейку (с ребрами $a_1' = \sqrt{2}\, a_1$). В этом случае спонтанную деформацию можно представить как небольшое удлинение оси a_1' (которая становится ромбической осью b)



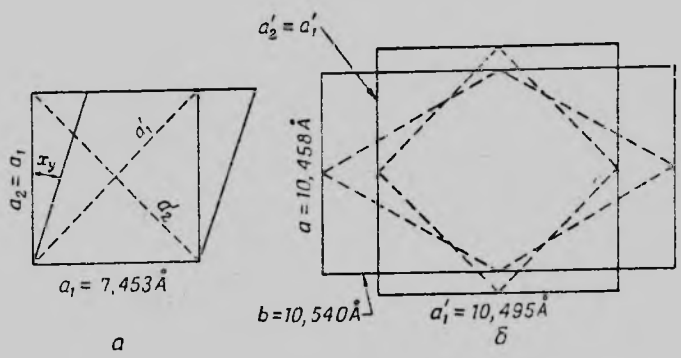
Ф и г. 3.7. Температурная зависимость параметров ячейки кристалла дигидрофосфата калия (по Керве [20]).
По оси ординат отложены отклонения параметров ячейки от их значений при комнатной температуре.

и одновременное сокращение оси a_2' (ромбическая ось a) (см. фиг. 3.8, *б*). На фиг. 3.7 показаны изменения параметров $a_1' = a_2'$, а также параметра c. Переход от моноклинных параметров a_1 и $(90° + x_y)$ к ромбическим a и b осуществляется по следующим формулам:

$$a = 2a_1 \cos \frac{90° + x_y}{2},$$

$$b = 2a_1 \sin \frac{90° + x_y}{2}.$$

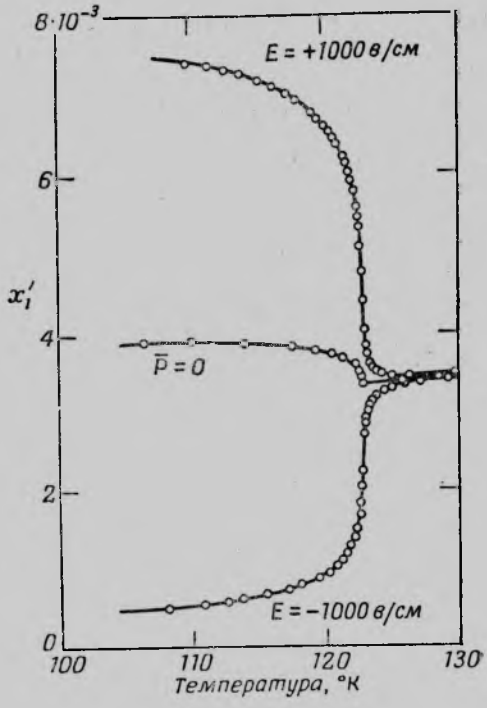
Искажения решетки исследовали также Аркс и Бентл [63] интерференционным методом Физо, позволяющим определить удлинение вдоль a_1' и сокращение вдоль a_2' вблизи температуры перехода. Для перевода кристалла в однодоменное состояние к нему вдоль оси c было приложено постоянное электрическое поле напряженностью 1000 *в/см*. Результаты этих измерений приведены на фиг. 3.9. Среднее значение этих двух кривых также обнаруживает



а б

Ф и г. 3.8. Элементарные ячейки дигидрофосфата калия и их искажение (схематически).

а — искажение решетки ячейки представляет собой небольшое изменение параметра a_1 и сдвиг x_y; *б* — искажение ячейки соответствует удлинению a_1' до *а* и сжатию a_2' до *b*.



Ф и г. 3.9. Удлинение вдоль a_1' и сжатие вдоль a_2' кристалла дигидрофосфата калия (измеренные интерферометрически) в окрестности температуры перехода (по Арксу и Бентлу [63]).

аномалию при 123° К; этот факт свидетельствует о том, что удлинение вдоль a_1' и сокращение вдоль a_2' не равны друг другу по абсолютной величине, как это должно было бы быть в случае чистого сдвига x_y. В кристалле в дополнение к сдвигу x_y возникает искажение, которое имеет примерно на порядок меньшую величину, чем x_y, и пропорционально квадрату спонтанной поляризации (см. § 4). Деформация изолированного (без электродов) кристалла полностью совпадает со средней кривой (кривая $\overline{P} = 0$ на фиг. 3.9). Результаты эксперимента могут быть выражены аналитически следующим образом: удлинение однодоменного кристалла вдоль a_1' равно

$$x_1' = \frac{b}{2} P + \alpha P^2, \tag{3.3}$$

где $b \approx 2{,}0 \cdot 10^6$ *эл. стат. ед*, $\alpha = 3{,}84 \cdot 10^{-12}$ *эл. стат. ед.*, а x_3 — удлинение вдоль оси c (см. фиг. 3.7) — составляет

$$x_3 = \beta P^2, \tag{3.4}$$

где $\beta \approx 2{,}9 \cdot 10^{-12}$ *эл. стат. ед.*

Температурная зависимость спонтанного сдвига x_y была найдена Керве по данным рентгенографических измерений параметров ячейки (см. фиг. 3.7). Как легко видеть из фиг. 3.4, температурный ход x_y в точности повторяет ход спонтанной поляризации. Отсюда следует, что *спонтанная деформация прямо пропорциональна спонтанной поляризации*. Возникает вопрос, является ли коэффициент пропорциональности между этими спонтанными величинами таким же, как между соответствующими величинами при пьезоэлектрическом эффекте выше точки Кюри. Ответ на этот вопрос можно дать лишь после рассмотрения особенностей пьезоэлектрического эффекта в этом кристалле при температурах выше T_c. В следующем параграфе будет показано, что такое постоянство действительно имеет место. Пока же мы лишь отметим, что, по данным Керве, коэффициент пропорциональности между спонтанной деформацией и спонтанной поляризацией (при 110° К) имеет следующее значение:

$$\frac{P_s}{x_y} = 6{,}15 \cdot 10^{-4} \text{ к/см}^2 = 1{,}85 \cdot 10^6 \text{ эл. стат. ед.} \tag{3.5}$$

§ 4. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Коэффициенты, характеризующие пьезоэлектрические и упругие свойства кристаллов, определяются уравнениями, которые уже приводились в гл. I, § 5, а именно уравнениями (1.4а), (1.4б), (1.5а), (1.5б). Как уже указывалось, для сравнения с экспериментом наиболее удобна система уравнений, в которой независимыми

переменными являются тензор напряжений X и напряженность поля E:

$$\begin{aligned} P &= -dX + k^X E, \\ x &= -s^E X + dE. \end{aligned} \tag{3.6}$$

Для кристаллов KDP, которые при комнатной температуре принадлежат к точечной группе $\bar{4}2m$, матрица пьезоэлектрических модулей d_{ik} в системе координат a_1, a_2, c (см. фиг. 3.8) имеет следующий вид [18]:

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix},$$

т. е. имеется всего два отличных от нуля независимых пьезоэлектрических модуля d_{14} и d_{36}.

Отличными от нуля компонентами диэлектрической восприимчивости являются, разумеется, $k_{11}^X = k_1^X = k_a^X$ и $k_{33}^X = k_3^X = k_c^X$.

Матрица упругих податливостей (индекс E мы здесь опускаем) имеет вид

$$\begin{matrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{13} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{matrix},$$

т. е. содержит лишь шесть отличных от нуля независимых коэффициентов.

Рассматриваемые ниже экспериментальные данные показывают, что некоторые пьезоэлектрические модули d_{ik} и упругие податливости s_{ik}^E обнаруживают аномалии в окрестности точки Кюри. Это согласуется с соотношениями (1.6).

Можно, однако, заранее поставить вопрос: какие из коэффициентов d_{ik} и s_{ik}^E должны вести себя аномально при приближении к температуре перехода? Легко понять, что подобные аномалии могут иметь место для тех пьезоэлектрических и упругих коэффициентов, которые связаны с поляризацией вдоль сегнетоэлектрической оси. В случае кристаллов KDP это следующие коэффициенты: пьезоэлектрический модуль d_{36}, связывающий напряжение сдвига $X_y = X_6$ с поляризацией $P_c = P_3$, и упругая податливость s_{66}^E, связывающая сдвиговое напряжение X_6

с деформацией сдвига $x_y = x_6$. В этом случае соотношения (3.6) можно записать в виде

$$P_3 = -d_{36}X_6 + k_3^X E_3,$$
$$x_6 = -s_{66}^E X_6 + d_{36}E_3. \tag{3.7}$$

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Первое из соотношений (3.7) при $E_3 = 0$ дает $P_3 = d_{36}X_6$; следовательно, мы можем определить модуль d_{36}, приложив к кристаллу заданное механическое напряжение X_y и измерив пьезоэлектрическую поляризацию P_3 на гранях кристалла, перпендикулярных оси c. Такие измерения были проделаны Бентлом и Кефлишем [7].

Рассматривая теперь второе из соотношений (3.7), мы видим, что $x_6 = d_{36}E_3$, если $X_6 = 0$. Следовательно, если поместить в поле E_3 механически свободный кристалл и измерить пьезоэлектрическую деформацию x_y, то можно еще одним способом определить d_{36}, уже при обратном пьезоэлектрическом эффекте. Эти измерения провели Аркс и Бентл [63], применив интерферометрический метод.

Результаты обеих серий измерений — для прямого и обратного пьезоэлектрических эффектов — находятся в превосходном согласии друг с другом, как этого и требует термодинамика. По ним была определена температурная зависимость модуля d_{36}, представленная на фиг. 3.10. Из этих данных следует, что d_{36} удовлетворяет закону Кюри — Вейсса следующего вида:

$$d_{36} = d_{36}^0 + \frac{B}{T - T_0}, \tag{3.8}$$

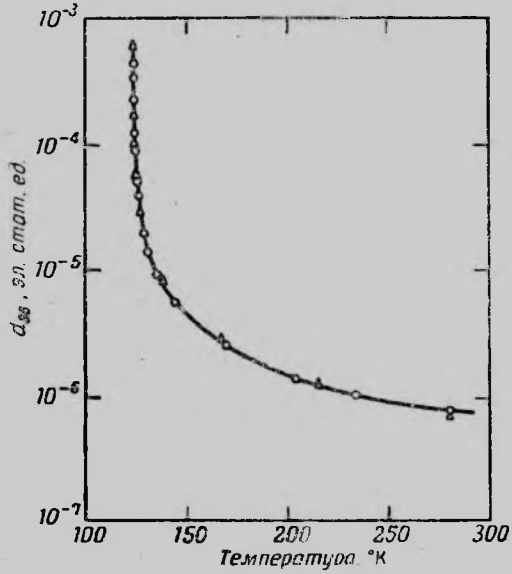
где $B = 1{,}26 \cdot 10^{-4}$ *эл. стат. ед.*, $d_{36}^0 \approx -8 \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.* и $T_0 = T_c$. Вблизи точки Кюри можно, разумеется, пренебречь не зависящим от температуры членом d_{36}^0. При температуре перехода пьезоэлектрический модуль d_{36}, как это видно из кривой фиг. 3.10, обнаруживает заметную аномалию.

Из этих данных вытекает ряд важных следствий. Из соотношений (3.7) видно, что для механически свободного кристалла ($X = 0$) поляризация P_3 и деформация x_y связаны следующим образом:

$$P_3 = \frac{k_c^X}{d_{36}} x_6. \tag{3.9}$$

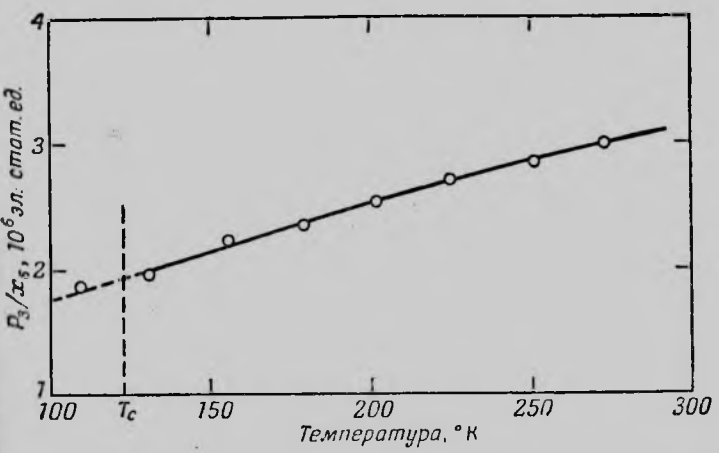
Поскольку диэлектрическая восприимчивость также следует закону Кюри — Вейсса

$$k_c^X \approx \frac{C}{4\pi (T - T_0)},$$



Фиг. 3.10. Температурная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{36} кристалла дигидрофосфата калия (по Бентлу и Кефлишу [7] и Арксу и Бентлу [63]).

Треугольники соответствуют значениям, полученным при измерении прямого эффекта, а кружки — при измерении обратного эффекта.



Фиг. 3.11. Температурная зависимость отношения поляризации $P_3 = P_c$ к сдвиговой деформации $x_6 = x_y$ для механически свободного кристалла дигидрофосфата калия (по Керве [20]).

Экспериментальные точки для температур выше точки Кюри T_c рассчитаны из отношения k_3^X/d_{36} (k_3^X — диэлектрическая восприимчивость вдоль оси с свободного кристалла и d_{36}—пьезоэлектрический модуль). Точка для температуры ниже точки Кюри определена из отношения *спонтанной* поляризации к *спонтанной* деформации, измеренной рентгенографически.

то получим отношение

$$\frac{k_c^X}{d_{36}} \approx \frac{C}{4\pi B} = 2{,}05 \cdot 10^6.$$

Это значение имеет тот же порядок величины, что и у обычных пьезоэлектрических кристаллов, например у кварца. Кроме того, оно очень близко к значению, полученному Керве [20] для отношения *спонтанной* поляризации P_s к *спонтанной* деформации x_y ниже температуры перехода [см. (3.5)]. Отношение k_c^X/d_{36} очень слабо зависит от температуры, как показано на фиг. 3.11, из которой видно также, что значение, полученное Керве, совершенно точно попадает на линию, экстраполирующую экспериментальную кривую в область температур ниже точки перехода. Таким образом, мы можем сделать вывод о том, что пропорциональность между поляризацией и деформацией — это важнейшее свойство всех пьезоэлектрических кристаллов — не нарушается при возникновении сегнетоэлектричества. *Пьезоэлектрические аномалии — лишь следствие диэлектрических аномалий.*

В соответствии с этим выводом в непосредственной близости к точке перехода (со стороны бóльших температур) были обнаружены нелинейность пьезоэлектрического модуля и эффект насыщения [63], совершенно аналогичные нелинейности и насыщению диэлектрической проницаемости [4] (см. § 3). Вместе с тем в сегнетоэлектрической области зависимость между пьезоэлектрической поляризацией и механическим напряжением уже не однозначна. Если приложить механическое напряжение, достаточное для смещения доменных границ, то можно получить кривую *пьезоэлектрического гистерезиса* [63]. Поэтому непосредственно измерить d_{36} ниже точки перехода можно лишь для однодоменного кристалла. Если измерения проводятся путем определения деформации, вызванной внешним электрическим полем E_3, то необходимо учитывать влияние так называемого *квадратичного пьезоэлектрического эффекта*. Этот эффект возникает потому, что при переходе кристалла в полярную фазу его симметрия понижается и появляются добавочные пьезоэлектрические модули. Поскольку этот эффект присущ всем сегнетоэлектрическим кристаллам в их полярных фазах, мы его рассмотрим в дальнейшем несколько подробнее.

На практике измерение пьезоэлектрической деформации x_y проводят косвенным методом, определяя удлинение вдоль направления [110], или, другими словами, удлинение вдоль оси a_1' (см. фиг. 3.8). Обозначая это удлинение через x_1', легко показать, что выше точки Кюри $x_1' = x_y/2$. При этом более удобно анализировать свойства кристалла в системе координат a_1', c, чем в системе a_1, c. В этой новой системе матрица пьезоэлектрических

модулей записывается в виде

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d'_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -d'_{15} & 0 & 0 \\ d'_{31} & -d'_{31} & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}.$$

Ясно, что в окрестности точки перехода будет вести себя аномально модуль d'_{31}. При этом справедливы следующие соотношения:

$$d'_{31} = \frac{d_{36}}{2} \quad \text{и} \quad x'_1 + x'_2 = 2x'_1 = x_6.$$

Ниже точки перехода кристалл становится ромбическим и относится уже к точечной группе mm, а соответствующая матрица пьезоэлектрических модулей приобретает вид

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d''_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d''_{25} & 0 & 0 \\ d''_{31} & d''_{32} & d''_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}.$$

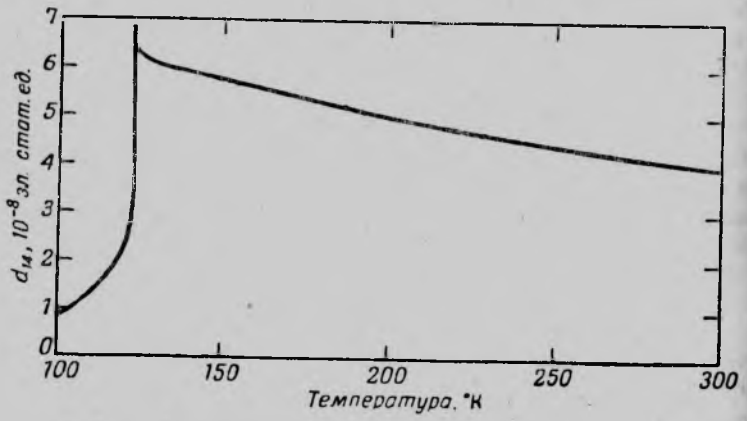
Теперь уже $d''_{31} \neq d''_{32}$, $x''_1 \neq x''_2$ и x''_1 уже больше не равно $x_y/2$. Более того, появляется еще один отличный от нуля пьезоэлектрический модуль d''_{33}; следовательно, давление, приложенное вдоль оси c, тоже будет создавать поляризацию P_3. Эти модули характеризуют обычный (линейный) пьезоэлектрический эффект низкосимметричной фазы, но его называют квадратичным пьезоэлектрическим эффектом высокосимметричной фазы, поскольку эти новые модули пропорциональны величине поляризации. Тогда удлинение x'_1 однодоменного кристалла, выраженное через поляризацию [см. (1.46)], имеет вид

$$x'_1 = \frac{b_{36}}{2} P_3 + aP_3^2.$$

Теперь понятно, что результаты измерения деформации *изолированного* (без электродов) кристалла в сегнетоэлектрической области [см. фиг. 3.9 и соотношение (3.3)] можно объяснить наличием квадратичного пьезоэлектрического эффекта. Изолированный кристалл разбивается на равные объемы положительных и отрицательных доменов, и поэтому может быть обнаружен только квадратичный эффект.

Заканчивая обсуждение пьезоэлектрических свойств кристаллов KDP, следует подчеркнуть, что из очень слабой температурной зависимости отношения k_c^X/d_{36} [см. соотношение (3.9)] следует ряд интересных выводов. Так как, согласно соотношению (1.6), $k^X/d = b$, то пьезоэлектрический коэффициент b_{36} практически не должен зависеть от температуры. Кроме того, поскольку

разность между диэлектрическими восприимчивостями зажатого и свободного кристаллов также не зависит от температуры, то из соотношения (3.1) ($\chi^x - \chi^X = ab$) следует, что соответствующий коэффициент a_{36} также практически не зависит от температуры. Поэтому коэффициенты a и b часто называют «истинными» пьезоэлектрическими константами кристалла, подчеркивая этим



Фиг. 3.12. Температурная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{14} кристалла дигидрофосфата калия (по Эссу [22]).

тот факт, что «истинные» пьезоэлектрические свойства кристалла не имеют особенностей при сегнетоэлектрическом переходе.

Интересно проследить также поведение пьезоэлектрического модуля d_{14}. Этот модуль связывает напряжение сдвига $Y_z = Z_y = X_4$ с поляризацией P_1 (в направлении оси a). Поскольку диэлектрическая проницаемость ε_a обладает небольшой аномалией в точке перехода (см. фиг. 3.1), следует ожидать, что и модуль d_{14} будет вести себя аномально. Как видно из фиг. 3.12, эксперимент подтвердил это предположение.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Возвращаясь вновь к рассмотрению упругих свойств KDP, мы в состоянии теперь предсказать, какие аномалии следует ожидать в поведении упругих констант. Нам известно, что при $E = 0$ относительно малое сдвиговое напряжение X_y вызывает при температурах чуть выше точки Кюри очень большую поляризацию P_3 в направлении оси c (коэффициент d_{36} очень велик). Мы знаем также, что поляризация P_3 пропорциональна деформации сдвига x_y. Таким образом, относительно небольшое сдвиговое

напряжение X_6 в окрестности точки перехода вызывает очень большую деформацию сдвига x_6. Поскольку, согласно (3.7), $x_6 = s_{66}^E X_6$, то отсюда следует, что при постоянном (нулевом) поле упругая податливость должна обнаруживать весьма заметную аномалию, аналогичную аномалиям ε_3 и d_{36}. Таким образом, данная аномалия оказывается прямым следствием аномальных пьезоэлектрических свойств, или в конечном счете аномальных диэлектрических свойств.

Отметим, что условие $E = 0$ очень существенно. Экспериментально выполнение этого условия обеспечивается нанесением на c-грани пластинки KDP электродов и их закорачиванием. Поэтому часто при описании свойств кристалла при $E = 0$ такой кристалл называют *закороченным*. По отношению к сдвиговому напряжению X_6 закороченный кристалл в окрестности точки перехода оказывается очень *мягким*.

Экспериментальная методика определения упругих констант состоит в измерении резонансной частоты пластинок и брусков, колебания которых возбуждаются за счет пьезоэлектрического эффекта. Как легко показать [35], резонансная частота ν_R сдвиговых колебаний пропорциональна $1/l\sqrt{\varrho s_{66}}$, где l — длина, а ϱ — плотность кристаллического бруска.

Если же условие $E = 0$ не выполняется, т. е. в случае *изолированного* кристалла, поляризация P_3, вызванная сдвиговым напряжением X_6, индуцирует электрические заряды на c-гранях кристалла. Эти заряды в свою очередь создают сильное деполяризующее поле $E_3 = -4\pi P_3$, которое сводит поляризацию практически к нулю. Поэтому для *изолированного* кристалла справедливо условие $D = 0$ (D — электрическая индукция). Для сегнетоэлектрических кристаллов, у которых диэлектрическая проницаемость очень велика, условие $D = 0$ практически совпадает с условием $P = 0$. В этом случае в соответствии с соотношением (1.4б) ($x_6 = -s_{66}^P X_6$) мы измеряем упругую податливость при постоянной (нулевой) поляризации. Поскольку поляризация подавлена, то деформация x_6, вызванная напряжением X_6, имеет обычную малую величину, и податливость s_{66}^P не обнаруживает аномалии в точке перехода. *Изолированный* кристалл остается *жестким* при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Другими словами, упругая податливость s_{66}^P представляет собой «истинную» константу в том самом смысле, как об этом говорилось в связи с пьезоэлектрическими коэффициентами a и b.

Экспериментально податливость s_{66}^P может быть измерена при возбуждении колебаний кристалла без электродов в конденсаторе с широким зазором [4]. Обозначим через t_c толщину кристаллической пластинки, а через t_g суммарную ширину зазора между пластинами конденсатора и кристаллом. Если пластины конден-

сатора замкнуты накоротко, мы можем написать

$$t_g E_g + t_c E_c = 0,$$

где E_g и E_c — напряженности поля соответственно в зазоре и в кристалле. Из условия непрерывности электрической индукции на поверхности кристалла вытекает

$$E_g = E_c + 4\pi P.$$

Исключая E_g из двух последних соотношений и подставляя результат в (3.7), получаем

$$x_6 = \left[s_{66}^{E=0} - \frac{4\pi d_{36}^2}{\varepsilon_3 + (t_c/t_g)} \right] X_6.$$

Выражение в скобках следует рассматривать как упругую податливость кристалла в зазоре. Устремив ширину зазора t_g к бесконечности, найдем упругую податливость изолированного кристалла

$$s_{66}^{\text{изол}} = s_{66}^{E=0} - \frac{4\pi d_{36}^2}{\varepsilon_3} = s_{66}^P. \qquad (3.10)$$

Последнее равенство может быть получено непосредственно из соотношений (1.4а) — (1.5б). Следует отметить, что вблизи температуры перехода, где $\varepsilon_3 > 10^3$, уже при зазоре, равном толщине кристалла ($t_g = t_c$), мы практически измеряем s^P, так как вносимая при этом ошибка составляет менее 0,1% [4].

Однако если частота механических колебаний становится очень высокой, то деполяризующее поле поверхностных зарядов (возникающих за счет пьезоэлектрического эффекта) может уменьшаться даже в том случае, когда кристалл электрически изолирован. Другой метод определения упругих констант сегнетоэлектрических кристаллов как раз и состоит в возбуждении в кристалле упругих волн весьма высокой частоты (~ 20 *Мгц*) с помощью внешнего преобразователя. При прохождении ультразвуковых волн через кристалл в нем возникают локальные периодические изменения показателя преломления, т. е. кристалл становится трехмерной дифракционной решеткой, на которой может происходить дифракция монохроматического света. Эта идея лежит в основе метода Шефера — Бергмана [8, 26, 67]. Хотя в этом случае электроды на образец и не наносятся, можно показать, что упругие константы, определенные этим методом, при увеличении частоты ультразвука стремятся к значениям для закороченного кристалла [26].

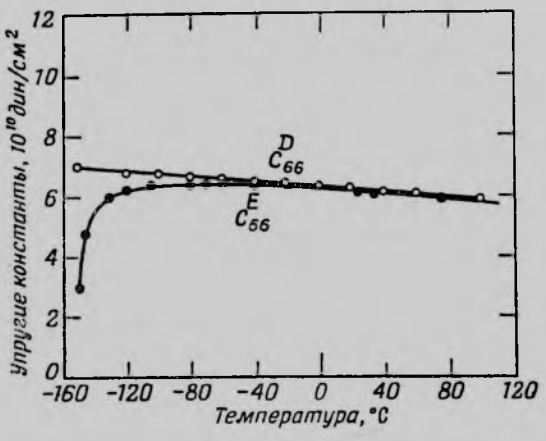
На опыте обнаруживается вполне четкое различие между s_{66}^{E} и s_{66}^{E}. На фиг. 3.13 приведены результаты резонансных исследо-

ваний Мэзона [36], а именно даны значения упругих констант c_{66}^E и c_{66}^D ($\approx c_{66}^P$). Пользуясь соотношениями (1.4а) — (1.5б), легко показать, что $s_{66}^E = 1/c_{66}^E$ и аналогично $s_{66}^P = 1/c_{66}^P$.

Анализ результатов, приведенных на фиг. 3.13, показал, что для величины $s_{66}^E - s_{66}^P$ справедлив закон Кюри — Вейсса

$$s_{66}^E - s_{66}^P = \frac{D}{T - T_0}, \tag{3.11}$$

где $D = 4{,}6 \cdot 10^{-11}$ *см²·град/дин*, а T_0 равна температуре перехода T_c. Этот закон Кюри — Вейсса для упругих констант вытекает и из соотношения (3.10), если принять во внимание выражения закона Кюри — Вейсса для пьезоэлектрических констант



Фиг. 3.13. Температурная зависимость упругих констант c_{66}^E и $c_{66}^D (\approx c_{66}^P)$ кристалла дигидрофосфата калия (по Мэзону [36]).

(3.8) и диэлектрической проницаемости. Постоянная D при этом может быть вычислена по следующей формуле:

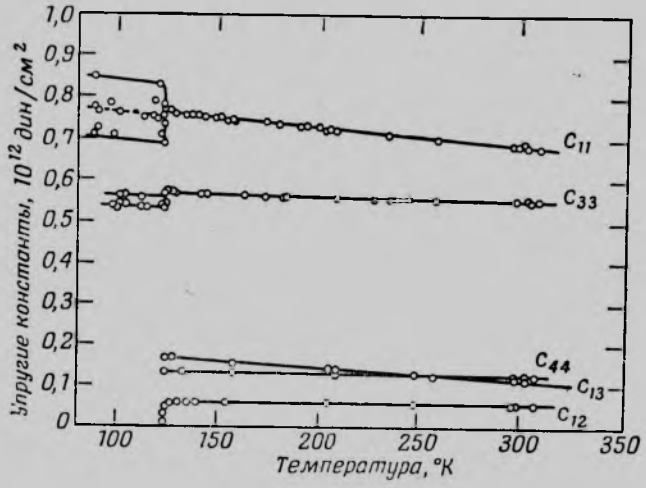
$$D = \frac{4\pi B^2}{C}, \tag{3.11а}$$

которая приводит к значению $D = 6{,}1 \cdot 10^{-11}$ *см²·град/дин*. Эта величина (с учетом невысокой точности экспериментов) удовлетворительно согласуется с непосредственно измеренным значением D.

Следует обратить внимание на то, что при использовании динамического метода определения упругих (и пьезоэлектрических) коэффициентов необходимо различать адиабатические и изотермические условия, как и при измерении диэлектрической проницаемости. Этот вопрос исследовался также Баумгартнером [4].

Отношение изотермических и адиабатических значений пьезоэлектрических или упругих коэффициентов равно отношению изотермических и адиабатических диэлектрических проницаемостей (см. гл. II, § 5).

Те упругие характеристики дигидрофосфата калия, которые не связаны с аномальным сдвигом в плоскости (001), не имеют



Фиг. 3.14. Температурная зависимость упругих констант c_{ik} (за исключением c_{66}) кристалла дигидрофосфата калия (по Цвиккеру [67]).

особенностей. На фиг. 3.14 приведена температурная зависимость постоянных c_{ik} (за исключением c_{66}), измеренная Цвиккером [67] по методу Шефера — Бергмана. Упругие константы c_{ik} определяются соотношениями (1.4а) и (1.5а), а их матрица обратна с матрицей s_{ik}. Неопределенность постоянных c_{11} и c_{33} ниже температуры перехода объясняется понижением симметрии кристалла в сегнетоэлектрической фазе. Небольшая аномалия постоянной c_{12}, видимая на фиг. 3.14, вряд ли отражает истинную картину, поскольку экспериментальные ошибки при измерении этого коэффициента очень велики.

«ИСТИННЫЕ» ПОСТОЯННЫЕ

Какие выводы можно сделать после рассмотрения пьезоэлектрических и упругих свойств KDP? Мы видели, что некоторые из коэффициентов d_{ik} и s^E_{ik} (и c^E_{ik}) ведут себя аномально вблизи температуры перехода (законы Кюри — Вейсса для пьезоэлектри-

ческих и упругих констант) и что эти аномалии представляют собой следствие аномалии диэлектрических свойств (закон Кюри — Вейсса для диэлектрической проницаемости). Мы также выяснили, что как пьезоэлектрические коэффициенты a_{ik} и b_{ik}, так и упругие коэффициенты при постоянной поляризации s^P_{ik} и c^P_{ik} не обнаруживают аномалий при температуре Кюри. Поэтому более логично при теоретическом рассмотрении свойств KDP исходить из системы уравнений (1.4а) и (1.4б), содержащих «истинные» константы кристалла, а именно:

$$\begin{aligned} X_6 &= -c^P_{66}x_6 + a_{36}P_3, \\ E_3 &= -a_{36}x_6 + \frac{1}{k^x_3}P_3 \end{aligned} \tag{3.12}$$

и

$$\begin{aligned} x_6 &= -s^P_{66}X_6 + b_{36}P_3, \\ E_3 &= b_{36}X_6 + \frac{1}{k^X_3}P_3. \end{aligned} \tag{3.13}$$

В последней системе только восприимчивость k^X_3 свободного кристалла обнаруживает аномалию; в первой системе аномалию имеет лишь восприимчивость k^x_3 зажатого кристалла. Для удобства в табл. 3.2 перечислены аномальные и неаномальные коэффициенты, а также приведены соотношения между ними.

Связь между обратными восприимчивостями свободного и зажатого кристаллов определяется соотношением (3.1). Действительно, поскольку $a = d/k^X s^P$ и $b = as^P$, мы можем написать

$$\frac{1}{k^x_3} = \frac{1}{k^X_3} + \frac{(d_{36})^2}{(k^X_3)^2 s^P_{66}}.$$

Таким образом, если мы считаем, что для восприимчивости свободного кристалла справедлив закон Кюри — Вейсса, а именно $k^X_3 = (C/4\pi)/(T - T_0)$, то после ряда преобразований приходим к закону Кюри — Вейсса для зажатого кристалла [13]:

$$k^x_3 = \frac{C/4\pi}{T - [T_0 - \{(d_{36})^2\, C/4\pi\, (k^X_3)^2\, s^P_{66}\}]}. \tag{3.14}$$

Следовательно, для зажатого кристалла константа Кюри остается прежней, а точка перехода смещается в сторону низких температур на величину

$$\frac{d^2_{36}C}{4\pi\,(k^X_3)^2\, s^P_{66}}.$$

Эта величина не зависит от температуры и после подстановки соответствующих значений оказывается равной примерно 4°, что

Таблица 3.2.

Аномальные и неаномальные («истинные») коэффициенты сегнетоэлектрических кристаллов, являющихся пьезоэлектриками в неполярной фазе

Уравнения пьезоэлектрического эффекта и упругости

$P=-dX+k^X E$	$E=bX+\chi^X P$
$x=-s^E X+dE$	$x=-s^P X+bP$
$P=ex+k^x E$	$E=-ax+\chi^x P$
$X=-c^E x+eE$	$X=-c^P x+aP$

Аномальные коэффициенты				Неаномальные коэффициенты
	общий символ	KH_2PO_4	сегнетова соль	
Диэлектрические	k^X, k^x	k_3^X, k_3^x	k_1^X, k_1^x	
Пьезоэлектрические	d, e	d_{36}, e_{36}	d_{14}, e_{14}	b, a
Упругие	c^E, s^E	c_{66}^E, s_{66}^E	c_{44}^E, s_{44}^E	c^P, s^P

Соотношения между коэффициентами

$\chi^X=\frac{1}{k^X}$, $\chi^x=\frac{1}{k^x}$	
$d=es^E$	$b=as^P$
$c^E=\frac{1}{s^E}$	$c^P=\frac{1}{s^P}$
$k^X-k^x=ed$	$\chi^x-\chi^X=ab$
	$\frac{d}{k^X}=b$
	$\frac{e}{k^x}=a$
	$s^E-bd=s^P$

согласуется с данными эксперимента (см. § 2). Таким образом, влияние зажатия сводится к уменьшению области сегнетоэлектрического состояния.

Сегнетоэлектрический переход свободного кристалла происходит, когда величина $\chi_3^X = 1/k_3^X$ становится равной нулю, т. е. когда обратная восприимчивость зажатого кристалла [см. (3.1)] становится равной

$$\chi_3^x = \frac{1}{k_3^x} = a_{36}b_{36} = \frac{(d_{36})^2}{(k_3^X)^2 s_{66}^P},$$

что соответствует диэлектрической проницаемости, равной примерно 700 [31].

В заключение следует подчеркнуть, что поскольку аномалии пьезоэлектрических и упругих свойств KDP оказываются следствием аномалии диэлектрических свойств зажатого кристалла, то первоочередная задача теории сегнетоэлектрического эффекта KDP состоит в объяснении именно этой последней аномалии.

§ 5. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Кристаллы дигидрофосфата калия оптически отрицательные, одноосные. Показатели преломления (при 15° С) для D-линии натрия имеют следующие значения:

$$n_1 = n_2 = n_a = 1{,}5095 \quad \text{и} \quad n_3 = n_c = 1{,}4684.$$

Двулучепреломление ($n_3 - n_1 = 0{,}0411$) больше, чем у кварца (0,0091), но меньше, чем у кальцита (0,1721). Двойное лучепреломление увеличивается при понижении температуры и обнаруживает аномалию в окрестности точки перехода (см. фиг. 3.16) [68] [1]). Причиной этой аномалии является так называемый спонтанный эффект Керра, возникающий в результате пьезооптического и электрооптического эффектов, вызванных спонтанными деформацией и поляризацией. Эти эффекты обычно имеют чрезвычайно малую величину, но в сегнетоэлектрических кристаллах они достаточно велики и уже могут быть обнаружены. Поэтому мы вкратце рассмотрим особенности этих эффектов главным образом применительно к дигидрофосфату калия. Теория пьезооптического и электрооптического эффектов была предложена Поккельсом [44] и кратко изложена в книге Кэди [18] [2]).

Как известно, оптические свойства кристалла характеризуются эллипсоидом показателей преломления (индикатрисой), опре-

[1]) О показателях преломления и их дисперсии см. [87, 110]. Нелинейные оптические свойства KDP изучались в [100, 86, 96, 81, 84, 79, 92, 98, 104, 105, 109] (теорию см. в [95, 108]).— *Прим. ред.*

[2]) См. также [68, 67, 78].— *Прим. ред.*

деляемым уравнением

$$\frac{x^2}{n_1^2}+\frac{y^2}{n_2^2}+\frac{z^2}{n_3^2}=1, \tag{3.15}$$

где n_1, n_2, n_3 — главные показатели преломления. Оптические свойства любого вещества изменяются под действием внешних механических напряжений. Этот эффект носит название *фотоупругости*, в случае же кристаллов — а он имеет место для *всех* кристаллов — его обычно называют *упругооптическим*, или *пьезооптическим*, *эффектом*. Кроме того, в кристаллах, относящихся к нецентросимметричным точечным группам, оптические свойства, а именно показатели преломления, зависят также и от величины внешнего электрического поля. Это явление носит название *электрооптического эффекта*. Оба эффекта, пьезооптический и электрооптический, заключаются в искажении индикатрисы (3.15) под влиянием соответственно механических и электрических напряжений. Общее выражение для деформированной индикатрисы имеет вид

$$a_{11}x^2+a_{22}y^2+a_{33}z^2+2a_{23}yz+2a_{31}zx+2a_{12}xy=1, \tag{3.16}$$

где коэффициенты a_{ik} [которые не надо смешивать с пьезоэлектрическими константами в (1.4а)] называются *поляризационными константами*. В результате теоретического рассмотрения пьезооптического и электрооптического эффектов, проведенного Покельсом, была получена следующая зависимость поляризационных констант от деформации x_{jl} и поляризации P:

$$a_{ik}-\delta_{ik}\frac{1}{n_i^2}=\sum_1^3 p^P_{ikjl}x_{jl}+\sum_1^3 r^x_{ikj}P_j, \tag{3.17}$$

где δ_{ik} — символ Кронекера, p^P_{ikjl} — пьезооптические коэффициенты при постоянной поляризации и r^x_{ikj} — электрооптические коэффициенты при постоянной деформации. Те три уравнения системы (3.17), для которых символ Кронекера равен 1 (δ_{il}), характеризуют изменение длины главных осей индикатрисы; остальные три уравнения (для которых $\delta_{ik}=0$) отражают поворот индикатрисы вокруг ее осей.

Для сравнения теории с экспериментом удобнее выражать поляризационные константы как функции механических напряжений X и напряженности электрического поля E. Сделаем этот переход в два этапа. Сначала выразим изменение поляризационных констант через деформацию и напряженность поля:

$$a_{ik}-\delta_{ik}\frac{1}{n_i^2}=\sum_1^3 p^E_{ikjl}+\sum_1^3 e^x_{ikj}E_j. \tag{3.18}$$

Первый член в правой части уравнения описывает пьезооптический эффект, второй — электрооптический эффект, имеющий место лишь для кристаллов нецентросимметричных классов. Однако электрооптические коэффициенты e^x_{ikj} невозможно измерить непосредственно, так как вследствие пьезоэлектрического эффекта и электрострикции внешнее электрическое поле E вызывает упругие деформации, а эти деформации в свою очередь изменяют показатели преломления за счет пьезооптического эффекта.

Второй этап состоит в замене деформаций через механические напряжения и напряженность электрического поля. Выражение деформаций через X и E может быть получено из основного выражения для свободной энергии $A(X, E)$ [см. (1.3б)]. Опуская для простоты индексы и знаки суммирования, мы получаем для деформации следующее выражение:

$$x = -sX + dE + ME^2. \tag{3.19}$$

Подставляя (3.19) в (3.18), окончательно имеем

$$a - \delta_{ik}\frac{1}{n^2} = -psX + (e + pd)E + pME^2 = -gX + fE + hE^2. \tag{3.20}$$

В наиболее общем случае (триклинная симметрия) имеется 36 отличных от нуля пьезооптических констант $g = ps$; 18 электрооптических модулей *первого порядка* $f = e + pd$ и 36 электрооптических модулей *второго порядка* $h = pM$. В случае кристаллов KDP мы имеем всего два отличных от нуля электрооптических модуля первого порядка, а именно f_{41} и f_{63}, и семь не равных нулю электрооптических модулей второго порядка: $h_{11}, h_{12}, h_{13}, h_{31}, h_{33}, h_{44}, h_{66}$. Теперь, подставив в (3.16) выражение для поляризационных констант (3.20), можно получить уравнение индикатрисы.

Обычно это уравнение может быть значительно упрощено, что для случая KDP было сделано Цвиккером и Шеррером [68]. Измерения проводились ими на механически свободном кристалле ($X = 0$); пьезоэлектрические эффекты второго порядка имели пренебрежимо малую величину во всем температурном интервале, за исключением непосредственной близости к точке перехода. При этих условиях уравнение индикатрисы записывается в виде

$$\frac{x^2 + y^2}{n_1^2} + \frac{z^2}{n_3^2} + 2f_{41}(yE_1 + xE_2)z + 2f_{63}xyE_3 = 1, \tag{3.21}$$

где переменные x, y, z относятся к главным осям кристалла a_1, a_2, c, выбор которых нами уже рассматривался (см. фиг. 3.8). Уравнение (3.21) позволяет рассмотреть электрооптические эффекты первого порядка в кристаллах KDP.

Наиболее значительные эффекты возникают при наложении электрического поля E_3 вдоль тетрагональной оси c ($E_1 = E_2 = 0$).

В этом случае, как следует из уравнения (3.21), длина первоначальных главных осей индикатрисы, ориентированных вдоль осей a_1, a_2 и c, остается неизменной. Это означает, что при прохождении светового пучка вдоль оси a_1 или a_2 мы не можем наблюдать электрооптический эффект первого порядка. Однако если мы направим свет вдоль тетрагональной оси c, то заметим, что наложение электрического поля вдоль оси c приводит к увеличению параметра a_1' и соответственно сокращению параметра a_2' (см. фиг. 3.8). Поэтому оказывается более удобным переписать уравнение индикатрисы, отнеся его к системе координат a_1', a_2', c, приведенной на фиг. 3.8:

$$\frac{x'^2}{n_1^2}(1+f_{63}E_3n_1^2)+\frac{y'^2}{n_1^2}(1-f_{63}E_3n_1^2)+\frac{z^2}{n_3^2}=1. \qquad (3.22)$$

Из этого уравнения легко выводится величина вызванного электрическим полем двойного лучепреломления в плоскости $a_1'a_2'$:

$$n_{a_1'}-n_{a_2'}\approx n_1^3f_{63}E_3. \qquad (3.23)$$

Поэтому в тех случаях, когда световой луч направлен параллельно электрическому полю, говорят о *продольном* электрооптическом эффекте.

Если же луч света направлен вдоль a_1' или a_2', т. е. перпендикулярно полю (*поперечный* электрооптический эффект), то из уравнения (3.22) получаем

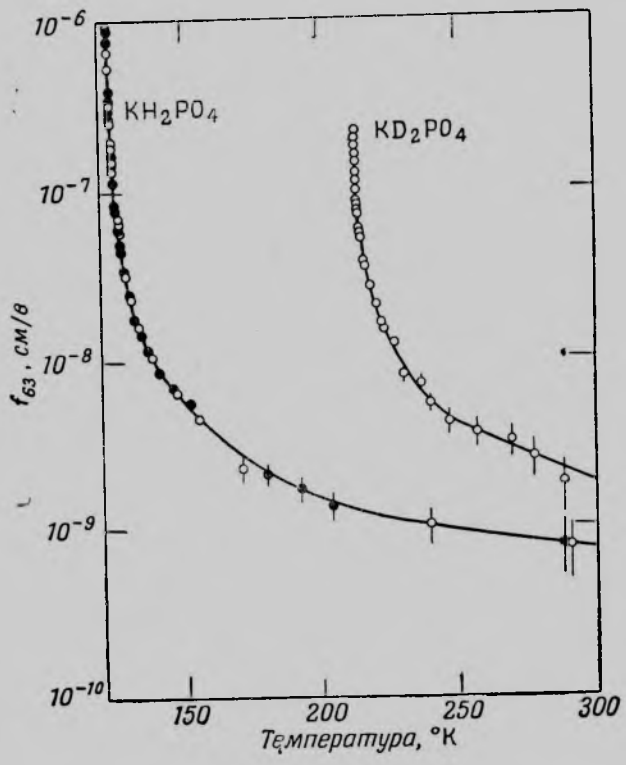
$$\begin{aligned} n_c-n_{a_1'}&\approx(n_3-n_1)+\frac{1}{2}n_1^3f_{63}E_3,\\ n_c-n_{a_2'}&\approx(n_3-n_1)-\frac{1}{2}n_1^3f_{63}E_3. \end{aligned} \qquad (3.24)$$

Мы видим, что линейный поперечный электрооптический эффект накладывается на естественное двойное лучепреломление в кристалле (n_3-n_1) и что этот эффект в два раза меньше продольного эффекта.

Если мы исследуем температурную зависимость обоих (поперечного и продольного) эффектов, то будем иметь две возможности определения электрооптического модуля f_{63}, а именно из соотношений (3.23) и (3.24). Результаты соответствующих экспериментов [68] приведены на фиг. 3.15 [1]). Из этих данных видно, что f_{63} изменяется по закону типа закона Кюри — Вейсса и, следовательно, испытывает аномалию при фазовом переходе. Поэтому отношение f_{63}/ε_3 (где ε_3 — аномальная диэлектрическая проницаемость вдоль оси c) не зависит от температуры. Из этого следует, что если бы мы рассматривали явление, беря за основу поляризацию P, а не напряженность поля E, т. е. исходили бы

[1]) О дисперсии коэффициента f_{63} см. [69].— *Прим. ред.*

из уравнения (3.17), то получили бы уравнения, содержащие неаномальные («истинные») электрооптические коэффициенты. Такие уравнения имели бы, кроме того, бóльшую ценность с точки зрения микроскопической теории, поскольку на световые волны



Ф и г. 3.15. Температурная зависимость электрооптического модуля f_{63} кристалла дигидрофосфата калия (по Цвиккеру и Шерреру [68]).

Светлые кружки соответствуют поперечному эффекту, темные кружки — продольному эффекту.

влияет, конечно, поляризация решетки, а не приложенное внешнее электрическое поле. Другими словами, мы можем написать, что изменение двулучепреломления Δn пропорционально поляризации:

$$\Delta n = \alpha P_3 = \alpha \frac{\varepsilon_3 - 1}{4\pi} E_3,$$

где α — постоянная, которая может быть определена из опыта. Сопоставление выражения для Δn с соотношением (3.23) дает связь

между диэлектрической проницаемостью ε_c и электрооптическим модулем f_{63} и позволяет «вычислять» диэлектрическую проницаемость из электрооптического эффекта. При этом согласие между рассчитанным и измеренным значениями диэлектрической проницаемости оказывается вполне удовлетворительным [68], а небольшие расхождения, по-видимому, вызваны неточностью эксперимента.

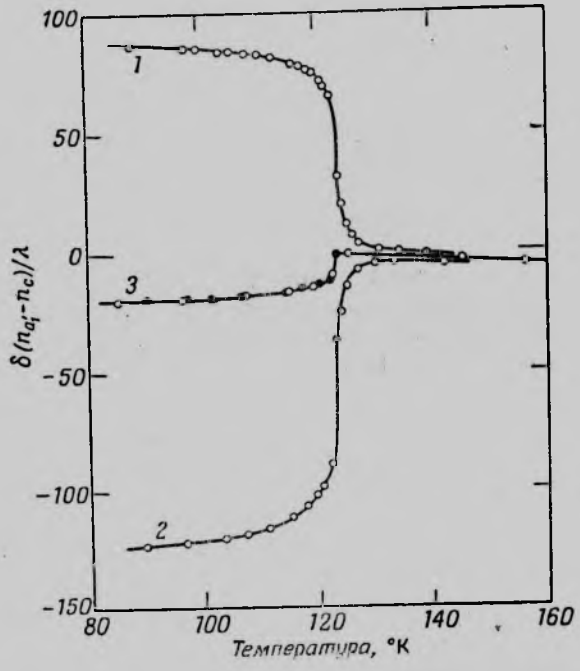
В связи с этим интересно отметить, что для кристаллов KDP отношение f_{63}/ε_3 равняется примерно $1{,}7 \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.*, в то время как для других пьезоэлектрических кристаллов (например, кварца, для которого $f_{41}/\varepsilon_1 = 1{,}6 \cdot 10^{-10}$ *эл. стат. ед.*) это отношение в 100 раз меньше. Примерно так же различаются величины, характеризующие эффект Керра в полярных и нормальных, неполярных, жидкостях. Это может означать, что механизм диэлектрической поляризации кристаллов KDP даже выше точки перехода существенно отличается от подобного механизма для обычных диэлектриков [31].

Вблизи температуры перехода Цвиккер и Шеррер обнаружили значительное нарушение линейности, вытекающей из соотношений (3.23) и (3.24). Эти отклонения вызваны добавочными эффектами, возникающими частично из-за насыщения диэлектрической проницаемости (см. § 2) и частично из-за электрооптического эффекта второго порядка, накладывающегося на только что рассмотренный эффект первого порядка.

Ниже точки перехода возникновение спонтанной поляризации вдоль оси c приводит к появлению спонтанного электрооптического эффекта. Спонтанное изменение двойного лучепреломления в плоскостях $a_1'c$ или $a_2'c$ может быть обнаружено, если кристалл сделать однодоменным путем наложения внешнего электрического поля вдоль оси c. Результаты подобных экспериментов [68] приведены на фиг. 3.16. Здесь существенно то, что изолированный кристалл разбивается на равные объемы положительных и отрицательных доменов, поэтому экспериментальные точки для изолированного кристалла ложатся на кривую, представляющую собой среднее из двух кривых, полученных для однодоменных — положительного и отрицательного — кристаллов. При этом линейный эффект оказывается скомпенсированным и может наблюдаться лишь квадратичный эффект. Понижение симметрии приводит к появлению новых электрооптических модулей, которые пропорциональны поляризации. Следует заметить, что так же объясняется и квадратичный эффект, наблюдающийся в случае спонтанной деформации (см. § 4).

Экспериментальные данные показывают, что отношение линейной части *спонтанного* изменения двойного лучепреломления к *спонтанной* поляризации имеет ту же самую величину, как

и отношение линейной части *индуцированного* изменения двойного лучепреломления к *индуцированной* поляризации выше температуры перехода. Таким образом, электрооптический эффект может



Ф и г. 3.16. Температурная зависимость спонтанного изменения двойного лучепреломления $(n_{a_1'} - n_c)/\lambda$ кристалла дигидрофосфата калия (по Цвиккеру и Шерреру [68]).

1 — однодоменное состояние (смещение + 3000 *в/см*); *2* — однодоменное состояние (смещение —3000 *в/см*); *3* — среднее значение кривых *1* и *2* (темные кружки) и экспериментальные значения, полученные для электрически изолированного кристалла (светлые кружки).

быть использован для измерения спонтанной поляризации. Двойное лучепреломление в сегнетоэлектрической области обнаруживает явление гистерезиса (электрооптический гистерезис). Электрооптические измерения позволяют также определить температурную зависимость коэрцитивного поля, аномалию теплоемкости и т. д.

Поведение электрооптического модуля f_{41} дает соответственно информацию о поляризации вдоль тетрагональной оси *a*. Однако по величине этот модуль существенно меньше f_{63}, и для его нахождения необходимо определить изменения двойного лучепреломле-

ния с точностью, превышающей 10^{-9}. По этой причине Цвиккер и Шеррер не смогли измерить f_{41}.

§ 6. ИЗОМОРФНЫЕ КРИСТАЛЛЫ И ИЗОТОПИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ

Как уже упоминалось в § 1, ряд кристаллов, изоморфных KH_2PO_4, при понижении температуры также претерпевает переход в низкосимметричную фазу. Сегнетоэлектрические свойства низкотемпературных фаз этих кристаллов были (за немногими исключениями) подтверждены прямыми диэлектрическими измерениями. В этих случаях было найдено, что кристаллы ведут себя аналогично кристаллам KDP.

У всех кристаллов этой группы сегнетоэлектриков был замечен очень сильный эффект изотопического замещения (замещения водорода на дейтерий). В табл. 3.3 перечислены все сегнетоэлектрики семейства KDP, исследованные до настоящего времени.

Таблица 3.3

Температура перехода T_c кристаллов, изоморфных KH_2PO_4

Вещество	T_c, °K	Литература	Вещество	T_c, °K	Литература
KH_2PO_4	123	[63]	RbH_2AsO_4	110	[52]
KD_2PO_4	213	[6]	RbD_2AsO_4	178	[52]
KH_2AsO_4	97	[6]	CsH_2PO_4	159	[53]
KD_2AsO_4	162	[52]	CsH_2AsO_4	143	[52]
RbH_2PO_4	147	[16, 37]	CsD_2AsO_4	212	[52]
RbD_2PO_4	218	[37]			

Из этих данных видно, что изотопический эффект состоит в очень сильном изменении температуры перехода: дейтерированные соли испытывают сегнетоэлектрический переход при значительно более высоких температурах, чем соответствующие соединения, содержащие водород. Это указывает на существенную роль водородных связей в механизме возникновения сегнетоэлектричества. Величина температурного смещения точки Кюри изменяется от 90° для KH_2PO_4 до 67° для KH_2AsO_4[1]).

Маттиас и Мерц [41] исследовали кристаллы ряда твердых растворов веществ, перечисленных в табл. 3.3. У KH_2PO_4 темпе-

[1]) Диэлектрические, оптические и электрооптические свойства кристаллов KD_2PO_4 изучались в [103]. При этом было найдено, что T_c составляет $222° \pm 1°$ K, а не 213° K; это, по мнению авторов, объясняется большей степенью дейтерирования. (См. также [97, 90, 91].)— *Прим. ред.*

ратура Кюри увеличивается при частичном замещении K на Tl и, напротив, снижается при частичном замещении K на Rb, Cs и NH_4. Так, например, при содержании 7,1% Tl точка Кюри KH_2PO_4 повышается до 126° K, а при значительно большем (неизвестном) содержании Cs она снижается до 108° K.

Здесь следует еще раз подчеркнуть, что, как было упомянуто в § 1, аммониевые соли этой группы фосфатов и арсенатов переходят в антиполярное состояние, которое в данной монографии не рассматривается[1]). В этих соединениях также наблюдается значительный изотопический сдвиг температур перехода: от — 125° C у $NH_4H_2PO_4$ до примерно — 28° C у $ND_4D_2PO_4$ и от — 57° C у $NH_4H_2AsO_4$ до + 31° C у $ND_4D_2AsO_4$. Рассмотрение свойств этих кристаллов читатель может найти в обзорах Ширане и др. [57], Кенцига [31] и в книге Мегоу [38].

§ 7. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Для понимания атомного механизма сегнетоэлектрического перехода в KH_2PO_4 наибольшее значение имели рентгеновские и нейтронографические исследования. Первые рентгеноструктурные исследования выполнил Вест [66], затем они были продолжены Керве [20] и впоследствии уточнены Фрейзером и Пепинским [23]. Последние авторы изучали структурные изменения, происходящие в узком температурном интервале в непосредственной окрестности точки перехода. Хотя рентгеновские данные и позволили в какой-то мере установить положение атомов водорода в ячейке, исходя из расстояний между атомами кислорода, четкая локализация водородов в структуре стала возможной лишь после нейтронографических исследований. Большие возможности нейтронной дифракции при исследовании задач подобного рода объясняются различием процесса рассеяния рентгеновских лучей и нейтронов. Рентгеновские лучи рассеиваются электронами, поэтому амплитуда рассеяния возрастает с увеличением атомного номера и для водорода соответственно оказывается наименьшей. Рассеяние нейтронов происходит на атомных ядрах, и поэтому амплитуды рассеяния для различных химических элементов различаются не очень сильно. Подробное изложение метода дифракции нейтронов можно найти в книге Бэкона [9].

Детальный нейтронографический анализ кристаллов KH_2PO_4 провели Бэкон и Пиз [10, 11] и Петерсон и др. [32, 45]. В результате рентгенографических и нейтронографических структурных исследований определилась общая картина фазового перехода

[1]) Недавно найдено [88], что $(NH_4)_4Tl_3(H_2AsO_4)_7$ является сегнетоэлектриком с $T_c \approx 150°$ K.— *Прим. ред.*

в KH_2PO_4 (при 123° К), которая выявляет роль атомов водорода в кооперативном эффекте, приводящем к возникновению сегнетоэлектрических свойств. Здесь нам хотелось бы отметить, что наиболее плодотворная теория сегнетоэлектрического эффекта в KH_2PO_4 была развита Слейтером [54] для модели, основывающейся на структуре, определенной еще Вестом (см. § 8). В этой модели было принято именно то расположение водородных атомов, которое впоследствии было блестяще подтверждено нейтронографическим исследованием.

Фаза KDP, существующая при комнатных температурах, имеет тетрагональную симметрию. Пространственная группа и размеры элементарной ячейки зависят от того, выберем ли мы за оси a_1, a_2, c или a_1', a_2', c (см. фиг. 3.8). В первом случае мы имеем пространственную группу $I\bar{4}2d$ и следующие параметры ячейки:

$$a_1 = a_2 = 7{,}453\ \text{Å}, \quad c = 6{,}959\ \text{Å},$$

и элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Во втором случае мы имеем пространственную группу $F\bar{4}d2$ и параметры ячейки

$$a_1' = a_2' = 10{,}534\ \text{Å}, \quad c = 6{,}959\ \text{Å}.$$

Эта ячейка содержит уже восемь формульных единиц. Она остается, как уже говорилось, прямоугольной ниже точки перехода. Пространственная группа полярной ромбической фазы Fdd. В табл. 3.4 приведены данные об изменении размеров ячейки при понижении температуры.

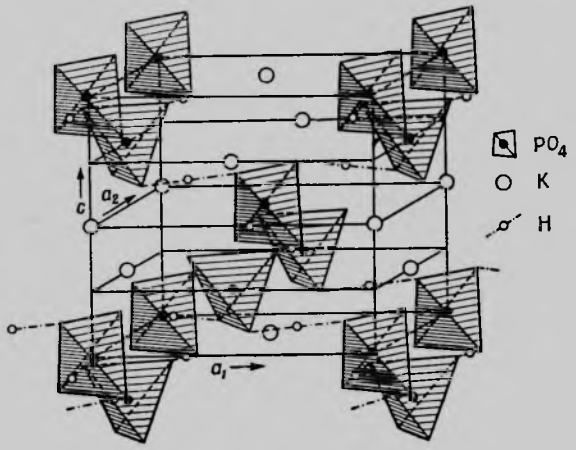
Таблица 3.4.

Зависимость параметров элементарной ячейки KH_2PO_4 от температуры

Температура, °К	Пространственная группа	Параметры ячейки, А			Литература
		a	b	c	
295	$F\bar{4}d2$	10,534	—	6,959	[10]
132	$F\bar{4}d2$	10,495	—	6,919	[11]
77	$Fdd2$	10,458	10,540	6,918	[11]
126	$F\bar{4}d2$	10,48	—	6,90	[23]
116	$Fdd2$	10,44	10,53	6,90	[23]

Структура фазы, существующей при комнатной температуре, схематически изображена (по данным Веста) на фиг. 3.17. Каждый атом фосфора окружен четырьмя атомами кислорода, расположен-

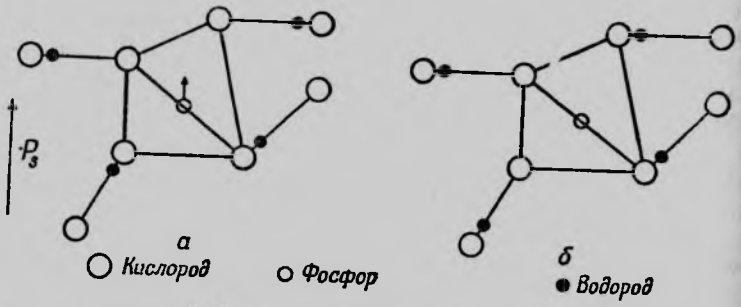
ными в вершинах почти правильного тетраэдра (сжатого примерно на 2% вдоль оси c). Эти PO_4-группы и атомы калия расположены в структуре таким образом, что атомы K и P отстоят друг от друга на расстоянии $c/2$ в направлении оси c. Каждая группа PO_4 связана водородными связями с четырьмя другими PO_4-группами, смещенными относительно нее на расстояние $c/4$ вдоль оси c. Это сочленение таково, что водородная связь образуется между



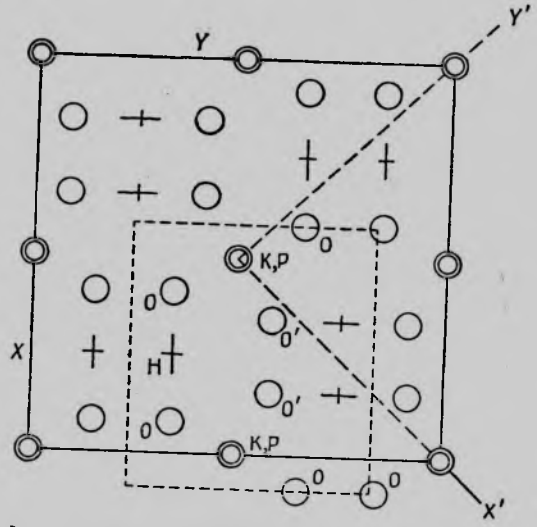
Фиг. 3.17. Структура дигидрофосфата калия. Элементарная ячейка в пространственной группе $I\bar{4}2d$ (по Весту [66]).

одним «верхним» кислородом одной группы PO_4 и одним «нижним» кислородом соседней группы PO_4; при этом все водородные связи почти точно перпендикулярны оси c. Как показывает нейтронографический анализ, вблизи каждой группы PO_4 расположены только два атома водорода, поэтому такие группы можно рассматривать как ионы $(H_2PO_4)^-$. Всего имеются шесть вариантов расположения атомов водорода, так что возможны шесть различных конфигураций H_2PO_4-групп: в двух из них атомы водорода приближены к обоим «верхним» или к обоим «нижним» атомам кислорода, а в четырех других атомы водорода находятся у «верхнего» и «нижнего» атомов кислорода (фиг. 3.18). Тетраэдры PO_4 связаны также атомами калия. Каждый атом калия окружен восемью атомами кислорода, причем четыре из них расположены к калию несколько ближе, чем остальные четыре. Межатомные расстояния в структуре (при комнатной температуре) даны во втором столбце табл. 3.5, а схематическая проекция этой же структуры на плоскость (001) приведена на фиг. 3.19.

Положение атомов водорода в фазе, существующей при ком натной температуре, было определено из проекции Фурье на пло скость (001), построенной по нейтронографическим данны



Ф и г. 3.18. Конфигурации групп $(H_2PO_4)^-$.
а — дипольный момент ориентирован вдоль положительного направления оси c; стрелка у атома фосфора указывает направление смещения этого атома ниже температуры Кюри; б — дипольный момент вдоль оси c отсутствует.



Ф и г. 3.19. Схематическая проекция структуры дигидрофосфата калия на плоскость (001) (по Бэкону и Пизу [10]).

(фиг. 3.20, *а*). Ядра атомов водорода изображены в виде почкообразных штриховых контуров, расположенных между кислородами соседних PO_4-тетраэдров. Эти контуры вытянуты вдоль



Ф и г. 3.20. Фурье-проекция структуры дигидрофосфата калия на плоскость (001) (по Бэкону и Пизу [10]).

Сплошными линиями изображены положительные контуры, штриховыми — отрицательные и пунктирными — нулевые. Проекция соответствует области, обведенной на фиг. 3.19 штриховой линией.
а — при комнатной температуре; *б* — при 77° К (только атомы водорода).

направления связи, что может быть объяснено одним из следующих предположений:

1) колебания атомов водорода характеризуются высокой анизотропией (в основном колебания вдоль направления связи);

2) водороды статистически размещены по двум положениям, причем расстояние между этими двумя положениями составляет около 0,35 Å. Дифракционные методы не позволяют различить эти два возможных варианта; выбор должен быть сделан на основе других соображений (см. ниже).

Таблица 3.5

Длины связей в KH_2PO_4 (по Бэкону и Пизу [11])

Длины пересчитаны в ангстремы, исходя из первоначальных данных, приведенных в работе [38];
O_H—кислород с близлежащим водородом.

Связь	Комнатная температура	132° K	77° K
P—O_H	$1,541 \pm 0,05$	$1,541 \pm 0,004$	$1,586 \pm 0,02$
P—O			$1,511 \pm 0,02$
O_H—O_H	$2,533 \pm 0,007$	$2,533 \pm 0,009$	$2,526 \pm 0,006$
O—O			$2,554 \pm 0,006$
O—O'_H	$2,508 \pm 0,008$	$2,508 \pm 0,005$	$2,524 \pm 0,02$
O'_H—O			$2,517 \pm 0,02$
O—H—O	$2,492 \pm 0,005$	$2,480 \pm 0,004$	$2,491 \pm 0,004$
O_H—H	$1,07 \pm 0,01$	$1,07 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,014$
O—H	$1,42 \pm 0,01$	$1,41 \pm 0,01$	$1,43 \pm 0,014$
K—O_H	$2,894 \pm 0,006$	$2,876 \pm 0,003$	$2,902 \pm 0,03$
K—O			$2,839 \pm 0,03$
K—O'_H	$2,825 \pm 0,004$	$2,808 \pm 0,005$	$2,818 \pm 0,01$
K—O′			$2,783 \pm 0,01$

При фазовом переходе длина водородной связи существенно не меняется (см. табл. 3.5), но ниже температуры перехода водороды упорядочены таким образом, что в однодоменном кристалле все водороды находятся вблизи «верхних» или вблизи «нижних»

кислородов, в зависимости от полярности кристалла (см. фиг. 3.18, *а*). Изменение полярности кристалла, например, с помощью электрического поля, приводит к смещению атомов водорода вдоль направления связи O — H — O из одной системы упорядоченных положений в другую. На фиг. 3.20,*б* показана фурье-проекция структуры на плоскость (001) при 77° K. Пики, соответствующие водородам, смещены примерно на 0,20 Å от центра линии O — H — O. Можно считать, что эта структура как бы построена из атомов K и групп H_2PO_4.

Это упорядочение атомов водорода связано с заметным, хотя и небольшим смещением других атомов из их равновесных положений в тетрагональной фазе. Общее влияние перехода на эти атомы оказывается следующим. Каркас из кислородных атомов изменяется очень мало, за исключением небольшого сдвига решетки в целом. Атомы калия и фосфора смещаются вдоль оси *c* в противоположных направлениях (относительно кислородного каркаса) соответственно на величину 0,04 и 0,08 Å, так что оба они удаляются от тех кислородов, вблизи которых расположены атомы водорода [11]. Фрейзер и Пепинский [23] в результате рентгеновского исследования получили несколько иные значения для смещения калия и фосфора, а именно 0,05 и 0,03 Å (в противоположные стороны).

Так как направление водородной связи почти точно параллельно плоскости (001) (отклонение около 0,5°), то *c*-компонента смещения водорода слишком мала, чтобы внести заметный вклад в величину полной поляризации. Представляется более вероятным, что поляризация возникает из-за смещения атомов калия и фосфора в направлении оси *c*. Можно рассчитать величину (ионной) поляризации, если сделать определенные допущения о величине эффективного заряда каждого иона в структуре. Если принять, например, такие электронные состояния, как P^{5+}, K^+, O^{2-}, то из данных о положениях атомов, полученных Бэконом и Пизом, следует, что величина (ионной) спонтанной поляризации равна $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Этот результат находится в весьма хорошем согласии с экспериментальным значением $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. В рассмотренном случае направление спонтанной поляризации совпадает с направлением смещения иона P^{5+}, как указано на фиг. 3.18, *а*. Точнее говоря, поляризация направлена от ионов кислорода, вблизи которых расположены водороды, к атомам фосфора. Следовательно, когда поляризация направлена «вверх», водороды приближены к «нижним» кислородам каждой группы PO_4.

Бэкон и Пиз рассмотрели другое электронное состояние калия и фосфора, а именно K^+ и P^{3-}. В этом случае рассчитанная величина спонтанной поляризации оказалась равной $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2},

что находится в еще лучшем согласии с экспериментом, но приводит к противоположному направлению спонтанной поляризации по отношению к только что рассмотренному. Следует заметить, что хотя, возможно, a priori и нет оснований отвергнуть модель, предложенную Бэконом и Пизом, их выбор зарядов ионов обосновать весьма трудно.

Обычные рентгенографические и нейтронографические методы не могут помочь в решении этой задачи, так как они не позволяют различить положительное и отрицательное направления. Это, однако, может быть сделано с помощью так называемого аномального рассеяния рентгеновских лучей, которое позволяет определить абсолютную конфигурацию полярных структур (см. гл. X). Именно этим методом недавно была определена абсолютная конфигурация атомов в кристаллах KH_2PO_4 [62]. Результаты этого исследования согласуются с первым из рассмотренных нами допущений, а именно с электронными состояниями K^+ и P^{5+}.

Таким образом, с помощью дифракции рентгеновских лучей и нейтронов удалось достаточно полно проследить механизм перехода в кристаллах KH_2PO_4. Расхождения между данными, полученными этими двумя методами, касаются только тепловых колебаний атомов. Так, рентгеновские данные указывают на сильную анизотропию колебаний некоторых атомов (именно K и P), в то время как результаты дифракции нейтронов не обнаруживают заметной разницы (ни выше, ни ниже точки перехода) для амплитуд колебаний атомов в различных направлениях. Последнее справедливо также и для атомов водорода, если удлиненный пик на проекции (001), полученной для комнатной температуры (см. фиг. 3.20, *а*), отнести за счет потенциальной кривой с двумя минимумами с «половиной» атома водорода (в среднем) в положении каждого минимума.

Как уже указывалось раньше, отличить влияние анизотропии тепловых колебаний и статистической разупорядоченности водородов с помощью одних лишь дифракционных данных невозможно. Были сделаны попытки решить эту задачу путем изучения инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеяния [28, 33, 34, 39, 43, 50] [1]). Однако, к сожалению, в кристаллах, имеющих короткие водородные связи, как у KDP, часто трудно идентифицировать частоту колебаний вдоль связи O — H из-за большого смещения частоты и большой ширины полос. Кроме того, для этих полос характерны малая интенсивность и большое размытие пиков, а часто и присутствие нескольких максимумов примерно равной интенсивности. Все это делает трудным, а иногда даже неоднозначным определение частоты, соответствующей дан-

[1]) См. также [75, 76, 89, 80].— *Прим. ред.*

ной полосе. Несмотря на эти трудности, путем сравнения инфракрасных спектров KH_2PO_4 и KD_2PO_4 различные авторы установили значение волнового числа для колебаний атомов водорода от 2800 до 2200 $см^{-1}$. Блинц и Хаджи [14] интерпретировали особенно интересную область спектра в окрестности 2800 $см^{-1}$, исходя из представления о туннельном просачивании протонов между двумя минимумами потенциальной энергии. Принималось, что глубина этих минимумов одинакова для неполярной фазы и неодинакова для сегнетоэлектрической фазы. При квантовомеханическом рассмотрении этой колебательной задачи были получены результаты, согласующиеся с экспериментальными данными.

Следует, однако, отметить, что недавние наблюдения частот колебаний атомов водорода в KH_2PO_4 с помощью неупругого рассеяния холодных нейтронов [46] ставят под сомнение правильность отнесения полосы в инфракрасной области спектра в окрестности 2800 $см^{-1}$ за счет колебаний атомов водорода. Согласно данным по рассеянию холодных нейтронов, этим колебаниям должен быть приписан пик при 540 $см^{-1}$ в инфракрасном спектре отражения[1]). Однако, сведения, получаемые в настоящее время путем исследования неупругого рассеяния нейтронов, еще слишком скудны, чтобы можно было уяснить причину расхождения с данными по инфракрасным спектрам.

Очень важно, что независимо от того, какой из пиков инфракрасного спектра считать обусловленным колебаниями водородной связи, все данные по инфракрасным спектрам и спектрам комбинационного рассеяния свидетельствуют об отсутствии изменений соответствующих связей при фазовом переходе. Это означает, что связь O — H . . . O *не изменяется*, и расстояния O — H . . . O остаются практически теми же после фазового перехода. Инфракрасные максимумы становятся лишь более интенсивными в упорядоченной сегнетоэлектрической фазе.

Вместе с тем анализ инфракрасных спектров позволяет приписать два пика в спектре отражения — около 1100 и 900 $см^{-1}$ — колебаниям PO_4 [39]. Это подтверждается также опытами по неупругому рассеянию нейтронов, проведенными для сравнения на K_3PO_4, K_2HPO_4 и KH_2PO_4 [46].

Исследования ядерного магнитного резонанса также не обнаружили заметного изменения ширины линии и времени релаксации протонного магнитного резонанса при переходе[2]). Кроме того, недавние исследования спектров дейтронного магнитного резонанса и релаксации в KD_2PO_4 установили, что тензор градиента

[1]) В работе [107] найдена еще более низкочастотная полоса спектра, связанная с колебаниями атомов водорода.— *Прим. ред.*

[2]) См. также [82]. ЭПР-спектры облученных кристаллов KH_2PO_4 и KD_2PO_4 изучались в работе [93]. — *Прим. ред.*

электрического поля в месте нахождения дейтрона не меняется заметным образом при переходе через точку Кюри [12]. Это еще одно подтверждение того, что природа водородной связи не испытывает существенного изменения при фазовом переходе.

§ 8. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Поскольку экспериментально было установлено, что аномалии пьезоэлектрических, упругих и электрооптических свойств KH_2PO_4 определяются в конечном счете аномалией диэлектрических свойств (механически) зажатого кристалла, первые попытки теоретического объяснения сегнетоэлектрических свойств KH_2PO_4, естественно, исходили из существования в структуре постоянных электрических диполей. Теория диэлектрической поляризации, возникающей за счет ориентации постоянных диполей, была уже к тому времени развита Дебаем, который применил ланжевеновскую теорию парамагнетизма к изучению свойств диэлектриков. Поэтому первые теоретические работы по объяснению сегнетоэлектрических свойств KH_2PO_4 основывались на теории ферромагнетизма Ленжевена — Вейсса. Обзор этих работ можно найти в статье Баумгартнера и др. [13]. Взаимодействие между диполями учитывалось лоренцевской формулой для внутреннего поля $F = E + \gamma P$, где E — внешнее поле, P — поляризация и γ — фактор Лоренца.

Как мы уже упоминали, в том случае, когда среда изотропна или обладает кубической симметрией, $\gamma = 4\pi/3$. В кристаллах с более низкой симметрией величина γ отличается от $4\pi/3$, хотя и сохраняет тот же порядок величины, и, кроме того, является тензором. Непосредственное применение статистики Больцмана к системе диполей, находящихся в лоренцевском поле F, приводит к функции Ланжевена и позволяет предсказать существование температуры Кюри. Однако количественное согласие теории с экспериментом оказалось настолько плохим, что заставило усомниться в справедливости концепции лоренцевского внутреннего поля для описания взаимодействия между диполями. Формула Онсагера лучше аппроксимирует это взаимодействие [1]), но, как было показано позже [47], эта формула может описывать лишь фазовый переход первого рода из полярного в неполярное состояние.

---

[1]) В теории Лоренца принимается, что дипольные моменты всех атомов параллельны, как это, очевидно, справедливо для *индуцированных* моментов в структурах, обладающих достаточно высокой симметрией, и, разумеется, совершенно неприемлемо для *постоянных* дипольных моментов, ориентированных хаотически. В модели Онсагера рассматривается сферическая молекула радиусом a с точечным диполем μ в центре, а остальные молекулы рассматриваются как сплошная среда с диэлектрической проницаемостью ε,

Таким образом, рассмотрение лишь электрических сил дальнодействия, обусловленных самими диполями, недостаточно для удовлетворительного количественного объяснения сегнетоэлектрических явлений в кристаллах KH_2PO_4. К значительно лучшим результатам приводит теория Слейтера [54], в которой полная сила взаимодействия определяется короткодействующими силами. Как уже указывалось выше, Слейтер применил статистические методы к модели, построенной по первым структурным данным Веста, задолго до нейтронографических исследований, которые подтвердили правильность этой структуры. Теория Слейтера представляет собой первую успешную попытку объяснения сегнетоэлектрической активности KH_2PO_4 с молекулярной точки зрения.

ТЕОРИЯ СЛЕЙТЕРА

Структурные исследования (см. § 7) выявили роль, которую играют атомы водорода, образующие связи между соседними PO_4-группами. Эти PO_4-группы образуют тетрагональную решетку типа алмаза; каждая такая группа тетраэдрически окружена четырьмя соседними группами. Каждая водородная связь характеризуется двумя положениями равновесия атома водорода, симметричными относительно центра водородной связи. Слейтер принимает, что распределение атомов водорода между двумя этими положениями удовлетворяет двум ограничивающим условиям:

1. На каждую водородную связь приходится один и только один атом водорода.

2. Вблизи каждой группы PO_4 расположены только два атома водорода.

Эти два условия очень близки к тем, которые постулировал для структуры льда Полинг [48] при объяснении остаточной энтропии льда. Они означают, что структура образована группами $(H_2PO_4)^-$ и K, а вероятность возникновения таких групп, как (H_3PO_4)

равной реальной (неизвестной) диэлектрической проницаемости изучаемого вещества. Формула Онсагера имеет вид

$$\frac{(\varepsilon-1)(2\varepsilon+1)}{12\pi\varepsilon}=\frac{N}{1-f\alpha}\left[\alpha+\frac{\mu^2}{(1-f\alpha)\,3kT}\right],$$

где α — поляризуемость и

$$f=\frac{1}{a^3}\,\frac{2(\varepsilon-1)}{2(\varepsilon+1)}.$$

Эта формула радикально упрощается, если можно пренебречь поляризуемостью ($\alpha = 0$). Тогда

$$\varepsilon=\frac{1}{4}\left[\left(1+\frac{4\pi N\mu^2}{kT}\right)+\sqrt{\left(1+\frac{4\pi N\mu^2}{kT}\right)^2+8}\right],$$

откуда к тому же видно, что «$4\pi/3$-катастрофа» не имеет места, поскольку $\varepsilon \to \infty$ только при $T = 0$.

и $(HPO_4)^{2-}$, настолько мала, что ею можно полностью пренебречь. В предыдущем параграфе мы уже отмечали, что возможны шесть различных расположений двух атомов водорода вблизи группы PO_4. Если два водорода максимально приближены к двум «верхним» кислородам группы PO_4, то образующуюся группу $(H_2PO_4)^-$ можно рассматривать как диполь с моментом, направленным в отрицательную сторону тетрагональной оси c. Если же оба водорода приближены к «нижним» кислородам, то дипольный момент $(H_2PO_4)^-$ направлен в положительную сторону оси c. И наконец, если один водород расположен вблизи «верхнего» кислорода, а другой — вблизи «нижнего» кислорода группы PO_4 (возможны четыре подобных расположения), то дипольный момент группы $(H_2PO_4)^-$ перпендикулярен оси c.

Эти шесть конфигураций не эквивалентны. Слейтер предположил, что те две конфигурации, в которых либо оба водорода находятся «внизу», либо оба — «вверху» (т. е. соответствующие дипольные моменты направлены вверх или вниз), энергетически эквивалентны; энергия этого состояния принимается за нулевую. Четыре остающиеся конфигурации (соответствующие дипольному моменту, перпендикулярному оси c) также считаются энергетически эквивалентными друг другу и характеризуются энергетическим параметром ε^S. Другими словами, принимается, что энергия кристалла в отсутствие внешнего электрического поля равна числу диполей, перпендикулярных оси c, умноженному на постоянный параметр ε^S. Если же вдоль положительного направления оси c приложено электрическое поле E, то энергия кристалла уменьшается на величину, равную произведению напряженности поля E на электрический момент кристалла в направлении $+c$. Обозначив этот дипольный момент группы $(H_2PO_4)^-$ через μ, мы можем записать внутреннюю энергию кристалла в поле E в виде

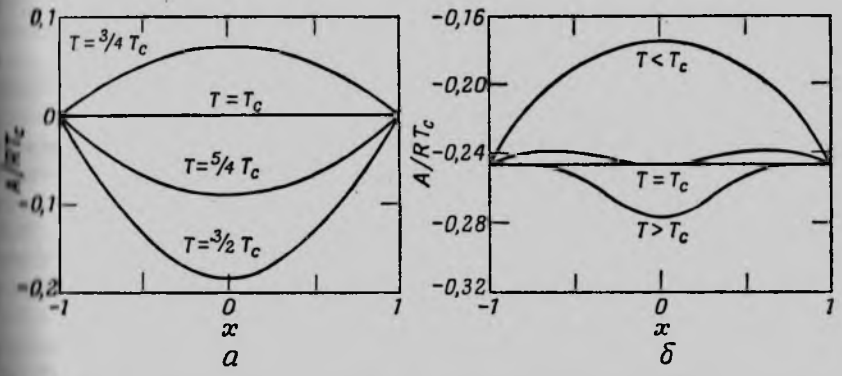
$$U = N_0\varepsilon^S - (N_+ - N_-)\,\mu E, \qquad (3.25)$$

где N_0, N_+ и N_- — соответственно число диполей $(H_2PO_4)^-$ с моментами, направленными перпендикулярно оси c, в положительном и отрицательном ее направлении ($N_0 + N_+ + N_- = N$, где N — общее число диполей). Существует много способов реализовать состояние N_+, N_-, N_0, и задача состоит в нахождении числа $W(N_+, N_-, N_0)$ конфигураций водородных атомов, приводящих к заданному состоянию. Если мы решим эту задачу, то сможем вычислить энтропию системы по формуле

$$S = k \ln W(N_+, N_-, N_0),$$

где k — постоянная Больцмана, и применить обычный термодинамический формализм для расчета диэлектрических и тепловых свойств кристалла.

Слейтер выводит выражение для функции $W(N_+, N_-, N_0)$, определяя число соответствующих расположений атомов водорода с помощью метода последовательного построения кристалла путем прибавления одной молекулы за другой. На некоторой стадии такого построения он принимает, что кристалл содержит определенное число молекул, и затем добавляет еще одну молекулу, помещая ее на поверхность кристалла. Рассматривая различные расположения атомов водорода этой новой молекулы, он находит, насколько возрастает число возможных расположений за счет



а б

Фиг. 3.21. Зависимость свободной энергии дигидрофосфата калия от относительной поляризации.
а — по Слейтеру [54]; *б* — по Йомоза и Нагамийя [64].

прибавления данной молекулы. В конце концов он получает формулу для $W(N_+, N_-, N_0)$. Такаги [60] получил такое же выражение, используя другой метод расчета. Если функция W известна, то можно рассчитать свободную энергию

$$A(N_+, N_-, N_0) = U - TS.$$

Условие минимума свободной энергии позволяет исключить N_0 и выразить свободную энергию в зависимости от переменной $x = (N_+ - N_-)/N$. На фиг. 3.21, *а* представлена зависимость $A(x)$ для случая $E = 0$, причем $x = \pm 1$ соответствует полностью поляризованному состоянию, а $x = 0$ — неполяризованному состоянию. При температурах $T > T_c$ устойчиво неполяризованное состояние, тогда как при $T < T_c$ мы имеем поляризованное состояние. При температуре перехода T_c кристалл переходит из неполяризованного в *полностью* поляризованное состояние. Таким образом, функция W непосредственно приводит к *существованию* фазового перехода. Температура Кюри T_c определяется формулой

$$kT_c = \frac{\varepsilon^S}{\ln 2} \tag{3.26}$$

и оказывается, следовательно, прямо пропорциональной энергетическому параметру ε^S. Эта теория удовлетворительно объясняет температурную зависимость диэлектрической восприимчивости, приводя к закону Кюри — Вейсса:

$$\frac{\partial P}{\partial E} = \frac{N\mu^2}{k \ln 2}\left(\frac{1}{T - T_c}\right). \tag{3.27}$$

Вычисленная разность энтропии поляризованного и неполяризованного состояний в точке Кюри равна 0,69 *кал/моль·град*.

Теория предсказывает, что выше точки Кюри в широком температурном интервале должно наблюдаться дальнейшее возрастание энтропии, так что полная разность значений энтропии достигает 0,805 *кал/моль·град*. Эта величина находится в удовлетворительном согласии с экспериментом (см. табл. 3.1).

Согласно теории Слейтера, этот переход должен быть весьма своеобразным, поскольку каждое промежуточное (между полностью неполяризованным и полностью поляризованным) состояние оказывается столь же стабильным, как и начальное и конечное состояния. С одной стороны, этот переход аналогичен обычному переходу первого рода в том отношении, что поляризация и энергия меняются скачком и имеется скрытая теплота. С другой стороны, такой переход соответствует переходу второго рода, поскольку фазовое превращение протекает плавно и каждая величина непрерывна во времени. Следовательно, такой переход можно рассматривать как предельный случай переходов второго рода. Фактически, как мы знаем, этот переход происходит не скачком, а в конечном температурном интервале. Слейтер связывает наблюдаемое постепенное увеличение спонтанной поляризации и аномалию λ-типа у теплоемкости с неравномерным распределением в кристалле механических напряжений, вызванных спонтанной деформацией, вследствие чего различные домены имеют различные температуры перехода.

Несмотря на это объяснение, теория Слейтера вызывает ряд возражений, связанных с расхождением с экспериментальными данными о характере самого перехода. Так как в теории рассматривается тетрагонально зажатый кристалл, то естественно возникает вопрос, может ли свободный кристалл испытывать фазовый переход второго рода. Форсберг [24] показал, что такой переход должен иметь место, но только в том случае, если соотношение между деформацией и поляризацией дополнить членами, характеризующими насыщение, как это сделано в соотношении (3.3).

Возникает также вопрос, в какой мере результаты теории Слейтера определяются выбранным им методом расчета функции $W(N_+, N_-, N_0)$. На этот вопрос ответил Такахаши [59],

который совершенно другим путем пришел к той же модели, что и Слейтер. Такахаши формально заменил водородные связи «стрелками» и исследовал число возможных в кристалле «цепочек» из «стрелок» для определенного числа положительных и отрицательных «стрелок». В этой терминологии второе условие Слейтера эквивалентно следующему: к каждой группе PO_4 подходят две «стрелки» и от нее отходят две «стрелки». Такахаши вполне строго вычислил функцию распределения для всех возможных конфигураций цепочек и получил тот же результат, что и Слейтер, т. е. скачкообразный переход, для которого при $T = T_c$ все состояния (с произвольным числом положительных и отрицательных цепочек) одинаково стабильны.

Йомоза и Нагамийя [64] попытались несколько видоизменить характер перехода, получающийся в теории Слейтера, путем некоторой ее модификации. Они учли деформацию кристалла, вызванную пьезоэлектрическим эффектом, приняв во внимание также и аномальный пьезоэлектрический эффект. Если кристалл испытывает сдвиговую деформацию x_y, то изменится ориентация групп PO_4 и, следовательно, конфигурационная энергия кристалла также изменится. Это обстоятельство можно учесть, если принять, что разность энергий для групп $(H_2PO_4)^-$, поляризованных вдоль $+c$ (или $-c$), и групп, поляризованных перпендикулярно оси c, линейно зависит от деформации. Следовательно, если обозначить через ε_+ энергию группы с положительной поляризацией, а через ε_- энергию группы с отрицательной поляризацией, то

$$\varepsilon_+ = -\varepsilon^S - \beta x_y,$$
$$\varepsilon_- = -\varepsilon^S + \beta x_y.$$

Здесь не учитывается то обстоятельство, что в деформированном кристалле четыре конфигурации группы $(H_2PO_4)^-$, поляризованные перпендикулярно оси c, уже не эквивалентны друг другу. При этих предположениях формула Слейтера (3.25) приобретает вид

$$U = N_+\varepsilon_+ + N_-\varepsilon_- - (N_+ - N_-)\,\mu E + \frac{1}{2}aNx_y^2 - \frac{1}{2}kE^2 - fx_yE. \qquad (3.28)$$

Четвертый член в правой части соответствует той части упругой энергии, которая не зависит от расположения водородных связей; пятый член — это энергия, обусловленная поляризацией, индуцированной внешним полем (независимо от конфигурации водородных связей); наконец, последний член представляет собой энергию взаимодействия между поляризацией, возникающей за счет пьезоэлектрического эффекта при деформации x_y (без учета водородных связей), и полем E.

Зная выражение для энергии U, можно с помощью функции Слейтера W рассчитать свободную энергию кристалла, что в свою очередь даст возможность рассмотреть диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства кристалла. Эта теория приводит к ряду согласующихся с опытом следствий. Так, вычисленное значение разности между температурами перехода свободного и зажатого кристаллов равно 3,7°, что близко к экспериментальной величине (см. § 2). Эта теория предсказывает, что спонтанная деформация свободного кристалла ниже перехода является сдвиговой с $x_y = 26'$, что также блестяще согласуется с экспериментом (см. § 3).

Кроме того, данная теория предсказывает аномалию упругой податливости s_{66}^E в точке Кюри; теоретическая температурная зависимость s_{66}^E также находится в удовлетворительном количественном согласии с опытными данными. Переход в этой теории имеет несколько иной характер по сравнению с теорией Слейтера, поскольку получается, что состояния с $x = 0$ и $x = \pm 1$ сосуществуют в определенном температурном интервале. На фиг. 3.21, *б* приведена зависимость свободной энергии от параметра x, даваемая этой теорией. Теперь мы уже имеем типичный переход первого рода. Поэтому, хотя модификация, которую провели Йомоза и Нагамийя, привела к существенному улучшению первоначальной теории Слейтера, скачкообразный характер перехода все же не согласуется с экспериментом.

Однако это расхождение может быть ликвидировано, если слегка ослабить те весьма жесткие ограничения, которые накладываются условиями Слейтера на положения атомов водорода (см. стр. 137). Ширане и Огучи [55] несколько ослабили первое условие, допустив небольшую вероятность того, что на любой связи могут временно находиться или два водорода, или, напротив, ни одного. Ослабление второго условия Слейтера исследовал Такаги [60], который допустил небольшую вероятность существования групп H_3PO_4 и $(HPO_4)^{2-}$. В обоих случаях энергетический параметр ε_i, приписываемый этим состояниям, может рассматриваться как характеризующий несовершенство решетки; при этом исследуется влияние изменения отношения $\varepsilon_i/\varepsilon^S$ от нуля до бесконечности на характер перехода. Было найдено, что скачкообразная функция Слейтера становится более плавной при уменьшении значения $\varepsilon_i/\varepsilon^S$, причем удовлетворительное согласие с экспериментальными данными достигается в интервале значений $\varepsilon_i/\varepsilon^S$ от 5 до 10. Этот результат соответствует представлению о том, что вероятность возникновения таких несовершенств решетки должна быть довольно малой. Однако нет никаких прямых доказательств того, что определенная указанным способом величина этого отношения отвечает действительности.

Несколько иной подход к модели Слейтера применили недавно Гриндли и Тер Хаар [25]. Они приписывали водородной связи положительный или отрицательный дипольный момент в зависимости от того, какое из двух возможных положений равновесия вдоль связи занимает протон. Каждая связь взаимодействует с тремя другими связями каждой из тех двух групп PO_4, которые она связывает. Если рассматривать взаимодействия только с ближайшими соседями, то мы имеем модель изинговского типа. При решении этой задачи методом Бете [15] с учетом второго условия Слейтера получаются результаты, полностью эквивалентные расчетам Слейтера. В дальнейшем эта трактовка была несколько обобщена в направлении, указанном Такаги [60], причем учитывались не только конфигурации H_3PO_4 и $(HPO_4)^{2-}$, но и конфигурации $(H_4PO_4)^+$ и $(PO_4)^{3-}$. Энергетические параметры, относящиеся к этим четырем конфигурациям, были выбраны соответственно равными ε_i, ε_i, $2\varepsilon_i$ и $2\varepsilon_i$, а энергия конфигурации $(H_2PO_4)^-$, как и в теории Слейтера, считалась равной нулю.

Из теории Гриндли и Тер Хаара следует, что тип перехода зависит от отношения $\varepsilon_i/\varepsilon^S$, где ε^S — энергетический параметр Слейтера. При $\varepsilon_i/\varepsilon^S > {}^3/_2$ имеет место переход первого рода; при $\varepsilon_i/\varepsilon^S < {}^3/_2$ — переход второго рода. Авторы не указывают значения отношения $\varepsilon_i/\varepsilon^S$, которое приводит к количественному согласию с экспериментом, однако несомненно, что это значение должно быть меньше 10, т. е. той величины, которую получил Такаги. Это расхождение, по-видимому, связано с тем, что Такаги принимал вероятность возникновения конфигураций $(H_4PO_4)^+$ и $(PO_4)^{3-}$ равной нулю. Однако аппроксимация Такаги, быть может, лучше отражает истинную картину, так как вероятность, принимаемая для этих конфигураций Гриндли и Тер Хааром, слишком велика.

В заключение следует сказать, что возражения, выдвигаемые против теории Слейтера из-за особенностей предсказываемого ею перехода, нельзя считать очень серьезными. Эта теория, как мы уже видели, может привести к переходу второго рода, если исходить из вполне разумной концепции существования небольшой концентрации дефектов структуры.

Более серьезные возражения вызывает то, что теория Слейтера не может объяснить большой изотопический эффект — почти двукратное возрастание температуры перехода при замене в KH_2PO_4 водорода на дейтерий. Так как в теории Слейтера температура перехода определяется соотношением (3.26), то легко видеть, что при этой температуре $\varepsilon^S = kT_c \ln 2$. Трудно привести веские аргументы, почему разность значений энергий ε^S для диполей, направленных вдоль оси c и перпендикулярно ей, должна измениться почти в 2 раза при замещении водорода на дейтерий.

Известно, правда, что у дейтерированного кристалла параметр ячейки a увеличивается на 0,25% по отношению к водородсодержащему соединению [61], однако сейчас нельзя сказать, можно ли этим объяснить удвоение величины ε^S.

Сенко [58] недавно предпринял попытку объяснить изотопический эффект в рамках теории Слейтера путем учета вклада диполь-дипольного взаимодействия. Это приводит к несколько иному выражению для свободной энергии, которое связывает изменение температуры Кюри с изменением спонтанной поляризации, вызванным дейтерированием. Такая улучшенная модель удовлетворительно объясняет смещение точки Кюри и зависимость диэлектрической проницаемости от температуры и напряженности электрического поля. Вместе с тем предсказания этой модифицированной теории относительно энтропии перехода и температурной зависимости спонтанной поляризации в окрестности температуры Кюри весьма не точны[1]).

ТЕОРИЯ ПЬЕРЕНА

Пьерен несколько иначе подошел к проблеме сегнетоэлектрической активности кристаллов KDP. Он рассматривал протоны как ангармонические осцилляторы, движущиеся в некоторой потенциальной яме V (взаимодействие между протонами и соседними атомами), допустив при этом, что спонтанная поляризация полностью определяется диполь-дипольным взаимодействием. Фактическая поляризация кристалла делится на две части:

1. Поляризация P_p, вызванная смещением протонов, несущих эффективный заряд ne ($n < 1$).

2. Поляризация P_b «фона», обусловленная всеми остальными причинами (электронная поляризация, смещение других ионов, кроме водорода, и т. п.). Предполагается, что поляризация P_b пропорциональна P_p.

Диполь-дипольное взаимодействие рассчитывается с помощью молекулярного поля γP_p. Тогда, для того чтобы поляризованное состояние было равновесным, потенциал V должен быть ангармоническим. Простейшей моделью могут служить квантовые осцилляторы в квадратной потенциальной яме. В такой системе при замещении H на D энергия каждого колебательного уровня уменьшается вдвое (так как масса удваивается), что приводит к двукратному увеличению поляризуемости. Было найдено, что энергия первого колебательного уровня E_0 равна $0{,}683 \cdot 10^{-2}$ *эв*. Из этого следует существование полосы поглощения, соответствующей

[1]) Модифицированная теория Слейтера для KD_2PO_4 развита также в [101, 102].— *Прим. ред.*

энергии $3E_0$, т. е. в области 166 $см^{-1}$ для кристаллов KH_2PO_4 и 83 $см^{-1}$ для KD_2PO_4. Эти значения, как установил Пьерен [47], удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Теория Пьерена приводит к значению $\gamma = 5{,}97$, которое не слишком сильно отличается от лоренцевского значения $4\pi/3 = 4{,}18$, и к величине $n = 0{,}27$, ненамного отличающейся от значения n для воды ($n = 0{,}40$). Согласие теории и эксперимента в отношении поляризации насыщения, констант Кюри и теплоты перехода водородсодержащих и дейтерированных кристаллов можно считать хорошим. Отношение протонной поляризации к полной P_p/P оказалось довольно малым, а именно 0,206; это показывает, что фоновая поляризация играет важную роль.

Таким образом, теория Пьерена довольно успешно объясняет изотопический эффект. Однако, как отметил Форсберг [24], весьма вероятно, что с помощью других соображений, выдвинутых для объяснения изотопического эффекта, можно также прийти к большим наблюдающимся изменениям.

В то время как Пьерен использовал потенциал с одним минимумом, Блинц [17][1]) применил потенциальную функцию с двумя минимумами, которая допускает движение протонов в водородной связи за счет туннельного эффекта. Теория Блинца фактически представляет собой квантовомеханическую интерпретацию обычной теории локального поля, развитой Мэзоном и Девонширом (см. ниже). Наряду с объяснением инфракрасных спектров и данных по ядерному магнитному резонансу (см. также § 7) эта теория вполне удовлетворительно описывает изотопический эффект. Слабостью данной теории следует считать то, что в ней не учитываются короткодействующие силы, которые оказались столь эффективными в модели Слейтера.

ДАЛЬНОДЕЙСТВУЮЩИЕ СИЛЫ

Поскольку в теории Пьерена для учета взаимодействия диполей рассматривается молекулярное поле, напряженность которого пропорциональна поляризации, ее (в противоположность теории Слейтера) следует отнести к числу теорий, основанных на использовании дальнодействующих сил. Для кристаллов KDP были предложены еще две теории, использующие силы дальнодействия: это теория Мэзона [35] и теория Гриндли и Тер Хаара [25][2]).

В теории Мэзона с каждой водородной связью ассоциируется дипольный момент μ. Потенциал связи предполагается симметрич-

[1]) См. также [83, 85].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [73, 74].— *Прим. ред.*

ным. Взаимодействие между диполями определяется внутренним полем

$$F = E + \frac{4\pi}{3} P_b + \gamma P_d,$$

где P_d — дипольная поляризация, а P_b — фоновая поляризация. Последняя принимается равной $\alpha_b F$, где α_b — поляризуемость единицы объема, вызванная только фоном (без атомов водорода). Значение α_b может быть определено из не зависящей от температуры части диэлектрической проницаемости

$$\frac{4\pi}{3} \alpha_b = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2}.$$

Для диэлектрической проницаемости *зажатого* кристалла теория дает следующее выражение:

$$\varepsilon^x = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0},$$

где C и T_0 — функции числа диполей в единице объема, дипольного момента μ и фактора Лоренца γ. Сравнение с экспериментальными данными приводит к следующим значениям μ и γ:

$$\mu = 0{,}81 \cdot 10^{-18} \text{ эл. стат. ед.}, \qquad \gamma = 0{,}567,$$

причем μ не зависит от температуры. Теория предсказывает значительно бо́льшую поляризацию, чем наблюдается в действительности. Мэзон не считает расхождение недостатком теории, поскольку, по его мнению, экспериментальные значения сильно занижены из-за того, что при низких температурах даже самые большие приложенные электрические поля были недостаточными, чтобы вызвать переориентацию всех доменов.

Девоншир [19] показал, что модель, рассматривающая диполи с двумя положениями равновесия, не вполне соответствует случаю кристалла KDP. Форма потенциального рельефа по-видимому является промежуточной между двумя крайними случаями, схематически представленными на фиг. 1.2.

В теории Гриндли и Тер Хаара [25] рассматривается дипольная водородная решетка, вдвинутая в *ионные* решетки калия, фосфора и кислорода. Силы дальнодействия учитываются в приближении лоренцевского внутреннего поля, а ионные параметры решеток калия, фосфора и кислорода вычисляются по методу Борна и Хуан Куня. Эта теория позволяет дать качественное объяснение сегнетоэлектрических свойств KDP, но в количественном отношении содержит два серьезных противоречия. Поскольку поле водородной решетки в месте расположения ионов калия и фосфора имеет один и тот же знак, теория требует, чтобы K и P были смещены в одну и ту же сторону, что противоречит резуль-

татам структурного анализа. Для того чтобы эти смещения были противоположными, ионы K и P должны иметь эффективные заряды разных знаков, что опять-таки не согласуется с ожидаемыми свойствами электроположительных ионов. Кроме того, теория не в состоянии объяснить как зависящую от температуры, так и не зависящую от нее части диэлектрической проницаемости. По мнению авторов [25], несостоятельность этой ионной модели объясняется тем, что ионный вклад в диэлектрические свойства KDP сравнительно мал.

§ 9. ДОМЕНЫ И ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРОВ ЧАСТИЦ

Прямое доказательство существования доменов в сегнетоэлектрической фазе KDP впервые получили Керве [20], а также Уббелоде и Вудворд [61] рентгенографическим методом, а Цвикнер и Шеррер [68] оптическим методом. Доменную структуру наблюдали затем Мицуи и Фуруичи [40][1]) в поляризационном микроскопе, однако систематических исследований выполнено не было, главным образом потому, что при низких температурах, при которых существует полярная фаза, эксперименты такого рода проводить очень трудно.

Вместе с тем, зная симметрию низкотемпературной фазы и искажения решетки, совсем не трудно предсказать, как должна выглядеть доменная структура. Схема двух эквивалентных доменных конфигураций, совместимых со спонтанной деформацией x_y, приведена на фиг. 3.22. В благоприятных условиях возможно прямое наблюдение доменов в поляризационном микроскопе, так как домены с противоположно направленной поляризацией имеют при наблюдении вдоль оси c (см. фиг. 3.22) слегка различные положения погасания. Тем не менее о доменной структуре и динамических свойствах доменов в кристаллах KDP до сих пор нет экспериментальных данных.

Некоторые сведения об энергии и толщине доменных стенок можно получить косвенным путем из экспериментов, в которых выясняется влияние размеров частиц. Подобные эксперименты были проведены Кенцигом и др. [27, 29, 30], исходившими из следующих соображений. Поскольку строгий математический расчет интересных для практики случаев можно считать почти безнадежным, рассматривается изолированный непроводящий сферический кристалл, однородно поляризованный внешним полем. Энергия деполяризации такого однодоменного кристалла имеет вид

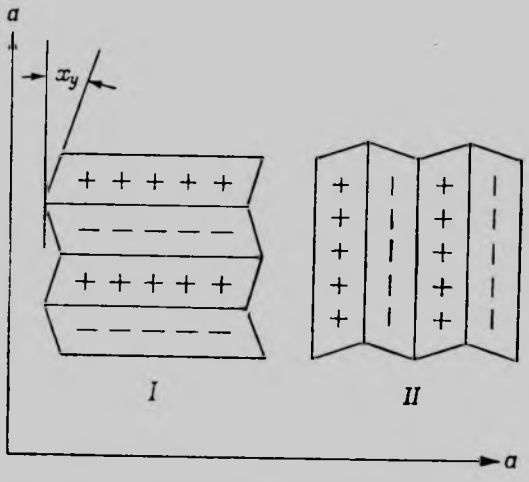
$$U_E = \frac{1}{2}\frac{4\pi}{3}P^2V,$$

[1]) См. также [77].— *Прим. ред.*

где V — объем кристалла, тогда как энергия перехода

$$U_Q = \frac{2\pi}{C} T_c P^2 V$$

[см. (2.4)] настолько меньше величины U_E, что гипотетическое поляризованное состояние не может возникнуть до тех пор, пока электростатическая энергия не уменьшится за счет проводимости или образования доменов. Поскольку проводимость при низких температурах пренебрежимо мала, то единственным механизмом,



Фиг. 3.22. Схематическое изображение конфигурации доменов в кристалле дигидрофосфата калия (по Кенцигу [31]).

ведущим к уменьшению энергии деполяризации *идеального* кристалла KH_2PO_4, является образование доменов. Так как энергия доменной стенки — это поверхностная энергия, то естественно ожидать, что при уменьшении размеров кристалла, начиная с некоторого определенного критического размера, эта поверхностная энергия начнет превосходить объемную энергию. При этом энергетически более выгодным будет отсутствие доменных стенок, и весь кристалл станет однодоменным. Тогда поляризация будет уничтожаться деполяризующим полем и кристалл перестанет быть сегнетоэлектриком. Следует заметить [31], что этот эффект не имеет аналога у ферромагнитных кристаллов, поскольку собственная магнитостатическая энергия всегда примерно на три порядка меньше энергии перехода и потому не может подавить спонтанную намагниченность.

Опыты проводились с коллоидными частицами KH_2PO_4, погруженными в непроводящую среду с эффективной диэлектрической проницаемостью, примерно равной 5. Возникновение сегнетоэлектрического перехода определялось рентгенографически и электронографически, а также непосредственно диэлектрическими измерениями. В ходе исследований было показано, что спонтанная деформация не обнаруживается для частиц, диаметр которых меньше 1500 Å. Из этого был сделан вывод о том, что частицы такого размера уже не могут спонтанно поляризоваться. Вместе с тем частицы диаметром больше 4000 Å имеют обычные сегнетоэлектрические свойства, как и крупные кристаллы. Оказалось (как этого и следовало ожидать), что критический размер уменьшается при увеличении диэлектрической проницаемости, окружающей среды; когда же эта среда становится проводящей, критического размера уже не существует совсем (частицы диаметром около 500 Å в проводящей среде еще обнаруживают сегнетоэлектрические свойства).

Для истолкования этих результатов на основе рассмотрения энергии стенок и их толщины необходимо развить молекулярную теорию стенки, исходя из модельных представлений. Поскольку рассмотрение модели, отражающей реальную картину в кристаллах KDP, необычайно сложно, Кенциг и Зоммерхальдер [30] выбрали простую модель: объемноцентрированную кубическую решетку с точечными диполями, направленными вдоль [001] при абсолютном нуле температуры. Было принято, что доменная стенка параллельна плоскости (100), а энергия ее вычислялась как разность между энергиями состояния со стенкой и состояния без стенки. При этом для дипольной энергии стенки была получена следующая формула:

$$\sigma_{\text{дип}} = 0{,}88P^2a,$$

где P — величина поляризации внутри доменов и a — постоянная решетки. Эта формула была применена для грубой оценки порядка величины энергии стенок в KH_2PO_4 при использовании экспериментально найденного критического размера частиц. При этом получилось, что энергия стенок равна приблизительно 40 *эрг/см*^{2}, а толщина стенки составляет 2—3 параметра элементарной ячейки.

Были предложены и другие молекулярные модели доменной стенки в KH_2PO_4 [5], в том числе «поляризованные» стенки (где изменение знака поляризации происходит путем двух последовательных поворотов диполей на 90°) и «нейтральные» стенки (внутри которых дипольные моменты полностью скомпенсированы). Однако строгое математическое рассмотрение этих моделей оказывается весьма сложным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Busch G., Scherrer P., Naturwiss., **23**, 737 (1935).
2. Busch C., Helv. Phys. Acta., **11**, 269 (1938).
3. Baumgartner H., Helv. Phys. Acta, **24**, 326 (1951).
4. Baumgartner H., Helv. Phys. Acta, **23**, 651 (1950).
5. Barkla H. M., Finlayson D. M., Phil. Mag., **44**, 109 (1953).
6. Bantle W., Helv. Phys. Acta, **15**, 373 (1942).
7. Bantle W., Caflish C., Helv. Phys. Acta, **16**, 235 (1943).
8. Bergmann L., Der Ultraschall, Zürich, 1954. (Имеется перевод: Л. Бергман, Ультразвук и его применение в науке и технике, ИЛ, 1957.)
9. Bacon G. E., Neutron Diffraction, Oxford, 1955. (Имеется перевод: Дж. Бэкон, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.)
10. Bacon G. E., Pease R. S., Proc. Roy. Soc., **A220**, 397 (1953).
11. Bacon G. E., Pease R. S., Proc. Roy. Soc., **A230**, 359 (1955).
12. Bjorkstam J. L., Uehling E. A., Phys. Rev., **114**, 961 (1959).
13. Baumgartner H., Jona F., Känzig W., Ergeb. exakt. Naturwiss., **23**, 235 (1950).
14. Blinc R., Hadzi D., Molec. Phys., **1**, 391 (1958).
15. Bethe H., Proc. Roy. Soc., **A150**, 552 (1935).
16. Beck M., Gränicher H., Helv. Phys. Acta, **23**, 522 (1950).
17. Blinc R., Journ. Phys. Chem. Solids, **13**, 204 (1960).
18. Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1946. (Имеется перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практические применения, ИЛ, 1949.)
19. Devonshire A. F., Phil. Mag. Suppl., **3**, 85 (1954).
20. De Quervain M., Helv. Phys. Acta, **17**, 509 (1944).
21. Danner H. R., Pepinsky R., Phys. Rev., **99**, 1215 (1955).
22. Ess H., Thesis, Eidg. Techn. Hochschule, Zürich (1946) (не опубликовано).
23. Frazer B. C., Pepinsky R., Acta Cryst., **6**, 273 (1953).
24. Forsbergh P. W., Jr., Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956.
25. Grindlay J., Ter Haar D., Proc. Roy. Soc., **A250**, 266 (1959).
26. Jona F., Helv. Phys. Acta, **23**, 795 (1950).
27. Jaccard C., Känzig W., Peter M., Helv. Phys. Acta, **26**, 521 (1953).
28. Ketelaar J. A. A., Acta Cryst., **7**, 691 (1954).
29. Känzig W., Phys. Rev., **87**, 385 (1952).
30. Känzig W., Sommerhalder R., Helv. Phys. Acta, **26**, 609 (1953).
31. Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, v. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
32. Levy H. A., Peterson S. W., Simonsen S. H., Phys. Rev., **93**, 1120 (1954).
33. Ландсберг Г. С., Барышанская Ф. С., ДАН СССР, **61**, 1027 (1948).
34. Lord R. C., Merrifield R. E., Journ. Chem. Phys., **21**, 166 (1953).
35. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and their Application to Ultrasonics, New York, 1950. (Имеется перевод: У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике, ИЛ, 1952.)
36. Mason W. P., Phys. Rev., **69**, 173 (1946).
37. Matthias B. T., Phys. Rev., 85, 723 (1952).

Megaw H. D., Ferroelectricity in Crystals, London, 1957.
Murphy G. M., Weiner G., Oberly J. J., Journ. Chem. Phys., **22**, 1322 (1954).
Mitsui T., Furuichi J., Phys. Rev., **90**, 193 (1953).
Matthias B., Merz W., Helv. Phys. Acta, **19**, 227 (1946).
Newman R., Journ. Chem. Phys., **18**, 669 (1950).
Oberly J. J., Weiner G., Journ. Chem. Phys., **20**, 740 (1952).
Pockels F., Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig, 1906.
Peterson S. W., Levy A. H., Simonsen S. H., Journ. Chem. Phys., **21**, 2084 (1953).
Pelah I., Lefkowitz I., Kley W., Tunkelo E., Phys. Rev. Lett., **2**, 94 (1959).
Pirenne J., Helv. Phys. Acta, **22**, 479 (1949).
Pauling L., Journ. Am. Chem. Soc., **57**, 2680 (1935).
Pirenne J., Physica, **15**, 1019 (1949).
Rundle R. E., Parasol M., Journ. Chem. Phys., **20**, 1487 (1952).
Stephenson C. C., Hooley J. G., Journ. Am. Chem. Soc., **66**, 1397 (1944).
Stephenson C. C., Corbella J. M., Russell L. A., Journ. Chem. Phys., **21**, 1110 (1953).
Seidl F., Tschermak's mineral. u. petrog. Mitt, **1**, 432 (1950).
Slater J. C., Journ. Chem. Phys., **9**, 16 (1941).
Shirane G., Oguchi T., Journ. Phys. Soc. Japan, **4**, 172 (1949).
Stephenson C. C., Zettlemoyer A. C., Journ. Am. Chem. Soc., **66**, 1402 (1944).
Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE, **43**, 1738 (1955).
Sonko M., Phys. Rev., **121**, 1599 (1961).
Takahashi H., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **23**, 1069 (1941).
Takagi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **3**, 271 (1948); Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **23**, 44 (1941).
Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., **A179**, 399 (1942); **A188**, 358 (1947); Nature, **156**, 20 (1945).
Unterleitner F., Okaya Y., Vedam K., Pepinsky R., Abstracts Annual Meeting Am. Cryst. Assoc., Ithaca, New York, July (1959).
Von Arx A., Bantle W., Helv. Phys. Acta, **16**, 211 (1943); **17**, 298 (1944).
Yomosa S., Nagamiya T., Progr. Theoret. Phys., **4**, 263 (1949).
Walker A. C., Journ. Franklin Inst., **250**, 481 (1950).
West J., Zs. Krist., **74**, 306 (1930).
Zwicker B., Helv. Phys. Acta, **19**, 523 (1946).
Zwicker B., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, **17**, 346 (1944).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

69. Влох О. Г., Кристаллография, **7**, 632 (1962).
70. Гаврилова И. В., Кузнецова Л. И., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 4, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 85.
71. Жолудев И. С., Влох О. Г., Кристаллография, **3**, 639 (1958).
72. Най Дж., Физические свойства кристаллов, ИЛ, 1960.
73. Козловский В. Х., Кристаллография, **6**, 225 (1961).
74. Козловский В. Х., Физика твердого тела, **5**, 3294 (1963).
75. Лазарев А. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 322 (1957).
76. Лазарев А. Н., Зайцев А. С., Физика твердого тела, **2**, 2688 (1961).
77. Тошов С. Д., Кристаллография, 8, 680 (1963).
78. Шамбуров В. А., Кристаллография, **7**, 593 (1962); **7**, 730 (1962).

79. Ashkin A., Boyd G. D., Dziedzic J. M., Phys. Rev. Lett., **11**, 14 (1963).
80. Barner A. S., Bull. Am. Phys. Soc., **7**, 439 (1962).
81. Bass M., Franken P. A., Ward J. F., Weinreich G., Phys. Rev. Lett., **9**, 446 (1936).
82. Bjorkstam J. L., Jones E. D., Silsbee H. B., Uehling E. A., Journ. Chem. Phys., **37**, 469 (1962).
83. Blinč R., Journ. Phys. Chem. Solids, **13**, 204 (1960).
84. Boyne H. S., Martin W. C., Journ. Opt. Soc. Amer., **52**, 880 (1962).
85. Gennes P. G., de, Solid State Comm., **1**, 132 (1963).
86. Giordmaine J. A., Phys. Rev. Lett., **8**, 19 (1962).
87. Dennis J. H., Kingston R. H., Appl. Optics, **2**, 1334 (1963).
88. Donche L., le, Montagner S., le, Compt. rend., **256**, 4406 (1963).
89. Hadži D., Journ. Chem. Phys., **34**, 1445 (1961).
90. Hill R. M., Ichiki S. K., Phys. Rev., **130**, 150 (1963).
91. Hill R. M., Ichiki S. K., Phys. Rev., **132**, 1603 (1963).
92. Himbarger R. L., Bjorkstam J. L., Appl. Phys. Lett., **3**, 109 (1963).
93. Hughes W. E., Moulton W. G., Journ. Chem. Phys., **39**, 1359 (1963).
94. Kaminow I. P., Harding G. O., Phys. Rev., **129**, 1562 (1963).
95. Kleinman D. A., Phys. Rev., **128**, 1761 (1962).
96. Maker P. D., Terhune R. W., Nisenoff M., Savage C. M., Phys. Rev. Lett., 8, 21 (1962).
97. Mayer R. J., Bjorkstam J. L., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 619 (1962).
98. Miller R. C., Kleinman D. A., Savage A., Phys. Rev. Lett., **11**, 146 (1963).
99. Montagner S., le, Le Bot I., Hagene M., Lasbleis F., Le Page M., Compt. rend., **242**, 475 (1956).
100. Savage A., Miller R. C., Appl. Optics, **1**, 661 (1962).
101. Schmidt V. H., Uehling E. A., Phys. Rev., **126**, 447 (1962).
102. Silsbee H. B., Uehling E. A., Schmidt V. H., Phys. Rev., **133**, A165 (1964).
103. Sliker T. R., Burlage S. R., Journ. Appl. Phys., **34**, 1837 (1963).
104. Tamai T., Achiwa M., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 917 (1963).
105. Van der Ziel J. P., Appl. Phys. Lett., **5**, 27 (1964).
106. Von Hippel A., Tables of Dielectric Materials, Vol. IV, New York, 1953.
107. Wakuta Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 672 (1963).
108. Ward J. F., Franken P. A., Phys. Rev., **133**, A183 (1964).
109. Wright J. K., Proc. IEEE, **51**, 1639 (1963).
110. Zernike F., Journ. Opt. Soc. Am., **54**, 1215 (1964).

Глава IV

ТИТАНАТ БАРИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария ($BaTiO_3$) — в настоящее время наиболее подробно исследованный сегнетоэлектрический материал. Его изучение с точки зрения физики твердого тела представляет огромный интерес, поскольку этот кристалл имеет наиболее простую структуру по сравнению со всеми другими известными сегнетоэлектриками. Поэтому можно полагать, что именно при изучении $BaTiO_3$ удастся скорее всего понять природу сегнетоэлектрического эффекта. Интерес к титанату бария объясняется также широкими возможностями его практического применения, так как наряду с высокой механической прочностью и большой химической устойчивостью $BaTiO_3$ обнаруживает сегнетоэлектрические свойства не только при комнатной, но и при более высоких температурах и, наконец, легко может быть изготовлен в виде поликристаллических керамических образцов.

Аномальные диэлектрические свойства титаната бария были открыты на керамических образцах независимо Вейнером и Саломоном в Соединенных Штатах, Огава в Японии, Вулом и Гольдманом в Советском Союзе. О том, что $BaTiO_3$ является сегнетоэлектриком, впервые сообщили в 1945—1946 гг. Хиппель и др. [234], а также независимо от них Вул и Гольдман [244]. С тех пор наиболее значительная часть обширной литературы по титанату бария посвящается поликристаллической керамике. Первые монокристаллы титаната бария были выращены в Швейцарии в 1947 г. Однако быстрый прогресс в исследовании монокристаллов начался лишь после того, как Ремейка [197][1)] в 1954 г. опубликовал свой метод, позволяющий легко выращивать большие монокристаллы. Ввиду важности этого вопроса в § 12 рассматриваются методы выращивания монокристаллов $BaTiO_3$. В данной главе описываются и обсуждаются главным образом свойства монокристаллов; краткий обзор свойств керамического титаната бария приводится в § 13.

Температура Кюри титаната бария близка к 120° С. Неполярная фаза $BaTiO_3$ принадлежит к кубической центросимметричной

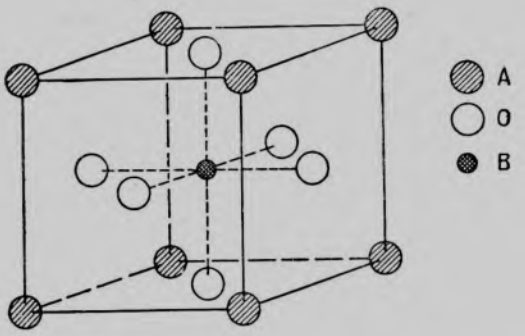
[1)] См. также US Patent 2852400 (16 сентября 1958 г.).

точечной группе $m3m$ и, следовательно, не обладает пьезоэлектрическими свойствами. Кубическая фаза титаната бария имеет *перовскитовую* структуру. Такая структура характерна для большой группы соединений, описываемых общей формулой ABO_3, к которой принадлежит также встречающийся в природе минерал $CaTiO_3$, называемый перовскитом. На фиг. 4.1 изображена элементарная ячейка кубической перовскитовой решетки.

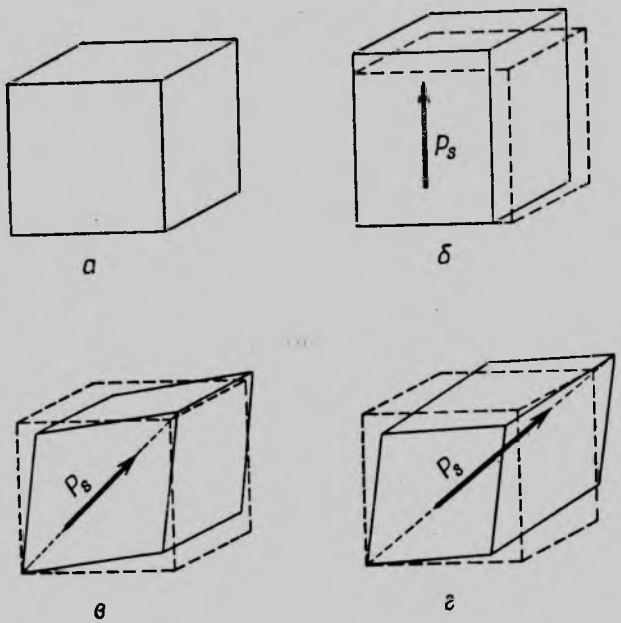
Полярная фаза, т. е. стабильная при температуре ниже 120° С, имеет тетрагональную симметрию (точечная группа $4mm$). Следовательно, ось симметрии четвертого порядка (тетрагональная ось c) является полярной. Эта ось параллельна одному из направлений ⟨100⟩ исходной кубической ячейки. Тетрагональная элементарная ячейка получается в результате следующего искажения исходной кубической ячейки: одно ребро последней удлиняется и становится тетрагональной осью c, два других ребра сокращаются и становятся тетрагональными осями a. Это искажение схематически изображено на фиг. 4.2, *б*. Поскольку в кубической фазе имеются шесть эквивалентных направлений ⟨100⟩, направление спонтанной поляризации может быть параллельно любому из этих шести направлений. Поэтому в кристаллах $BaTiO_3$ образуется более сложная доменная структура, чем в кристаллах триглицинсульфата и дигидрофосфата калия (см. соответственно гл. II и III).

Тетрагональная фаза титаната бария наиболее изучена, во-первых, потому, что эта фаза структурно наиболее проста и, кроме того, именно она является стабильной при комнатной температуре.

Титанат бария отличается от рассмотренных выше сегнетоэлектриков тем, что при понижении температуры в нем наблюдаются еще два фазовых перехода. Тетрагональная фаза стабильна от 120° С до примерно 5° С. Ниже 5° С возникает новая фаза, имеющая ромбическую симметрию и принадлежащая к точечной группе mm. Эта фаза также сегнетоэлектрическая, но направление спонтанной поляризации оказывается теперь параллельным одному из направлений ⟨110⟩ исходной кубической ячейки. Элементарную ячейку ромбической фазы, стабильной ниже 5° С, можно представить как результат искажения исходной кубической ячейки, стабильной выше 120° С. Это искажение состоит в том, что одна из диагоналей грани исходной кубической ячейки удлиняется и становится ромбической осью a (полярной), а другая диагональ сокращается и становится ромбической осью b. Поскольку в кубической фазе имеются 12 эквивалентных направлений ⟨110⟩, в ромбической фазе возможны 12 направлений спонтанной поляризации. При рассмотрении некоторых задач оказывается удобным сохранить ориентацию осей (почти) параллельной исходным кубическим осям. В этом случае для ромбической



Ф и г. 4.1. Кубическая перовскитовая структура соединений ABO_3.



Ф и г. 4.2. Элементарные ячейки четырех фаз кристалла $BaTiO_3$.

а — кубическая, стабильная выше 120° С; *б* — тетрагональная, стабильная между 120 и 5° С; *в* — ромбическая, стабильная между 5 и —90° С; *г* — ромбоэдрическая, стабильная ниже —90° С. Штриховыми линиями на *б* — *г* изображена исходная кубическая ячейка. Жирной стрелкой показано направление спонтанной поляризации в каждой фазе.

фазы выбирают элементарную ячейку с моноклинной геометрией (фиг. 4,2, *в*).

Ромбическая фаза титаната бария стабильна от 5° С примерно до —90° С. При —90° С наблюдается третий фазовый переход, и симметрия кристалла изменяется от ромбической к ромбоэдрической. Точечная группа этой низкотемпературной фазы $3m$, и полярная ось параллельна одному из направлений ⟨111⟩ исходной кубической ячейки. Ромбоэдрическое искажение исходной кубической элементарной ячейки состоит в ее растяжении по одной из пространственных диагоналей (фиг. 4.2, *г*). Поскольку в кубической фазе имеются восемь эквивалентных направлений ⟨111⟩, в ромбоэдрической фазе имеется столько же разрешенных направлений спонтанной поляризации [1]).

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Кубическая фаза $BaTiO_3$ характеризуется только одним главным значением диэлектрической проницаемости; в случае же тетрагональной фазы таких главных значений два: ε_a и ε_c. Эти величины могут быть измерены на *однодоменном* кристалле. В ромбической и ромбоэдрической фазах очень трудно получить однодоменные кристаллы, поэтому главные диэлектрические проницаемости невозможно измерить без применения смещающих полей.

Первые подробные исследования диэлектрических свойств монокристаллов $BaTiO_3$ были проведены Мерцем [142]. Впоследствии Кросс [32] и другие исследователи (о которых будет говориться ниже) расширили и дополнили результаты, полученные Мерцем. На фиг. 4.3 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной в слабом переменном поле, расположенном вдоль псевдокубических направлений ⟨100⟩ [142]. На этом графике четкий смысл имеют только значения диэлектрических проницаемостей, относящиеся к тетрагональной фазе, так как они были получены на тщательно отобранных и надлежащим образом ориентированных однодоменных кристаллах. В ромбической же фазе кристалл обычно состоит из совокупности доменов с различно ориентированными полярными осями. Поэтому

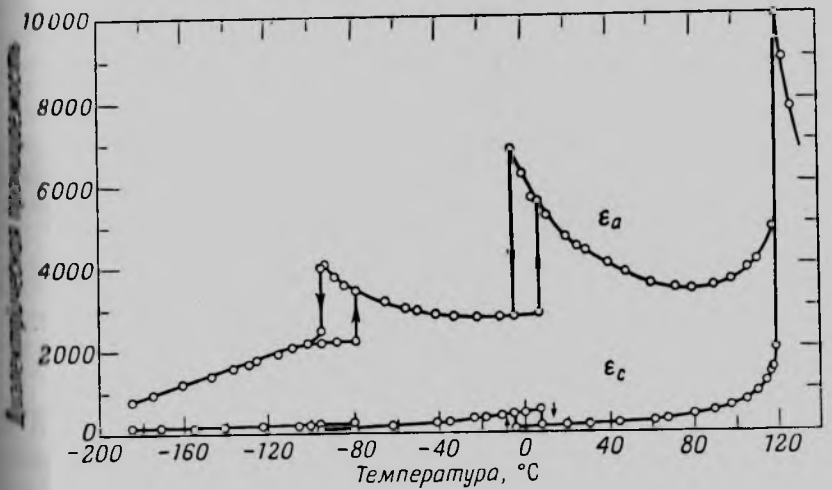
[1]) Число разрешенных направлений спонтанной поляризации n в каждой сегнетоэлектрической фазе любого сегнетоэлектрического кристалла выражается формулой

$$n = G_n : G_p,$$

где G_n и G_p — порядок групп симметрии соответственно исходной неполярной фазы и данной сегнетоэлектрической фазы (см. [284, 285]; там же рассмотрены общие геометрические законы двойникования сегнетоэлектрических доменов).— *Прим. ред.*

нялось, можно было бы ожидать, что измеряемые диэлектрические проницаемости будут иметь некоторые усредненные значения. Тем не менее из фиг. 4.3 видно, что в температурном интервале между 5 и —90° С график состоит из двух раздельных кривых.

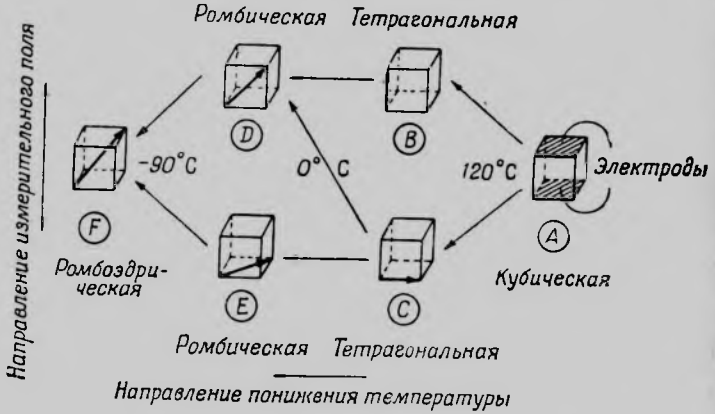
Существование этих двух кривых, соответствующих кривым, относящимся к тетрагональной фазе, можно понять, обращаясь к фиг. 4.4. Дело в том, что у кристалла B, использовавшегося для



Фиг. 4.3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов $BaTiO_3$ (по Мерцу [142]).
Значения ε_a и ε_c в тетрагональной фазе даны для однодоменного кристалла.

измерения ε_c в тетрагональной фазе, вероятность ориентации D полярной оси при переходе в ромбическую фазу больше вероятности ориентации E. Это объясняется тем, что возникновение ориентации D сопровождается скачкообразным изменением направления полярной оси всего на 45°, тогда как при появлении ориентации E этот скачок составляет 90°. Для кристалла же C, использовавшегося для измерения ε_a в тетрагональной фазе, вероятность возникновения ориентации D или E одинакова. Поэтому в области существования ромбической фазы нижняя ветвь на фиг. 4.3 соответствует диэлектрической проницаемости вдоль псевдокубического направления [001], т. е. величине $\varepsilon_{45°a,b}$. Верхняя же ветвь представляет собой продолжение кривой для ε_a в области существования тетрагональной фазы и соответствует среднему значению величин ε_c и $\varepsilon_{45°a,b}$ для ромбической фазы; величина этого среднего зависит от относительного количества доменов, имеющих соответственно ориентацию E или D.

В ромбоэдрической фазе единственно возможной теперь является ориентация F; диэлектрическая проницаемость, измеренная в направлении псевдокубической оси, должна иметь единственное значение независимо от числа доменов в образце. Поэтому наличие двух кривых на графике при температурах ниже —90° С в настоящее время еще не нашло объяснения. Мы обсудим этот вопрос несколько более подробно в § 6.



Ф и г. 4.4. Схематическое изображение возможных ориентаций полярной оси в кристалле $BaTiO_3$ по отношению к направлению слабого измерительного поля, приложенного вдоль псевдокубического направления [001].

Жирной стрелкой внутри каждого кубика показано направление полярной оси. Стрелки между кубиками направлены в сторону конфигураций, реализация которых наиболее вероятна при каждом переходе.

Анализ кривых на фиг. 4.3 позволяет сделать некоторые интересные заключения. Прежде всего можно заметить, что диэлектрическая проницаемость ε_c вдоль полярной оси много меньше проницаемости ε_a в перпендикулярном направлении. (У рассмотренных выше кристаллов TGS и KDP ситуация была обратной.) По данным Мерца, приведенным на фиг. 4.3, значения ε_c и ε_a при комнатной температуре равны соответственно около 200 и 4000. Согласно наиболее надежным имеющимся в настоящее время данным, значения главных диэлектрических проницаемостей составляют $\varepsilon_c = 160$ [130] и $\varepsilon_a = 4100$ [7]. Заметим также, что при переходах из тетрагональной в ромбическую фазу и из ромбической в ромбоэдрическую фазу диэлектрическая проницаемость обнаруживает заметные аномалии. Так как эти переходы происходят между упорядоченными состояниями (переходы первого рода), то в обоих случаях наблюдается температурный гистерезис с шириной области около 10°. Наконец, мы видим, что переход

в точке Кюри является переходом первого рода. Поэтому хотя на фиг. 4.3 не заметен температурный гистерезис в точке Кюри, тем не менее он существует и составляет около 2° С [51, 106].

Диэлектрическая проницаемость кубической фазы подчиняется закону Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$ в температурном интервале приблизительно 100° С. Значения констант, входящих в этот закон, лучше всего определять на малопористых керамических образцах высокой чистоты, поскольку кристаллы, используемые для диэлектрических измерений, никогда не бывают очень чистыми (см. § 12). Наиболее надежными данными являются результаты, полученные Робертсом [189] на керамическом титанате бария. Согласно Робертсу, $C = 1{,}54 \cdot 10^5$ *град*, $T_0 = 118°$ С, $T_c = 130°$ С. Для монокристаллов значение константы Кюри C имеет величину порядка 10^5 *град*. Что же касается ее точного значения, то у разных авторов оно колеблется от 1,5 до $6{,}5 \cdot 10^5$ *град* [51, 81, 106, 143, 189, 234]. Наиболее вероятная причина такого расхождения, по-видимому, заключается в том, что в исследовавшихся кристаллах содержались различного рода примеси и притом в разных количествах. По недавним данным Мерца [143], $C = 1{,}56 \cdot 10^5$ *град*, а согласно Драугарду и Янгу [51], $C = 1{,}73 \times 10^5$ *град*. Эти результаты получены на лучших из выращиваемых в настоящее время кристаллах титаната бария.

В отличие от TGS и KDP температура Кюри — Вейсса T_0 у титаната бария всегда ниже, чем температура Кюри T_c. Это согласуется с ожидаемым поведением диэлектрической проницаемости при переходе первого рода (см. гл. I, § 5). Наиболее надежное значение разности $T_c - T_0$ составляет примерно 10° [51, 143].

Измерения диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь при обходе петли гистерезиса были выполнены Драугардом и др. [64].

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИТАНАТА БАРИЯ НА ВЫСОКИХ ЧАСТОТАХ

При обсуждении частотной зависимости диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ следует иметь в виду, что она различна в разных фазах. Так, в тетрагональной фазе диэлектрическая проницаемость, очевидно, должна падать на частоте, соответствующей пьезоэлектрическому резонансу образца. Ниже частоты пьезорезонанса измеряемая диэлектрическая проницаемость соответствует проницаемости свободного кристалла, выше этой частоты — проницаемости зажатого кристалла. При еще более высоких частотах будет наблюдаться дополнительное падение диэлектрической проницаемости, обусловленное диэлектрической релакса-

цией. В кубической же фазе пьезоэлектрический резонанс отсутствует, поскольку эта фаза является центросимметричной, и значения диэлектрической проницаемости свободного и зажатого кристаллов равны друг другу. Тем не менее на очень высоких частотах все же будет наблюдаться уменьшение диэлектрической проницаемости из-за влияния диэлектрической релаксации.

Измерения Бонда и др. [6] на многодоменных кристаллах показывают, что у пластинок, имеющих площадь примерно 1 $см^2$ и толщину около 1 *мм*, пьезоэлектрический резонанс наблюдается в области частот 10^7 *гц*. На частоте пьезоэлектрического резонанса диэлектрическая проницаемость уменьшается почти в 2 раза. Аналогичные измерения были проведены также Даниэльсоном и др. [52]. Из результатов, полученных Фоусеком [75], следует, что отношение значений диэлектрической проницаемости, измеренных на частотах 10^9 и 10^3 *гц*, равно примерно 0,7—0,8.

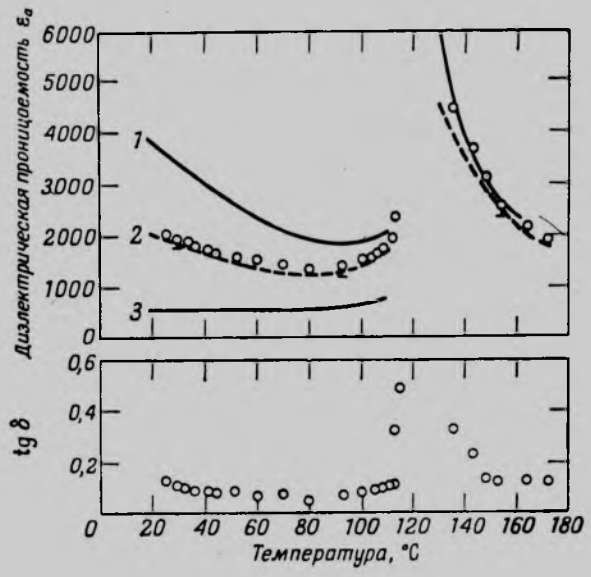
Наиболее надежные данные по высокочастотным диэлектрическим свойствам монокристаллов $BaTiO_3$ были получены Бенедиктом и Дюраном [7] (см. также работы Лурио и Стерна [141], Накамура и Фуруичи [184]). Были исследованы однодоменные кристаллы в интервале температур от 25 до 170° С на частоте $2{,}4 \cdot 10^{10}$ *гц*. На фиг. 4.5 представлены результаты этих измерений. При комнатной температуре высокочастотное значение диэлектрической проницаемости ε_a оказывается примерно вдвое меньше, чем на низких частотах, а значение tg δ на высоких частотах составляет только 0,1. Таким образом, значение ε_a, измеренное на частоте $2{,}4 \cdot 10^{10}$ *гц*, еще равно значению, полученному на частоте, лишь немного превышающей частоту пьезоэлектрического резонанса. Следовательно, характеристическая резонансная частота $BaTiO_3$ должна быть выше $2{,}4 \cdot 10^{10}$ *гц*. Действительно, на частотах ниже $5 \cdot 10^{10}$ *гц* релаксация, по-видимому, отсутствует [7]. На той частоте, на которой проводили измерения Бенедикт и Дюран [7], еще выполняется закон Кюри — Вейсса[1]).

Результаты, полученные на керамических образцах $BaTiO_3$, отличаются от данных, относящихся к монокристаллам. Это различие заключается в следующем [185, 236]. В диапазоне частот от 10^9 до 10^{10} *гц* диэлектрическая проницаемость керамического $BaTiO_3$ падает от 1500 примерно до 300, а tg δ возрастает от 0,01 приблизительно до 1. Причины такого уменьшения диэлектрической проницаемости не вполне понятны. Предложенные объяснения учитывают или инерцию доменных границ [107], или пьезоэлектрический резонанс кристаллитов [54, 242, 243]. В кубической же фазе у керамического $BaTiO_3$ Шмит [203] вообще не

[1]) См. также [327, 482, 448, 398, 330]. Теория дисперсии диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ развита в [335, 336].— *Прим. ред.*

обнаружил падения диэлектрической проницаемости вплоть до $0{,}4 \cdot 10^9$ *гц*, а Паулес и Джексон [185] заметили лишь слабое ее уменьшение [1]).

Поведение высокочастотных характеристик керамического (Ba,Pb) TiO_3 при низких температурах было исследовано Рабен-



Ф и г. 4.5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_a и потерь tg δ в кристаллах $BaTiO_3$ (по Бенедикту и Дюрану [7]).

Сплошные кривые — значения диэлектрической проницаемости свободного (*1*) и зажатого (*3*) кристаллов, построенные по теории Девоншира [54]. Штриховая кривая (*2*) представляет усредненное значение ε_a, полученное из измерений на пяти кристаллах при частоте $2{,}4 \cdot 10^{10}$ *гц*. Кружками обозначены экспериментальные точки для одного из исследовавшихся кристаллов.

хорстом и Меличерсиком [190]. Измерения проводились в температурном интервале от 20 до —180° С на частоте $9{,}1 \cdot 10^9$ *гц*. Оказалось, что при комнатной температуре высокочастотное значение диэлектрической проницаемости составляет около $^1/_4$ ее значения при низких частотах. Это согласуется с результатами, обсуждавшимися выше. При переходах из тетрагональной в ромбическую и из ромбической в ромбоэдрическую фазу были обнаружены

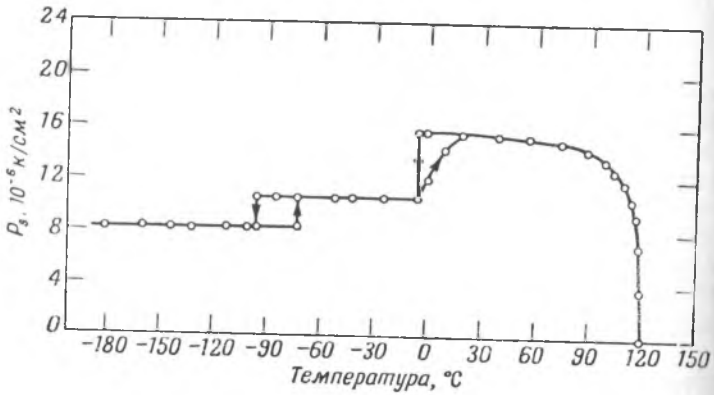
[1]) См. также [363, 327, 315, 481, 425, 412, 324, 330, 359].— *Прим. ред.*

аномалии в поведении высокочастотной диэлектрической проницаемости.

Из проведенного рассмотрения диэлектрических свойств $BaTiO_3$ на высоких частотах видно, что в этой области необходимы дальнейшие исследования. Однако то обстоятельство, что (в монокристаллах) при частотах ниже $5 \cdot 10^{10}$ *гц* релаксация не наблюдается, показывает, что нелинейные диэлектрические свойства $BaTiO_3$ сохраняются вплоть до частот $5 \cdot 10^{10}$ *гц*.

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ

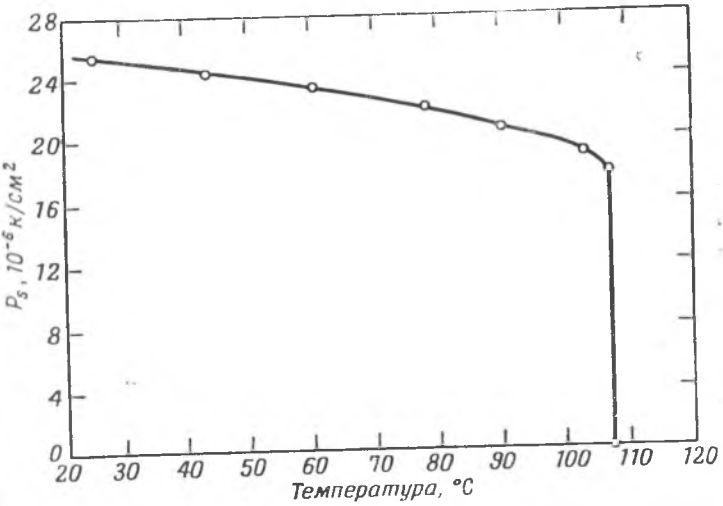
Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s монокристаллов $BaTiO_3$, измеренная Мерцем [142] с помощью схемы Сойера и Тауэра (см. гл. I, § 1), представлена на фиг. 4.6. Экспериментальные точки были получены при измерении спонтанной



Ф и г. 4.6. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла $BaTiO_3$, измеренная вдоль псевдокубического направления [100] (по Мерцу [142]).

поляризации вдоль псевдокубического направления [100]. Поскольку в ромбической фазе вектор P_s ориентирован вдоль псевдокубического направления [110], величина P_s в этой фазе получается умножением на $\sqrt{2}$ соответствующих экспериментальных значений, приведенных на графике. Аналогично, чтобы получить величину P_s в ромбоэдрической фазе, экспериментальные значения, приведенные на графике, следует умножить на $\sqrt{3}$. Возникновение спонтанной поляризации в точке Кюри (как можно видеть из фиг. 4.6) происходит не скачком, а плавно. Однако позднее было показано, что такой ход спонтанной поляризации обусловлен несовершенствами и неоднородностями в исследовавшихся

кристаллах. Действительно, измерения на очень хороших кристаллах, выполненные Кенцигом и Мейером [108] и Мерцем [143], показывают, что спонтанная поляризация возникает скачком (фиг. 4.7). Величина спонтанной поляризации при комнатной температуре составляет $26 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Меньшие значения спонтанной поляризации, о которых говорилось выше (см. фиг. 4.6), следует отнести за счет худшего качества исследовавшихся кристаллов, в которых значительное число доменов не переориентируется при наложении электрического поля.



Фиг. 4.7. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристалла $BaTiO_3$ в тетрагональной фазе (по Мерцу [143]).

Чайновис [30] предложил новый метод измерения спонтанной поляризации сегнетоэлектрических кристаллов и применил его для исследования $BaTiO_3$. Метод состоит в том, что при помощи источника импульсов инфракрасного излучения температура кристалла периодически меняется, а возникающий при этом пироэлектрический ток усиливается и затем измеряется. Основная идея этих измерений заключается в следующем. Пусть при температуре T спонтанная поляризация кристалла равна P_s. Изменение температуры dT вызывает изменение поляризации dP_s. Если изменение температуры происходит за время dt, то скорость изменения поляризации составляет dP_s/dt, в результате чего во внешней цепи протекает ток плотностью

$$i = \frac{dP_s}{dt} = \left[\left(\frac{dP_s}{dT}\right)\left(\frac{dT}{dT}\right)\right]_T. \qquad (4.1)$$

Если скорость изменения температуры (dT/dt) поддерживать постоянной при разных температурах T, то плотность тока i пропорциональна dP_s/dT. Таким образом, интегрируя зависимость $i(T)$, можно получить зависимость $P_s(T)$. Это, однако, не дает абсолютной величины P_s. Чтобы ее получить, кривая $P_s(T)$ должна быть нормирована.

Следует заметить, что метод Чайновиса отличается от классических статических методов пироэлектрических измерений (см., например, книгу Кэди [31]) тем, что он является динамическим. Измеряемая величина в первую очередь зависит *от скорости изменения температуры* dT/dt, а не от абсолютной величины этого изменения. Расчет показывает, что в случае $BaTiO_3$ напряжение ΔV, возникающее на кристалле при изменении температуры ΔT, составляет примерно 15 *в/град* при 30° С. Применяя соответствующий усилитель, легко заметить изменения температуры порядка 10^{-5}—10^{-6} °С [30].

Измерения зависимости пироэлектрического тока i от температуры в тетрагональной и кубической фазах $BaTiO_3$ показывают, что изменения тока соответствуют зависимости $P_s(T)$ [30]. Такой метод исследования пироэлектрического эффекта имеет то преимущество, что он позволяет изучать поляризацию без ее разрушения, т. е. не прибегая к изменению ориентации доменов в данном кристалле, как это требуется в случае снятия петли гистерезиса. Следует, однако, заметить, что пироэлектрический сигнал определяется главным образом пироэлектрическим коэффициентом dP/dT, который может и не зависеть от величины *обратимой* поляризации.

Исследование пироэлектрического эффекта подтверждает вывод о том, что переход в точке Кюри у $BaTiO_3$ является фазовым переходом первого рода. Пироэлектрический эффект в кубической фазе можно индуцировать с помощью электрического поля [30]. Существование такого индуцированного пироэлектрического эффекта при температурах выше точки Кюри согласуется с предсказаниями термодинамической теории сегнетоэлектриков [55] (см. § 3)[1]).

Хусими и др. [93—95, 119] предложили еще один способ измерения спонтанной поляризации, основанный на определении пьезоэлектрических модулей кристалла с помощью ультразвуковой методики. Принципиально способ заключается в следующем. Если к однодоменному кристаллу $BaTiO_3$ приложить механическое напряжение вдоль полярной оси, то на поверхности (001) возникнут свободные заряды, обусловленные пьезоэлектрическим

[1]) О пироэффекте в керамическом $BaTiO_3$ см. [473, 316, 386].— *Прим. ред.*

эффектом (см. § 5). Очевидно, что если в кристалле имеется одинаковое число положительных и отрицательных доменов, то эти заряды скомпенсируются. Если же кристалл частично поляризован, то отношение измеренного при этом пьезоэлектрического модуля d к фактической макроскопической поляризации P образца равно отношению модуля d_{31} однодоменного кристалла к спонтанной поляризации P_s, т. е. $d/P = d_{31}/P_s$.

Таким образом, измерение пьезоэлектрических модулей может дать информацию о поляризации. Значения спонтанной поляризации $BaTiO_3$, определенные Хусими, намного превышают величины, полученные из петель гистерезиса. Это, по-видимому, объясняется тем, что в результате продолжительного действия смещающих полей возникают заряды непьезоэлектрического происхождения[1]).

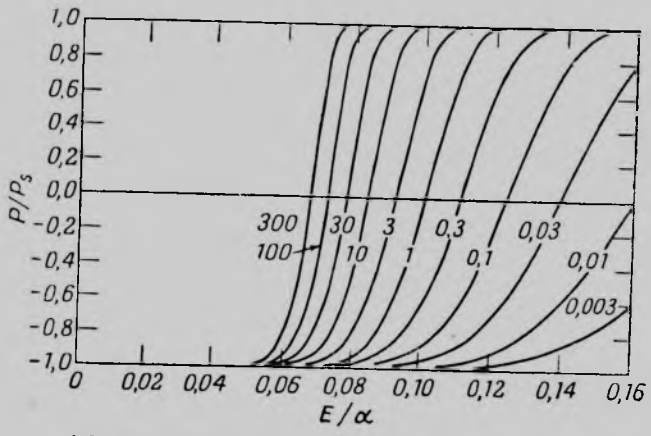
КОЭРЦИТИВНОЕ ПОЛЕ

Петли гистерезиса у хороших монокристаллов $BaTiO_3$ имеют четко выраженную прямоугольную форму. Значение коэрцитивного поля, измеренного при комнатной температуре, колеблется для разных кристаллов от 500 до 2000 *в/см* [130, 143, 245]. Эти наблюдаемые экспериментально значения гораздо меньше тех, которые можно было бы ожидать, исходя из термодинамической теории (см. гл. I, § 5). Теоретическое значение коэрцитивного поля имеет величину порядка 10^5 *в/см* [130] и характеризует то критическое поле, при котором вектор поляризации из метастабильного положения, антипараллельного полю, переориентируется в стабильное положение, параллельное полю. Существенно меньшие значения коэрцитивного поля, наблюдаемые экспериментально, свидетельствуют о том, что кристалл в действительности выходит из такого метастабильного состояния задолго до того, как оно окажется нестабильным. Чтобы понять, как это происходит, необходимо изучить механизм переполяризации. В § 8 этот вопрос будет обсуждаться подробно, однако уже сейчас можно предугадать некоторые результаты, относящиеся к величине коэрцитивного поля.

Мерц [152] экспериментально показал, что при низких температурах скорость, с которой поляризация изменяет знак, пропорциональна $\exp(-\alpha/E)$, где E — напряженность приложенного поля, а α — параметр, зависящий от температуры. Это означает, что говорить о строго определенной величине коэрцитивного поля не имеет смысла. Значение поля, при котором поляризация изменяет свое направление на противоположное, зависит от времени, необходимого для ее переориентации. Таким образом,

[1]) См. также [478].— *Прим. ред.*

оказывается, что форма петли гистерезиса зависит от скорости изменения приложенного поля. Это было очень убедительно показано Ландауером и др. [130]. Исходя из экспоненциального закона,



Ф и г. 4.8. Совокупность кривых, отражающих зависимость коэрцитивного поля кристаллов $BaTiO_3$ от скорости изменения и амплитуды приложенного поля (по Ландауеру и др. [130]).

По оси ординат отложены относительные значения поляризации, изменяющиеся от $-P_s$ до $+P_s$. По оси абсцисс отложена линейно изменяющаяся во времени величина E/α.

Цифры на кривых обозначают приблизительную скорость роста приложенного поля, выраженную в относительных единицах. За единицу выбрана такая скорость нарастания поля, при которой за 1 *мсек* напряженность поля достигает 1000 *в/см*.

экспериментально найденного Мерцем, эти исследователи предположили, что скорость переполяризации может быть определена следующим образом:

$$\frac{dP}{dt} = F(P)\, e^{-\alpha/E(t)}.$$

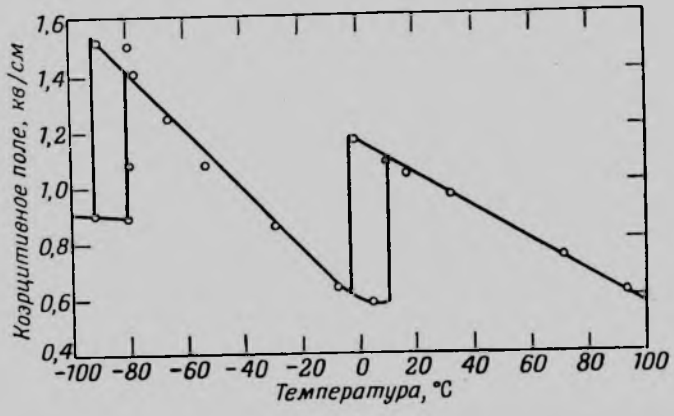
Здесь функция $F(P)$ учитывает то обстоятельство, что скорость переключения зависит от того, в какой части объема кристалла поляризация уже изменила знак.

Чтобы проинтегрировать это уравнение, необходимо сделать некоторые предположения относительно функций $F(P)$ и $E(t)$. Так как обычно при измерениях петель гистерезиса напряжение изменяется со временем синусоидально, т. е. $E(t) = E_0 \sin \omega t$, то функцию $E(t)$ можно заменить приближенным соотношением

$$E = E_0 \omega t = E' t,$$

если только пиковое напряжение достаточно велико по сравнению с коэрцитивным полем. Поэтому E' представляет собой скорость нарастания поля. При этих условиях интегрирование уравнения,

определяющего dP/dt, приводит к результатам, показанным на фиг. 4.8; эти кривые иллюстрируют зависимость формы петли гистерезиса, а следовательно, и коэрцитивного поля от скорости



Ф и г. 4.9. Температурная зависимость коэрцитивного поля кристалла $BaTiO_3$ (по Видеру [245]).

нарастания приложенного поля. При малых скоростях в данном кристалле успевает произойти изменение знака поляризации, причем переполяризация оказывается практически полной задолго до того, как достигается пиковое значение напряжения. При больших же скоростях возрастания поля переориентация поляризации не успевает закончиться, и коэрцитивное поле увеличивается. Иными словами, это означает, что величина коэрцитивного поля не является вполне определенной характеристикой материала, а зависит от скорости возрастания поля E', т. е. в конечном счете (поскольку $E' = E_0\omega$) от амплитуды E_0 и частоты ω синусоидально изменяющегося приложенного поля. Прямые измерения частотной зависимости коэрцитивного поля $BaTiO_3$ были проведены Видером [246] и Кэмпбеллом [47].

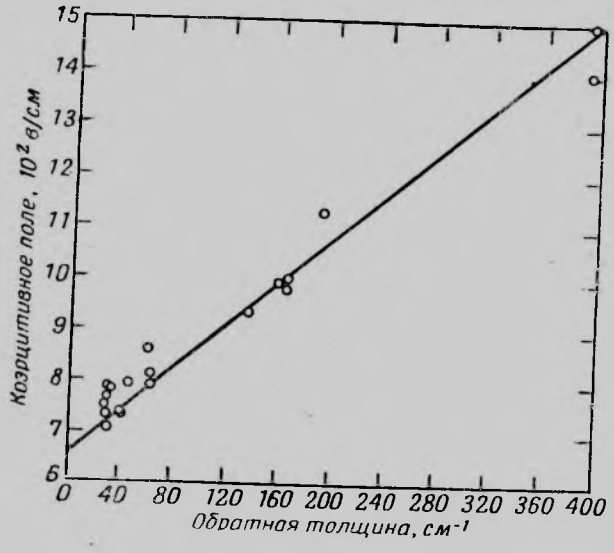
Температурная зависимость коэрцитивного поля, найденная Видером [245] из измерения петель гистерезиса на частоте 60 *гц*, представлена на фиг. 4.9. При этом оказалось, что коэрцитивное поле, измеренное на частоте 60 *гц*, сильно зависит от толщины образца [144]. Экспериментальные результаты можно описать уравнением следующего вида:

$$E_c = E_\infty + \frac{A}{d}; \qquad (4.2)$$

здесь E_∞ — напряженность коэрцитивного поля, которая может быть получена на очень толстых образцах; d — толщина образца,

имеющего коэрцитивное поле E_c; A — константа. Из фиг. 4.10 следует, что $A = 2{,}2$ *в* [144]. Кенциг [109] первым высказал предположение, что такая зависимость коэрцитивного поля от толщины связана с существованием в кристаллах $BaTiO_3$ поверхностного слоя. Чем тоньше кристалл, тем большую роль играет поверхностный слой (при этом, конечно, предполагается, что толщина слоя не зависит от толщины кристалла). Проблема поверхностного слоя будет подробно обсуждаться в § 9.

Теория коэрцитивного поля $BaTiO_3$ была развита Яновцом [101] на основе модели, предложенной Мерцем [152]. Согласно



Ф и г. 4.10. Зависимость коэрцитивного поля на частоте 60 *гц* от обратной толщины кристаллического образца $BaTiO_3$ (по Мерцу [144]).

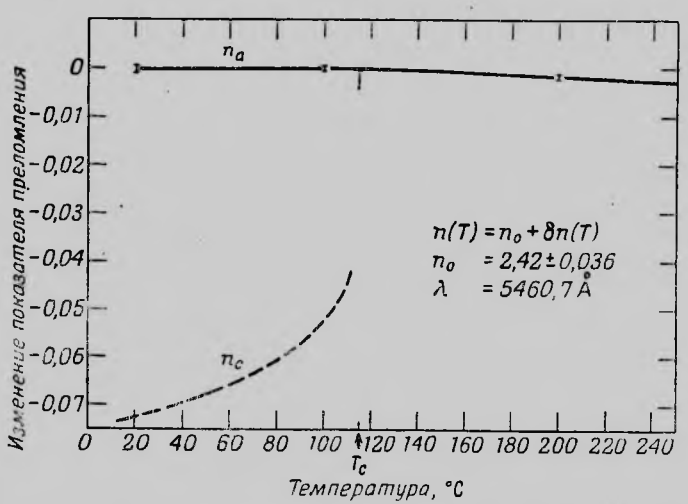
этой модели, переполяризация представляет собой процесс зарождения и роста антипараллельных доменов. В теории Яновца коэрцитивное поле определяется как такое поле, при котором вероятность зарождения антипараллельных доменов начинает резко возрастать. Критические размеры зародышей антипараллельных доменов зависят от толщины кристалла. Теоретическое значение коэрцитивного поля и его зависимость от толщины образца по порядку величины удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными.

Более поздняя теория Абе [5] основывается на предположении, что коэрцитивное поле определяется скоростью роста

доменов в направлении поля. Рассчитанные по этой теории зависимости коэрцитивной силы от поля, толщины кристалла и его температуры также находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными результатами.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Показатель преломления кристаллов $BaTiO_3$ в кубической фазе необычно велик по сравнению с показателем преломления других твердых тел: $n \approx 2{,}4$. Его температурная зависимость,



Фиг. 4.11. Зависимость показателя преломления кристалла $BaTiO_3$ от температуры (по Гофману, Гайдо и Гренихеру).

Сплошная кривая — показатель преломления вдоль оси a (значения получены из интерферометрических измерений и исправлены с учетом теплового расширения в соответствии с данными Мегоу [146]); штриховая кривая — показатель преломления вдоль оси c (при расчете использованы значения, определяемые сплошной кривой, а также результаты измерений двойного лучепреломления, выполненных Мейергофером [145]).

определенная из интерферометрических измерений Гофманом, Гайдо и Гренихером[1]), приводится на фиг. 4.11. Показатель преломления n_a тетрагональной фазы практически не зависит от температуры и не обнаруживает сколько-нибудь заметных аномалий в точке Кюри. В кубической фазе показатель преломления растет с понижением температуры, что указывает на увеличение элек-

[1]) H. Gränicher (Phys. Inst. ETH, Zürich), частное сообщение, март 1960 г.

тронной поляризуемости при приближении к точке Кюри со стороны более высоких температур. Из интерферометрических измерений также следует, что от температуры Кюри до $\sim 400°$ С «оптическая» толщина пластинок $BaTiO_3$ не изменяется, так как уменьшение показателя преломления точно компенсируется линейным тепловым расширением[1]). Температурная зависимость показателя преломления n_c на фиг. 4.11 получена не в результате прямых измерений, а путем расчета по экспериментально определенным значениям n_a и данным по двойному лучепреломлению, опубликованным Мейергофером [145] (см. ниже). Поэтому можно предполагать, что значительные аномалии показателя преломления, о которых ранее сообщали Буш и др. [8], в действительности не являются следствием свойств монокристалла, а, по-видимому, связаны с перестройкой доменной структуры и анизотропными деформациями в исследовавшихся образцах.

Анизотропию коэффициентов оптического поглощения измеряли Казелла и Геллер [48]. Было обнаружено, что коэффициент поглощения на краю полосы поглощения (приблизительно 3,2 *эв*) для света, поляризованного параллельно оси a, несколько больше, чем для света, поляризованного параллельно оси c. Авторы полагают, что эти результаты качественно можно объяснить, если сделать некоторые обоснованные допущения о структуре энергетических зон у полярных кристаллов, каковым является $BaTiO_3$.

Температурная зависимость двулучепреломления $\Delta n = n_c - n_a$, измеренная на четырех различных кристаллах в тетрагональной фазе [145], приведена на фиг. 4.12. При 20° С средняя величина Δn составляет — 0,073. Следовательно, кристалл является оптически отрицательным. Из этих измерений очевидно, что при температуре Кюри величина Δn испытывает скачок и обнаруживает тепловой гистерезис. Легко заметить также сходство температурных зависимостей величин Δn и P_s. Мерц [142] показал, что двойное лучепреломление в тетрагональной фазе обусловлено спонтанным эффектом Керра, возникающим за счет спонтанной поляризации.

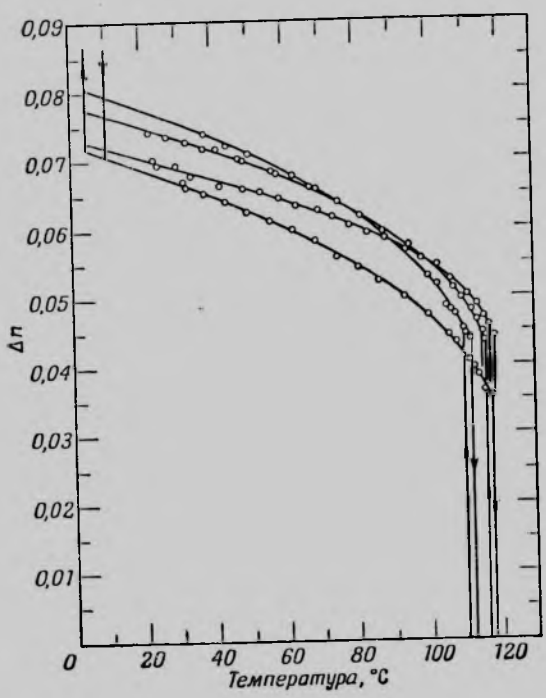
Согласно рассмотрению пьезооптического и электрооптического эффектов, проведенному в гл. III, § 5, мы видим, что изменение поляризационных констант в центросимметричной неполярной фазе составляет

$$\Delta a = px, \tag{4.3}$$

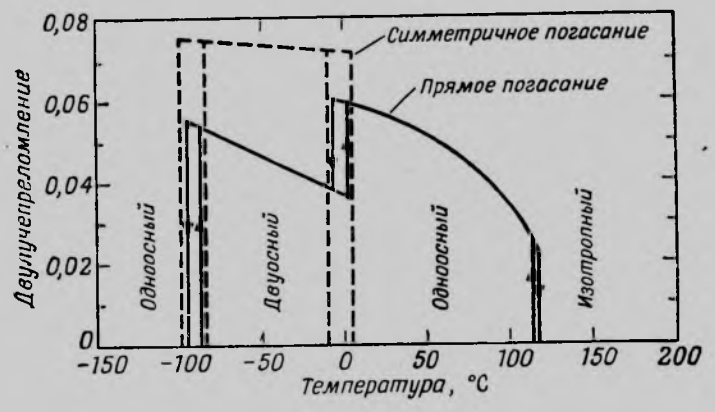
тогда как в тетрагональной полярной фазе оно равно

$$\Delta a = px + rP. \tag{4.4}$$

[1]) См. примечание на стр. 169.



Ф и г. 4.12. Температурная зависимость абсолютной величины двулучепреломления, измеренная на четырех кристаллах $BaTiO_3$ в тетрагональной фазе (по Мейергоферу [145]).



Ф и г. 4.13. Температурная зависимость двулучепреломления кристалла $BaTiO_3$ (по Кэю и Вусдену [110]).

Подставляя значения деформаций x из (1.46) в (4.4), находим

$$\Delta a = -psX + (bp + r)P + qP^2. \quad (4.5)$$

Если учесть, что электрооптический (r) и пьезоэлектрический (b) коэффициенты появляются в результате понижения симметрии кристалла, причем как r, так и b пропорциональны P, то двойное лучепреломление Δn механически свободного кристалла ($X = 0$) можно записать в виде

$$\Delta n = \text{const} \cdot P^2. \quad (4.6)$$

Это соотношение выражает тот факт, что двойное лучепреломление можно рассматривать как следствие квадратичного электрооптического эффекта. Данные оптических и электрических измерений [142] достаточно хорошо удовлетворяют соотношению (4.6). Согласно экспериментальным данным Мейергофера [145], значения $P^2/\Delta n$ лежат в пределах от $0{,}9 \cdot 10^{-8}$ до $1{,}25 \cdot 10^{-8}$ $к^2/см^6$.

В ромбической фазе поведение двойного лучепреломления аналогично его поведению в тетрагональной фазе [145]. При 0° С величина P равна $31 \cdot 10^{-6}$ $к/см^2$, $\Delta n = n_a - n_b = 0{,}115$, а $P^2/\Delta n = 0{,}83 \cdot 10^{-8}$ $к^2/см^4$. Общая картина температурной зависимости двойного лучепреломления кристалла $BaTiO_3$ в широком диапазоне температур представлена на фиг. 4.13. Значения двойного лучепреломления, приведенные на фиг. 4.13 [110], несколько меньше соответствующих значений на фиг. 4.12; это, по-видимому, объясняется тем, что кристаллы, использовавшиеся в рассматриваемых двух измерениях, были разного качества и содержали различные примеси. На фиг. 4.13 приведены два значения двойного лучепреломления ромбической фазы, измеренные при распространении света вдоль псевдокубической оси, перпендикулярной плоскости однодоменной кристаллической пластинки. Если полярная ось (ромбическая ось a) расположена в плоскости пластинки, то погасание будет наблюдаться под углом 45° к псевдокубическим осям (симметричное погасание), а измеряемое двойное лучепреломление в этом случае будет равно $n_a - n_b$. Если же полярная ось наклонена под углом 45° к плоскости пластинки, то погасание наблюдается при положении, параллельном псевдокубическим осям (прямое погасание). Наблюдаемое в этом случае двойное лучепреломление равно $n_c - n_{ab}$, где n_{ab} — показатель преломления для световой волны, поляризованной вдоль направления, составляющего угол 45° с осями a и b.

Теоретический расчет двойного лучепреломления тетрагональной фазы $BaTiO_3$ недавно был проведен Кинасе и др. [128]. Эти авторы учитывали действительное искажение решетки, однако электронную конфигурацию атомов предполагали сферически

симметричной. Полный электронный дипольный момент элементарной ячейки рассчитывался из величины локальных лоренцевых полей, действующих на каждый атом, и из известных значений поляризуемости Ba, Ti и O. Таким образом, оказалось возможным определить диэлектрические константы на оптических частотах. Теоретическое значение двойного лучепреломления $n_c - n_a$ оказалось равным 0,0191. Однако при расчете делались упрощающие предположения, а именно в противоречии с экспериментальными данными принималось, что тетрагональная фаза $BaTiO_3$ должна быть оптически положительной и обладать слабым двойным лучепреломлением. Кинасе и др. [128] относят это расхождение за счет того, что в их теории не учитывается дополнительное двойное лучепреломление за счет электрооптического эффекта[1]).

§ 3. ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

Поскольку фазовый переход в точке Кюри у $BaTiO_3$ является фазовым переходом первого рода, с ним должна быть связана некоторая скрытая теплота перехода. Прямое доказательство существования скрытой теплоты было дано Робертсом [191], который измерил изменение температуры поликристаллических образцов вблизи точки Кюри при воздействии на них ступенчато возрастающего электрического поля. Под действием достаточно большого электрического поля (см. § 4) при температуре, на несколько градусов превышающей температуру Кюри, в образце может возникнуть тетрагональная фаза. При этом наблюдается повышение температуры на $\sim 0{,}5°$. Если же поле выключается, то температура падает до первоначального значения. Эти изменения температуры были интерпретированы как следствие адиабатического перехода из неполярной в полярную фазу. Если образец сначала охладить до температур, при которых наблюдается тепловой гистерезис и неполярная фаза является только метастабильной, и лишь *после этого* наложить электрическое поле, то переход в полярную фазу происходит необратимо, причем этот процесс также сопровождается повышением температуры на $0{,}5°$. Это показывает, что с фазовым переходом может быть связана скрытая теплота, причем, по данным Робертса [191], она составляет более 15 *кал/моль*.

Однако при измерениях теплоемкости столь резких изменений не наблюдается. Это обусловлено тем, что совместное

[1]) О нелинейных оптических свойствах $BaTiO_3$ см. [375, 446].— *Прим. ред.*

влияние внутренних напряжений, поверхностных эффектов, неоднородностей температуры и других причин приводит к размытию тепловых аномалий в некотором температурном интервале. В лучшем случае удается измерить λ-образный пик. На фиг. 4.14 приводится температурная зависимость теплоемкости поликристаллического $BaTiO_3$ в температурном интервале, включающем точку перехода. В табл. 4.1 собраны результаты большого числа измерений теплоты перехода и изменения энтропии.

Таблица 4.1

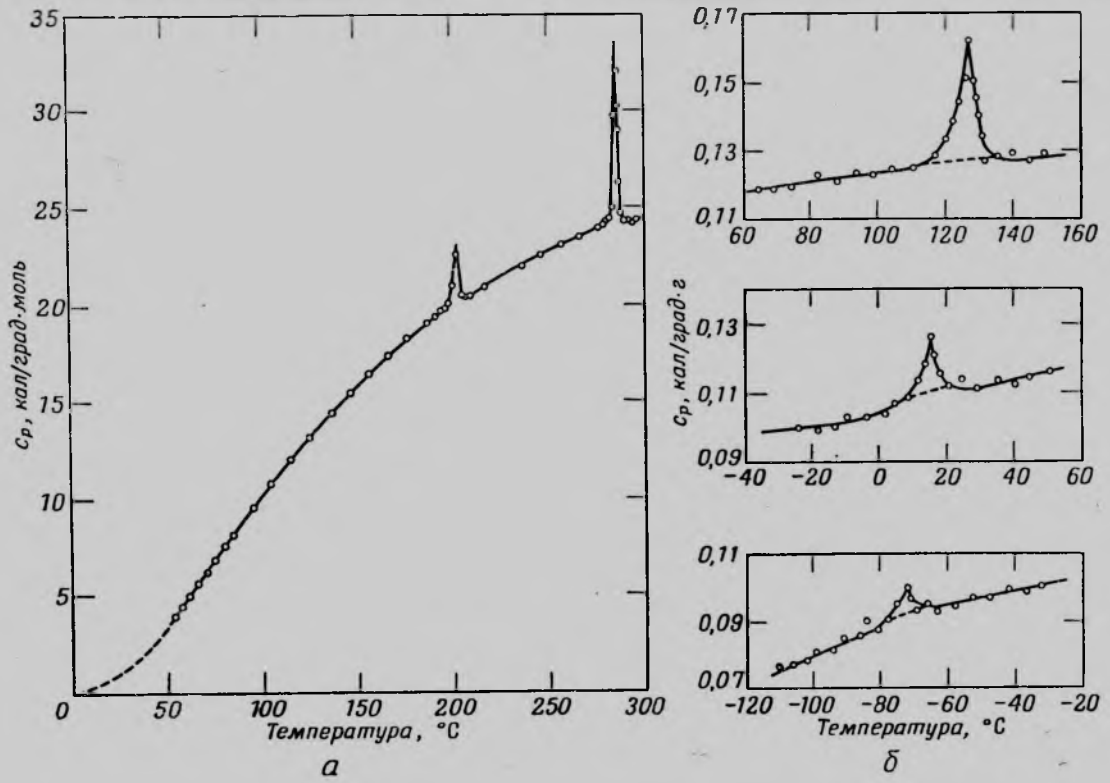
Теплота перехода и изменение энтропии в кристаллах титаната бария

Переход	ΔQ, *кал/моль*	ΔS, *кал/моль·град*	Литература
Из кубической в тетрагональную фазу	50 ± 5	0,125	[204]
	47	0,12	[237]
	47	0,12	[9]
Из тетрагональной в ромбическую фазу	22 ± 4	0,076	[204]
	15,5	0,054	[237]
	16	0,058	[9]
	26	0,091	[225]
Из ромбической в ромбоэдрическую фазу	8 ± 2	0,04	[204]
	14,3	0,07	[237]
	12	0,06	[225]

Теперь мы можем проверить термодинамическое соотношение (2.4), связывающее изменение энтропии ΔS с диэлектрическими характеристиками:

$$\Delta S = \frac{2\pi}{C} P^2, \tag{4.7}$$

где C — константа Кюри, вычисленная из закона Кюри — Вейсса для диэлектрической проницаемости: $\varepsilon = C/(T - T_0)$, а P^2 — квадрат спонтанной поляризации вблизи температуры Кюри. При рассмотрении соотношения (4.7) следует помнить, что экспериментальное значение ΔS обычно получается путем интегрирования кривой зависимости теплоемкости от температуры между двумя значениями температуры T_1 и T_2, а величина P^2 в соотношении (4.7) в действительности равна $[P(T_1)^2 - P(T_2)^2]$. Поскольку, однако, $T_2 > T_c$ и, следовательно, $P(T_2) = 0$, то выражение в скобках равно квадрату поляризации при температуре T_1.



Ф и г. 4.14. Температурная зависимость теплоемкости поликристаллического $BaTiO_3$.
а — по данным Тодда и Лоренсона [225]; *б* — по данным Ширане и Такеда [204].

В табл. 4.2 сравниваются значения $(2\pi/C)P^2$ и экспериментальные значения ΔS, полученные из измерений теплоемкости. В таблицу включены также аналогичные данные для других сегнетоэлектрических материалов [1]).

Таблица 4.2

Проверка соотношения (4.7) для некоторых сегнетоэлектрических кристаллов

Кристалл	C, °K	P, 10^{-6} к/см^2 (вблизи точки Кюри)	$\frac{2\pi}{C}P^2$, кал/моль·град	ΔS, кал/моль·град
$BaTiO_3$	$1{,}7\cdot10^5$	20,0	0,12	0,12
$KNbO_3$	$2{,}4\cdot10^5$	26,0	0,15	0,19—0,28
$Cd_2Nb_2O_7$	$1{,}0\cdot10^5$	5,0	0,02	0,01
KH_2PO_4	$3{,}3\cdot10^3$	5,0	0,60	0,47—0,72
Триглицинсульфат	$3{,}3\cdot10^3$	2,0	0,64	0,48
Триглицинфторбериллат	$2{,}3\cdot10^3$	2,0	1,11	1,17
Алюминийметиламмониевые квасцы	$5\cdot10^2$	1,0	0,79	~1,0

ИСКАЖЕНИЯ РЕШЕТКИ

Как упоминалось в § 1, три фазовых перехода в $BaTiO_3$ характеризуются увеличением параметра исходной кубической ячейки в направлении спонтанной поляризации и уменьшением в перпендикулярном направлении. На фиг. 4.15 представлена температурная зависимость параметров ячейки $BaTiO_3$ в четырех его фазах по данным Кэя и Вусдена [110], полученным из рентгенографических измерений. При комнатной температуре отношение c/a равно 1,01, т. е. спонтанная деформация достигает 1% [146]. Искажения решетки в ромбической фазе могут быть представлены как небольшое изменение длины ребер исходной кубической ячейки и сдвиг вдоль одной из ее граней (001) (см. фиг. 4.2, *в*). Получающаяся в результате элементарная ячейка имеет моноклинную геометрию. Особенную ось этой псевдомоноклинной ячейки благодаря ее формальной аналогии с элементарной ячейкой тетра-

[1]) О теплопроводности керамического $BaTiO_3$ см. [494, 458, 301, 405] (см. также [474]).— *Прим. ред.*

гональной фазы обозначим через c_m. Тогда моноклинный угол будет обозначаться через γ, а две другие моноклинные оси будут равны друг другу: $a_m = b_m$. Для описания псевдомоноклинной ячейки ромбической фазы кристаллов типа перовскита в литературе применяется и другой выбор осей. В дальнейшем на протяжении всей книги мы будем придерживаться описанного выше выбора осей для всех фаз сегнетоэлектрических двойных окислов. Параметры моноклинной ячейки $a_m = b_m$, c_m и γ связаны с параметрами ромбической ячейки a_r, b_r и c_r соотношениями

$$a_r = 2a_m \sin\frac{\gamma}{2},$$

$$b_r = 2a_m \cos\frac{\gamma}{2},$$

$$c_r = c_m.$$

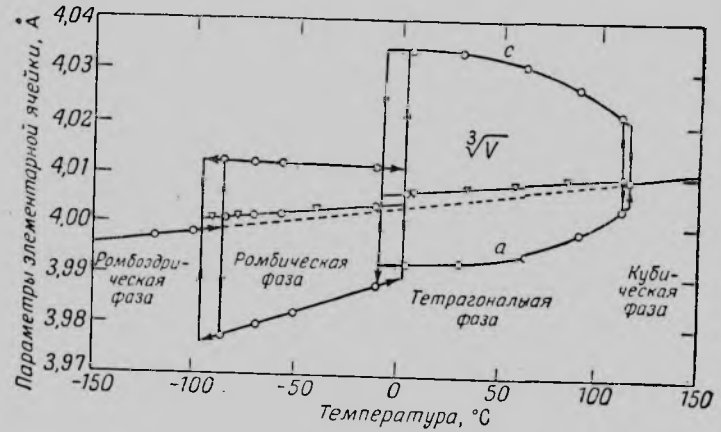
При обсуждении кристаллографических свойств псевдосимметричной фазы индексы m и r, относящиеся соответственно к моноклинной и ромбической ячейкам, часто могут быть опущены, если это не ведет к недоразумениям. Параметры ромбической фазы, приведенные на фиг. 4.15, даны для псевдомоноклинного варианта ячейки. Моноклинный угол γ на 12′ превышает 90°.

Искажение исходной кубической ячейки в ромбоэдрической фазе представляет собой ее удлинение вдоль направления [111]. Угол между ромбоэдрическими осями отличается от 90° на 8′.

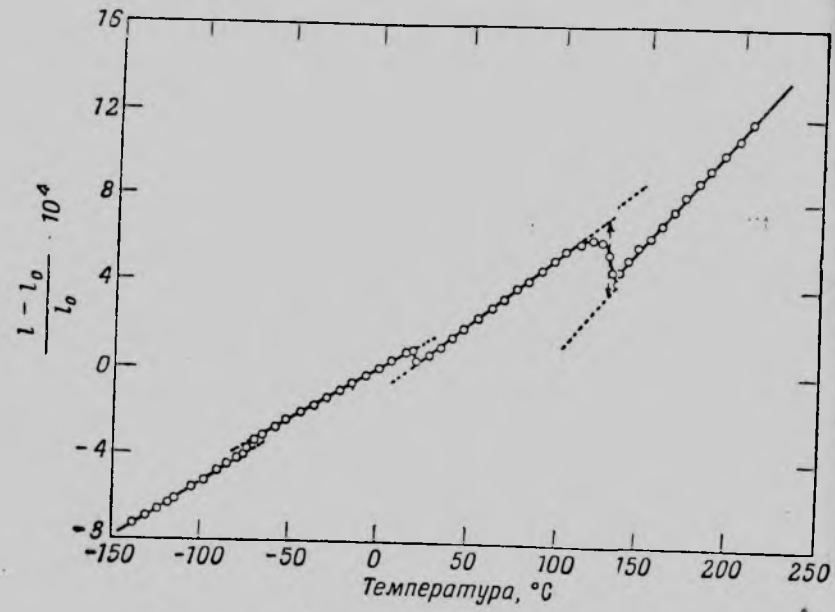
На фиг. 4.15 приведена также температурная зависимость корня кубического из объема элементарной ячейки. Этот график иллюстрирует увеличение объема в точке Кюри, а также его уменьшение при двух других фазовых переходах, наблюдающихся при более низких температурах. Эти результаты отчасти противоречат результатам дилатометрических измерений, проведенных Ширане и Такеда [204] на поликристаллических образцах $BaTiO_3$ (фиг. 4.16) [1]). Как можно убедиться из приведенной на фиг. 4.16 зависимости, согласно этим измерениям переходы из кубической в тетрагональную и из тетрагональной в ромбическую фазу связаны с увеличением объема; низкотемпературный же переход из ромбической в ромбоэдрическую фазу сопровождается некоторым уменьшением объема. Следовательно, расхождение относится только к аномалии при переходе между тетрагональной и ромбической фазами.

Хотя изменения ориентации доменов и ряд других причин сильнее влияют на макроскопическое изменение объема, измеряемое на поликристаллических образцах, чем на изменение объема, обнаруживаемое рентгеновскими методами, следует все

[1]) См. также [428, 386].— *Прим. ред.*



Ф и г. 4.15. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $BaTiO_3$ (по Кэю и Вусдену 110]).



Ф и г. 4.16. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения поликристаллического $BaTiO_3$ (по Ширане и Таеда [204]).

же заметить, что характер зависимости температуры перехода от давления свидетельствует в пользу результатов дилатометрических измерений. Действительно, смещение температуры перехода под действием гидростатического давления можно рассчитать из уравнения Клаузиуса — Клапейрона

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta p} = T_c \frac{\Delta V}{L}; \qquad (4.8)$$

здесь p — гидростатическое давление, T_c — температура перехода, ΔV — изменение объема, L — скрытая теплота перехода. В табл. 4.3 собраны результаты дилатометрических измерений,

Таблица 4.3

Аномалии объема и зависимость температур фазовых переходов от давления для кристаллов $BaTiO_3$
По Ширане и Такеда [204].

Переход	Теплота перехода, *кал/моль*	Аномалия объема, Å³	$\Delta T_c/\Delta p$, 10^{-9} *град·см²/дин*	
			теоретическое значение	экспериментальное значение
Из кубической в тетрагональную фазу	50	—0,062	—6,7	—5,7
Из тетрагональной в ромбическую фазу	22	—0,014	—2,6	—2,9
Из ромбической в ромбоэдрическую фазу	8	—0,006	+2,0	Данных нет

а также значения $\Delta T_c/\Delta p$, рассчитанные из этих данных по формуле (4.8). Экспериментальные результаты Мерца [147], которые будут приведены в § 4, обнаруживают очень хорошее согласие с расчетными данными.

Относительно рассчитанных значений $\Delta T_c/\Delta p$, приведенных в табл. 4.3, следует заметить, что для решения уравнения Клаузиуса — Клапейрона (4.8) требуется знать скрытую теплоту L и величину скачка объема элементарной ячейки ΔV при переходе через точку Кюри. Экспериментально же наблюдаемые аномалии теплоемкости обычно имеют плавный характер, так что из этих данных оказывается очень трудно вычислить величину скрытой теплоты перехода. Если, однако, учесть, что энергия перехода

пропорциональна P^2, то оказывается возможным оценить величину L. Поскольку определенное из эксперимента значение получается путем интегрирования по некоторому температурному интервалу, то это значение должно быть пропорционально отношению полного изменения P^2 в том же интервале к скачку P^2 в точке Кюри. Это отношение можно рассчитать из кривой спонтанной поляризации (см. фиг. 4.7). При этом оказывается, что скрытая теплота в точке Кюри составляет примерно 35 *кал/моль*. Те же соображения справедливы и в отношении определения величины скачкообразного изменения объема в точке перехода из фиг. 4.16. Поскольку, однако, в уравнение Клаузиуса — Клапейрона входит отношение $\Delta V/L$, причем как L, так и ΔV пропорциональны P^2, то естественно ожидать, что отношение проинтегрированных значений аномалии объема к энергии перехода приблизительно равно отношению скачка объема к скрытой теплоте [204].

Возвращаясь к фиг. 4.15, мы видим, что имеется поразительное сходство между температурными зависимостями спонтанной деформации и спонтанной поляризации. Этого можно было ожидать исходя из того, что нам уже известно для кристаллов KH_2PO_4, с той лишь разницей, что в кристаллах $BaTiO_3$ пьезоэлектрический эффект является следствием электрострикционного искажения кубической структуры. Таким образом, спонтанная деформация пропорциональна квадрату спонтанной поляризации [10, 142]. Как мы увидим в § 5, величина отношения спонтанной деформации к квадрату спонтанной поляризации представляет собой не что иное, как электрострикционный коэффициент. Заметим, что

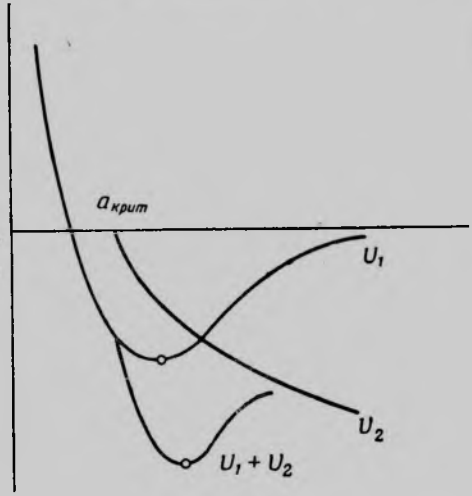
$$\frac{x_3}{P_3^2} = 1{,}23 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \qquad \frac{x_1}{P_3^2} = -0{,}56 \cdot 0^{-12} \text{ эл. стат. ед.} \tag{4.9}$$

Знаки этих отношений выражают тот факт, что кристалл титаната бария обладает положительной электрострикцией, т. е. его размеры увеличиваются в направлении поляризации и уменьшаются в перпендикулярном направлении. Кинасе и Такахаши [111] показали, что поведение было бы иным, если бы поляризованный кристалл состоял из жестких электрических диполей, параллельных друг другу. Действительно, в этом случае притяжение между диполями вызвало бы сжатие кристалла в направлении поляризации и удлинение в перпендикулярном направлении. Противоположный же эффект, в действительности наблюдаемый в $BaTiO_3$ (и во всех перовскитовых сегнетоэлектриках), вызван тем, что поляризация обусловлена смещениями ионов из их положений на элементах симметрии, а эти смещения зависят от параметров решетки.

Расчет этого эффекта может быть проведен следующим образом. Запишем полную энергию U кристалла типа перовскита при абсолютном нуле в виде [111]

$$U = U_1 + U_2, \tag{4.10}$$

где U_1 — энергия фиктивного кристалла, имеющего такие же параметры ячейки, как и реальный кристалл, но не обладающего спонтанной поляризацией, а U_2 — энергия дипольного взаимодействия. Очевидно, что если параметр ячейки меньше некоторой



Фиг. 4.17. Зависимость энергии решетки U_1, энергии дипольного взаимодействия U_2 и полной энергии $U = U_1 + U_2$ от величины параметра элементарной ячейки (в относительных единицах) (по Кинасе и Такахаши [111]).

Минимум U соответствует большему значению параметра ячейки, чем минимум U_1.

критической величины $a_{крит}$, то энергия U_2 должна быть равна нулю. При значениях параметра, меньших критической величины, не должно наблюдаться смещения ионов. На фиг. 4.17 схематически изображена связь между параметрами ячейки и ее энергией. Если параметр ячейки становится больше $a_{крит}$, то возникает спонтанное смещение ионов и энергия возрастает на величину U_2. При этом минимум суммы $U_1 + U_2$ смещается вправо, т. е. в сторону бо́льших значений параметра ячейки относительно его значения, при котором имеется минимум U_1.

Кинасе и Такахаши [111] развили молекулярную количественную теорию спонтанной деформации $BaTiO_3$, которую целесообразно рассмотреть несколько более детально. В этой теории приняты два основных упрощения:

1) пренебрегается влиянием температуры, т. е. кристалл рассматривается при 0° К;

2) предполагается, что из положения равновесия смещаются только ионы одного типа, а именно ионы Ti. Тогда энергия решетки

U_1 запишется в виде

$$U_1 = U_{\text{перекр}} + U_{\text{V}} + U_{\text{C}}. \qquad (4.11)$$

Энергия перекрытия $U_{\text{перекр}}$ двух атомов A и B, находящихся на расстоянии r друг от друга, берется в виде $\lambda_{AB} r^{-9}$, а энергия ван дер Ваальса U_{V} — в виде $(-\mu_{AB} r^{-6})$. Межатомные расстояния r могут быть выражены как функции параметров ячейки тетрагонального кристалла: $(a + \Delta c)$ и $(a + \Delta a)$. Энергия кулоновского взаимодействия U_{C} между двумя ионами с зарядами e_A и e_B выражается в виде [53] $(e_A e_B r^{-1})$. В итоге U_1 можно записать как функцию деформаций решетки Δc и Δa.

Если считать, что ион Ti смещен на расстояние x от центра тетрагональной элементарной ячейки, то потенциальная энергия такого иона запишется в виде

$$U_2 = ax^2 + bx^4 + a'x^2. \qquad (4.12)$$

Первые два члена представляют собой потенциальную энергию иона Ti за счет перекрытия и вандерваальсова взаимодействия; член $a'x^2$ выражает кулоновское взаимодействие. Заметим, что коэффициенты a и b также могут быть выражены через деформации Δc и Δa. Коэффициент дипольного взаимодействия a', кроме того, зависит от «эффективного заряда» ne иона Ti ($n = 4$ соответствует ионизованному состоянию Ti^{4+}).

Состояние равновесия определяется из условий

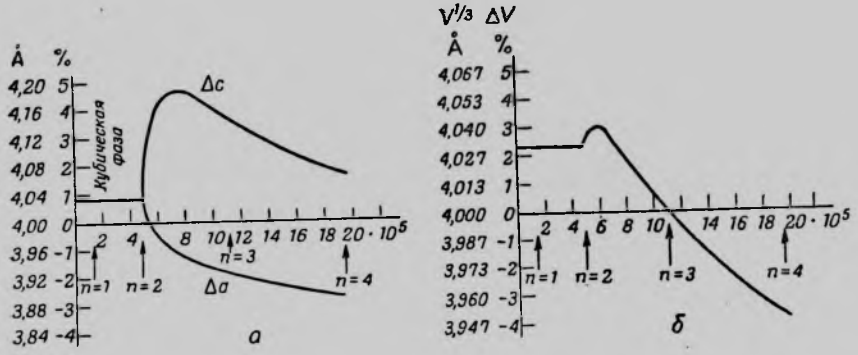
$$\frac{\partial U}{\partial \Delta c} = 0, \qquad \frac{\partial U}{\partial \Delta a} = 0.$$

Результирующая деформация решетки выражается через коэффициент дипольного взаимодействия a', т. е. в конечном счете через «эффективный заряд» ne ионов Ti. Теоретические значения Δc и Δa, а также увеличения объема $(\Delta c + 2\Delta a)$ приведены на фиг. 4.18. На оси абсцисс отмечены значения n. Сравнение этих графиков с фиг. 4.15 и 4.16 показывает, что влияние температуры в некоторой степени эквивалентно изменению коэффициента дипольного взаимодействия.

Если взять n приблизительно равным 2, т. е. если считать, что ионы Ti находятся в состоянии Ti^{2+}, то результаты вычислений на основе теории Кинасе и Такахаши прекрасно согласуются с экспериментальными данными. Полагая $n = 2{,}12$, получаем следующие теоретические результаты [116]. Тетрагональность $BaTiO_3$ составляет примерно 1,6%, что согласуется с экспериментальным значением 1—1,5% [1, 110, 146]. Расчетное увеличение объема составляет 0,27%, тогда как экспериментальное значение, определенное как разность между объемом при комнатной температуре и объемом, полученным экстраполяцией объема кубиче-

ской фазы выше 120° С (см. фиг. 4.16), составляет 0,2%. Наконец, теоретическая величина спонтанной поляризации равна приблизительно $24 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, тогда как экспериментальное значение составляет $26 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} (см. также [129]).

Как уже отмечалось, чтобы получить согласие теории с экспериментом, ионам Ti нужно приписать эффективный заряд, примерно равный 2. Это не противоречит структуре $BaTiO_3$. Действительно, величина $n = 4$ будет соответствовать чисто ионному



Фиг. 4.18. *а* — теоретическая зависимость деформации решетки, параллельной (Δc) и перпендикулярной (Δa) направлению спонтанной поляризации $BaTiO_3$, от величины дипольного взаимодействия.
б — теоретическая зависимость изменения объема $\Delta c + 2\Delta a$ элементарной ячейки $BaTiO_3$ от величины дипольного взаимодействия.
По Кинасе и Такахаши [111].

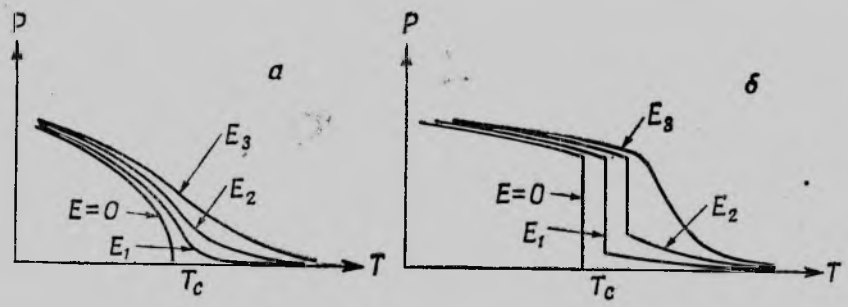
соединению, которым $BaTiO_3$ на самом деле не является. Разработанная Слейтером теория $BaTiO_3$ также приводит к значению n порядка 1 или 2 (см. § 11). Наконец, следует иметь в виду (см. [111]), что теория Кинасе и Такахаши справедлива только при абсолютном нуле; при этом реальный кристалл поляризован вдоль псевдокубического [111] направления и спонтанная деформация имеет ромбоэдрический характер.

§ 4. НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА. ВЛИЯНИЕ ПОЛЕЙ И МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

НЕЛИНЕЙНЫЕ СВОЙСТВА И ВЛИЯНИЕ СМЕЩАЮЩИХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ

Как мы видели при обсуждении свойств триглицинсульфата (см. гл. II) и KH_2PO_4 (см. гл. III), экспериментальное исследование нелинейных характеристик сегнетоэлектрических кристаллов

проводится путем определения влияния приложенных к образцу сильных электрических полей на диэлектрическую проницаемость и температуру перехода. Титанат бария отличается от сегнетоэлектриков, описанных в предыдущих главах, поскольку у него переход в точке Кюри является переходом первого рода. Как было показано Девонширом [55], это различие ярче всего проявляется, если исследовать влияние электрического поля, приложенного вдоль полярной оси, на зависимость поляризации от



Ф и г. 4.19. Температурная зависимость поляризации при наличии и в отсутствие смещающего поля E (по Девонширу [55]).
а — вблизи перехода второго рода; *б* — вблизи перехода первого рода.

температуры (фиг. 4.19). В случае перехода второго рода влияние электрического поля проявляется в том, что фазовый переход размывается, так что производная зависимости P (T) больше не имеет скачка. Поляризация, индуцированная полем в неполярной фазе, с уменьшением температуры постепенно переходит в спонтанную поляризацию. При этом, как уже упоминалось в гл. III, понятие точки Кюри теряет смысл. Наоборот, переход первого рода при наличии поля по-прежнему будет оставаться переходом первого рода, если это поле не слишком велико.

В этом случае, строго говоря, понятие температуры Кюри как температуры, при которой происходит переход из неполярного состояния в полярное, также неприменимо, поскольку кристалл поляризуется под действием поля, находясь в фазе, которая в других отношениях является неполярной. Однако скачкообразное изменение поляризации образца при понижении температуры все же наблюдается, причем этот скачок имеет место при температуре $T_c + \Delta T_c$, превышающей температуру Кюри. Когда напряженность поля достигает некоторой критической величины (см. ниже), то изменение поляризации вместо скачкообразного становится плавным (см. фиг. 4.19, *б*).

Эти эффекты, так же как и другие, которые будут обсуждаться в данном параграфе, могут быть интерпретированы на основе

термодинамической теории, изложенной в гл. I, § 5. В соответствии с этой теорией экспериментальные результаты могут быть использованы для расчета коэффициентов, входящих в выражение для свободной энергии. Поэтому представляется целесообразным напомнить здесь основные соотношения, которые облегчат понимание физических явлений, описываемых в этом параграфе.

Используя (1.1), запишем выражение для свободной энергии механически свободного ($X = 0$) кристалла $BaTiO_3$ в виде [55]

$$A(P) = \frac{1}{2}\chi^X (P_1^2 + P_2^2 + P_3^2) + \frac{1}{4}\xi_{11}^X (P_1^4 + P_2^4 + P_3^4) + \\ + \frac{1}{2}\xi_{12}^X (P_2^2P_3^2 + P_3^2P_1^2 + P_1^2P_2^2) + \frac{1}{6}\zeta_{111}^X (P_1^6 + P_2^6 + P_3^6) + \\ + \frac{1}{2}\zeta_{112}^X [P_1^2 (P_2^4 + P_3^4) + P_2^2 (P_3^4 + P_1^4) + P_3^2 (P_1^4 + P_2^4)] + \\ + \frac{1}{2}\zeta_{123}^X P_1^2P_2^2P_3^2 + \ldots, \qquad (4.13)$$

где P_1, P_2, P_3 — компоненты поляризации соответственно вдоль кристаллографических осей x, y, z.

В данном параграфе мы будем рассматривать свойства $BaTiO_3$ главным образом в кубической и тетрагональной фазах, причем поле будем считать направленным вдоль псевдокубической оси [001], так что можно положить $P_1 = P_2 = 0$, а $P_3 = P$. В этом случае выражение (4.13) может быть упрощено следующим образом [см. также (2.1)]:

$$A(P) = \frac{1}{2}\chi^X P^2 + \frac{1}{4}\xi_{11}^X P^4 + \frac{1}{6}\zeta_{111}^X P^6. \qquad (4.14)$$

Коэффициент χ^X уже был определен из температурной зависимости диэлектрической проницаемости свободного кристалла, измеренной в слабых полях: $\chi^X = (4\pi/C)(T - T_0)$. Коэффициенты ξ_{11}^X и ζ_{111}^X могут быть определены в различных экспериментах, часть которых нам уже известна из предыдущих глав и которые, естественно, не являются независимыми друг от друга. Перечислим эти эксперименты.

1. *Измерение значений спонтанной поляризации и обратной диэлектрической восприимчивости при температуре Кюри.* Обозначив эти две величины соответственно через P_0 и χ_0^X, мы получили в гл. I выражения (1.13) и (1.14) для определения коэффициентов ξ_{11}^X и ζ_{111}^X

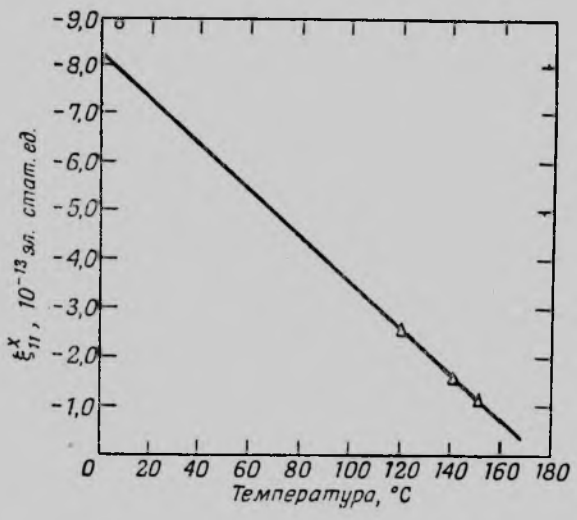
$$P_0^2 = \frac{3}{4}\left(-\frac{\xi_{11}^X}{\zeta_{111}^X}\right), \qquad \chi_0^X = \frac{3}{16}\frac{(\xi_{11}^X)^2}{\zeta_{111}^X}. \qquad (4.15)$$

2. *Измерение зависимости диэлектрической проницаемости от поляризации выше точки Кюри.* Мы детально описали этот метод

в гл. II, § 3, применительно к исследованию кристаллов TGS. Обозначая соответственно через $\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon_P(T)$ диэлектрические проницаемости неполяризованного и поляризованного образцов, получаем из (2.3)

$$\frac{4\pi}{\varepsilon_P(T)} - \frac{4\pi}{\varepsilon_0(T)} = 3\xi_{11}^X P^2 + 5\zeta_{111}^X P^4. \qquad (4.16)$$

При малых P левая часть равенства является линейной функцией P^2, а тангенс угла наклона прямой линии равен $3\xi_{11}^X$. Такой эксперимент на монокристаллах $BaTiO_3$ был проведен Драугардом и др. [56]. Преимущество этого метода определения коэффициента



Ф и г. 4.20. Температурная зависимость коэффициента ξ_{11}^X в выражении для свободной энергии кристалла $BaTiO_3$.

Треугольниками обозначены результаты измерений Драугарда и др. [56], относящиеся к неполярной фазе. Кружком обозначена величина, полученная на кристаллах $BaTiO_3$ в ромбической фазе в измерениях Хьюбрегтса и Янга [85].

ξ_{11}^X заключается в том, что он позволяет производить измерения при разных температурах. Измерения Драугарда и др. [56] проводились в температурном интервале 120—150° С, причем в противоречии с предположением, сделанным в гл. I, § 5, было найдено, что ξ_{11}^X линейно зависит от T в этом интервале температур (фиг. 4.20). Экстраполяция этой линейной зависимости в область более высоких температур показывает, что коэффициент ξ_{11}^X должен обратиться в нуль вблизи 175° С.

3. *Измерение зависимости диэлектрической проницаемости от поля.* Эту зависимость, конечно, можно рассчитать, как это было сделано Трибвассером [226], из данных эксперимента типа 2, описанного выше. Полученная таким образом зависимость $\varepsilon(E)$ для кристаллов $BaTiO_3$, а также аналогичная зависимость для кристалла триглицинсульфата изображены на фиг. 2.8. Сопоставление кристаллов TGS и $BaTiO_3$ в этом случае особенно интересно, поскольку оно показывает различие в определяемой теоретически зависимости $\varepsilon(E)$ в случае переходов первого и второго рода. Так как у TGS коэффициент ξ_{11}^X положителен, то под действием постоянного смещающего поля диэлектрическая проницаемость уменьшается. В случае же $BaTiO_3$ она должна возрастать, поскольку коэффициент ξ_{11}^X отрицателен.

При экспериментальном определении зависимости $\varepsilon(E)$ на образец вместе с большим постоянным полем налагается также слабое переменное поле. Для описания этого эксперимента воспользуемся соотношением

$$\frac{\partial A}{\partial P} = E = \chi^X P + \xi_{11}^X P^3 + \zeta_{111}^X P^5. \tag{4.17}$$

Отсюда мы можем получить выражение для P как функции E с достаточной степенью приближения. Запишем сначала

$$P = \frac{1}{\chi^X}(E - \xi_{11}^X P^3 - \zeta_{111}^X P^5) \tag{4.18}$$

и подставим в правую часть (4.18) первое приближение для P, равное E/χ^X. Далее, обозначая через $\varepsilon_0(T)$ и $\varepsilon_E(T)$ диэлектрические проницаемости, измеренные при температуре T соответственно в отсутствие и при наличии постоянного поля E, для не слишком больших полей получаем

$$\varepsilon_E(T) - \varepsilon_0(T) = -\frac{3\varepsilon_0^4 \xi_{11}^X}{(4\pi)^3} E^2. \tag{4.19}$$

Из этой формулы непосредственно видно, что при $\xi_{11}^X < 0$ разность $\varepsilon_E - \varepsilon_0$ положительна. Если же $\xi_{11}^X > 0$, то эта разность отрицательна.

При обсуждении результатов эксперимента такого типа, как и результатов эксперимента типа 2 (см. стр. 185), следует учитывать электрокалорический эффект [56, 106, 143][1]), т. е. различие между адиабатической и изотермической диэлектрическими проницаемостями, аналогично тому, как это было сделано в случае триглицинсульфата и KH_2PO_4. Член, описывающий адиабатическую поправку к диэлектрической проницаемости, был найден ранее; он равен

[1]) Об измерении электрокалорического эффекта керамического $BaTiO_3$ см. [297].— *Прим. ред.*

$4\pi T/C^2 c_P$ [см. (2.10)]. Подставляя сюда численные значения величин, получаем, что для $BaTiO_3$ этот член пренебрежимо мал.

Влияние постоянного смещающего поля на диэлектрические свойства $BaTiO_3$ было исследовано Кенцигом и Майковым [106]. Однако кристаллы, использовавшиеся в этих исследованиях, не были достаточно высокого качества, чтобы полученные результаты можно было проанализировать, используя соотношение (4.19). Тем не менее в этих измерениях были получены надежные данные, относящиеся к смещению температуры перехода ΔT_c под действием внешнего постоянного поля[1]). Это смещение может быть выражено через константу Кюри C и коэффициенты ξ^X_{11} и ζ^X_{11} [55]:

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta E} = \frac{C}{4\pi}\left(-\frac{4}{3}\frac{\zeta^X_{111}}{\xi^X_{11}}\right)^{1/2}. \tag{4.20}$$

При подстановке численных значений получаем

$$\frac{\Delta T_c}{\Delta E} = 1{,}6\cdot 10^{-3}\ \text{град}/\text{в}\cdot\text{см}^{-1}.$$

Согласно экспериментальным результатам Кенцига и Майкова [106], эта величина равна $1{,}2\cdot 10^{-3}\ \text{град}/\text{в}\cdot\text{см}^{-1}$, а из экспериментов Мерца [142], описанных ниже (эксперимент типа 4), следует значение $1{,}4\cdot 10^{-3}\ \text{град}/\text{в}\cdot\text{см}^{-1}$. Таким образом, экспериментальные результаты хорошо согласуются друг с другом, а также с величиной, предсказываемой термодинамической теорией Девоншира. Следует заметить, что величину $\Delta T_c/\Delta E$ можно также определить из выражения типа уравнения Клаузиуса — Клапейрона [55]

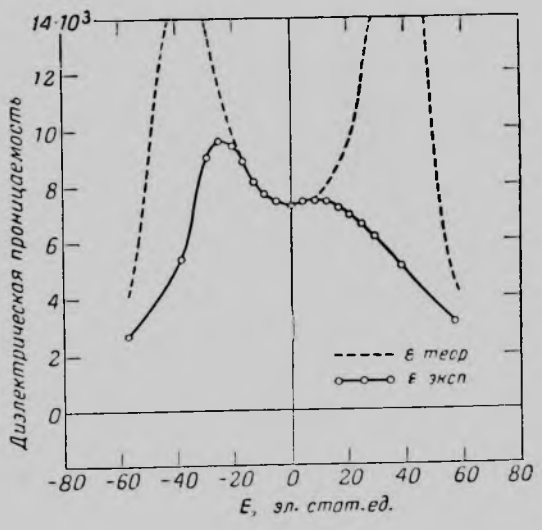
$$\frac{\Delta T_c}{\Delta E} = -\frac{\Delta P}{\Delta S}; \tag{4.21}$$

здесь ΔP — скачок поляризации в точке Кюри (равный — P_0), а ΔS — изменение энтропии в этой точке. Вычисление по этой формуле дает величину $\Delta T_c/\Delta E = 1{,}4\cdot 10^{-3}\ \text{град}/\text{в}\cdot\text{см}^{-1}$, что также находится в достаточно хорошем согласии с результатами, приведенными выше.

Зависимость диэлектрической проницаемости $BaTiO_3$ от поля недавно изучалась Трибвассером [233]. Измерения проводились на хороших монокристаллах при температурах, несколько превышающих температуру Кюри. Результаты этих исследований приводятся на фиг. 4.21. Штриховой линией обозначена зависимость, которую можно ожидать на основе термодинамической теории; сплошная кривая — зависимость, наблюдаемая экспериментально. Отсюда видно, что экспериментальные данные

[1]) См. также [426].— *Прим. ред.*

совпадают с теоретическими значениями только в узком диапазоне малых приложенных полей. При бо́льших же значениях поля экспериментальная кривая значительно отклоняется от теоретической.



Ф и г. 4.21. Зависимость диэлектрической проницаемости ε_c монокристалла $BaTiO_3$ от напряженности поля при температуре, превышающей температуру Кюри на несколько градусов (по Трибвассеру [233]).

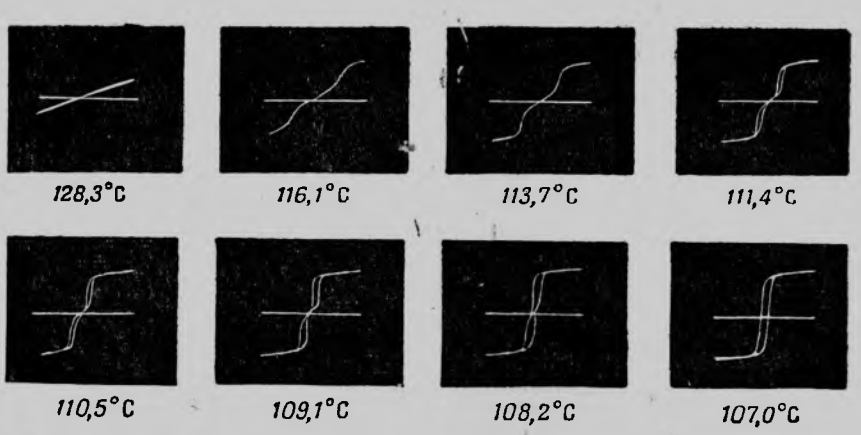
Толщина пластинки 0,008 *см*; площадь 0,025 *см*^{2}.

Причина этого расхождения заключается в том, что в результате наложения постоянного поля в кристалле возникают пространственно заряженные слои, локализованные вблизи электродов (см. § 9); это в свою очередь снижает кажущуюся диэлектрическую проницаемость, измеряемую в равновесном состоянии. Действительно, экспериментальные данные показывают, что в первый момент после наложения постоянного поля диэлектрическая проницаемость изменяется до значения, предсказываемого термодинамической теорией. Однако, как только вблизи электродов возникают пространственные заряды, поле внутри образца резко падает до исчезающе малой величины. При этом диэлектрическая проницаемость внутреннего объема образца принимает первоначальное значение, существовавшее в отсутствие смещающего поля. Однако кажущаяся диэлектрическая проницаемость кристалла становится меньше его проницаемости в отсутствие смещающего

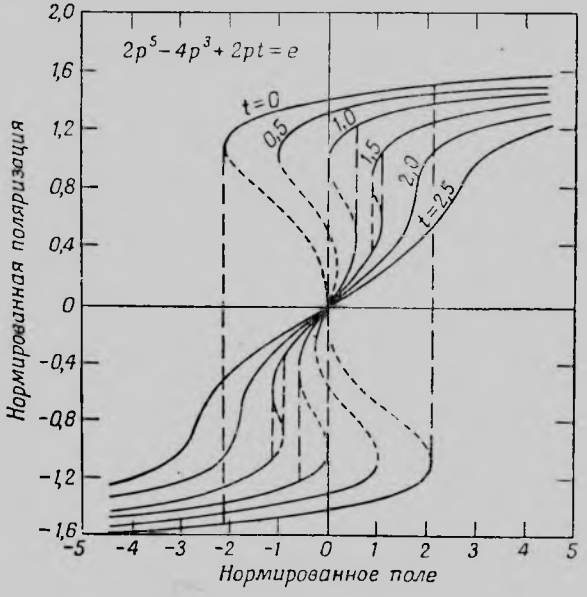
поля, так как в этом случае кристалл можно рассматривать как систему, состоящую из конденсаторов, образованных поверхностными слоями, и последовательно с ними соединенного конденсатора, соответствующего внутреннему объему образца. Хотя возникновение поверхностных зарядов приводит к уменьшению эффективной толщины образца (этим уменьшением можно пренебречь, пока образец достаточно толст), тем не менее его кажущаяся диэлектрическая проницаемость уменьшается, поскольку диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя пространственного заряда меньше проницаемости объема. Так как толщина поверхностного слоя является функцией приложенного поля, то и кажущаяся диэлектрическая проницаемость в равновесном состоянии зависит от величины поля [233]. Мы обсудим природу этих слоев пространственного заряда в кристаллах $BaTiO_3$ в § 9.

4. *Измерение зависимости* $P(E)$. Под этим мы подразумеваем изучение кривых, выражающих зависимость между поляризацией P и полем E, которые, например, можно получить на экране осциллографа с помощью схемы Сойера и Тауэра. Мерц [143] провел детальное изучение кривых $P(E)$ для кристаллов $BaTiO_3$ выше температуры Кюри. Аналогичное исследование было независимо проведено Кроссом [32] и позднее повторено Драугардом [57]. На фиг. 4.22 приводятся полученные Мерцем фотографии для кристалла, температура Кюри которого равна 107° С. Выше этой температуры в отсутствие внешнего поля кристалл находится в неполярном состоянии. С увеличением напряженности внешнего поля поляризация растет линейно, как и должно быть в обычном диэлектрике. Однако при некоторой критической напряженности наблюдается скачкообразное изменение поляризации. Эта критическая величина напряженности поля есть напряженность поля, необходимая для того, чтобы создать поляризованное состояние при той температуре, при которой производится наблюдение (см. фиг. 4.19). При этом на экране осциллографа видна «двойная петля гистерезиса», характерная для зависимости $P(E)$ выше температуры фазового перехода первого рода.

Такие двойные петли предсказываются термодинамической теорией. Они графически выражают зависимость $P(E)$, описываемую соотношением (4.17). Соответствующие кривые, рассчитанные по теории Девоншира, приводятся на фиг. 4.23. Здесь величины p, e, t являются нормированными значениями соответственно поляризации, поля и температуры; они линейно связаны с P, E, T [143]. Из фиг. 4.23 видно, что тангенс угла наклона кривой в начале координат положителен при $T > T_0$ и отрицателен при $T < T_0$. Всякий раз, когда величина dP/dE становится отрицательной, что соответствует условию нестабильности, кристалл



Фиг. 4.22. Двойные петли гистерезиса, измеренные на монокристаллах $BaTiO_3$ при температуре выше температуры Кюри $T_c = 107°$ С (по Мерцу [143]).



Фиг. 4.23. Зависимость поляризации от поля для $BaTiO_3$ в окрестности температуры Кюри (по Мерцу [143]).

p, e и t — нормированные значения, линейно связанные соответственно с P, E и T.

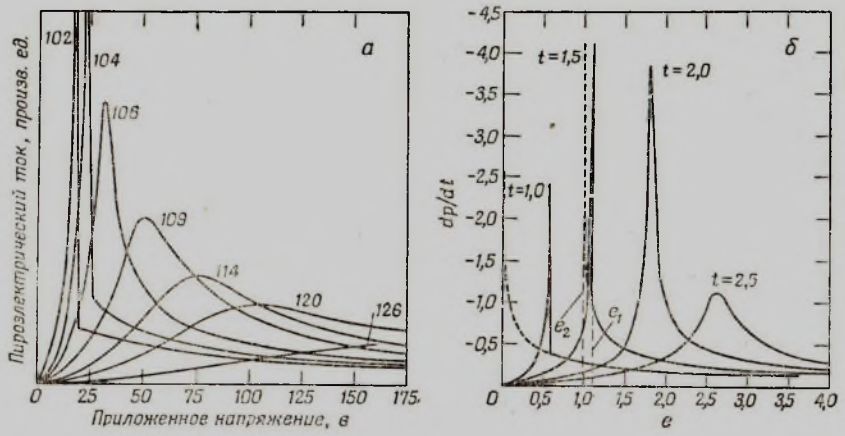
скачком переходит вдоль вертикальной линии в новое состояние, в котором величина dP/dE снова становится положительной. Условие, при котором наклон dE/dP равен нулю, выражается следующим образом:

$$\frac{dE}{dP} = \chi^X + 3\xi^X_{11} P^2 + 5\zeta^X_{111} P^4 = 0. \tag{4.22}$$

Если выполняется условие

$$9\,(\xi^X_{11})^2 - 20\zeta^X_{111}\,\chi^X > 0, \tag{4.23}$$

то уравнение (4.22) имеет два корня для P^2. Если $\chi^X > 0$, то оба корня положительны, если же $\chi^X < 0$, то только один корень



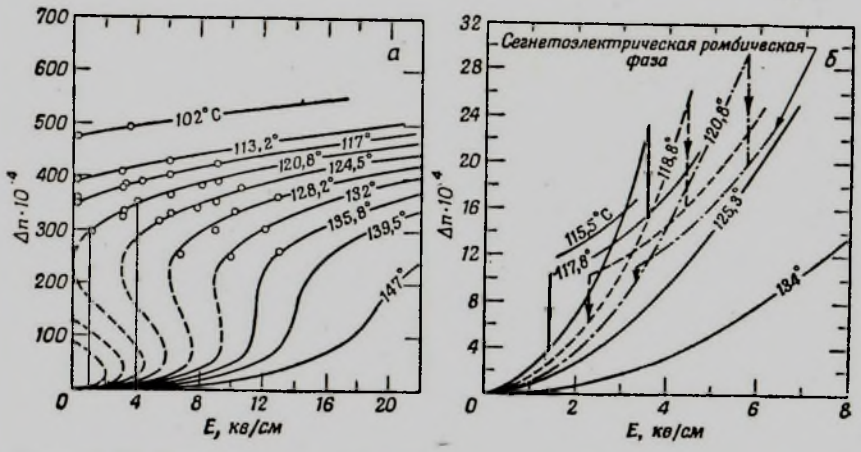
Ф и г. 4.24. Пироэлектрический эффект в кристалле $BaTiO_3$ (по Чайновису [30]).

а — зависимость пироэлектрического тока от приложенного поля для различных температур выше точки Кюри $T_c = 101°$ С; *б* — теоретическая зависимость нормированного пироэлектрического коэффициента dp/dt от нормированной напряженности поля e при различных значениях нормированной температуры t.

положителен, а другой отрицателен. Условие (4.23) определяет температуру T_1, выше которой уравнение (4.22) не имеет действительного решения и поэтому двойные петли гистерезиса уже не могут наблюдаться. Температура T_1 находится выше температуры Кюри приблизительно на 8° [143].

Существование индуцированного полем фазового перехода, обнаруживаемого по двойной петле гистерезиса или из диэлектрических измерений при наличии постоянного смещающего поля, было подтверждено также другими экспериментами. Чайновис [30] исследовал индуцированный полем пироэлектрический эффект при температурах выше точки Кюри (кристаллы, применяв-

шиеся в этих измерениях, имели температуру Кюри 101° С). Полученные результаты приводятся на фиг. 4.24, *а*. При температурах, немного превышающих точку Кюри, пироэлектрический ток быстро растет с увеличением поля, затем скачком падает до некоторой малой величины (индуцированный переход). При дальнейшем увеличении поля он плавно и медленно уменьшается. С повышением температуры напряженность поля, при которой наблюдается скачкообразное падение пироэлектрического тока, растет, величина же самого скачка уменьшается и наконец он исчезает совсем при некоторой температуре T_1. Выше температуры T_1 кривые имеют не резкий пик, а плавный максимум.



Ф и г. 4.25. Зависимость индуцированного двойного лучепреломления кристалла $BaTiO_3$ в окрестности точки Кюри от напряженности электрического поля (по Мейергоферу [145]).

а — поле приложено вдоль направления [100] (кружки— экспериментальные значения, сплошные кривые— теоретические); *б* — поле приложено вдоль направления [110].

Эти экспериментальные результаты также объясняются термодинамической теорией. Дифференцирование соотношения (4.17) по температуре дает выражение для пироэлектрического коэффициента dP/dT, который можно представить графически в зависимости от E и сравнить с экспериментальными кривыми. На фиг. 4.24, *б* приводятся теоретические кривые для нормированных величин.

Мейергофер [145] исследовал зависимость двойного лучепреломления кристаллов $BaTiO_3$ от электрического поля, приложенного в направлении [100], при различных температурах в окрестности точки Кюри. Подобные исследования ранее качественно проводились Каспари и Мерцем [33]. Анализ фиг. 4.25, *а* показы-

вает, что величину двойного лучепреломления, вызванного полем в неполярной фазе, можно представить в виде

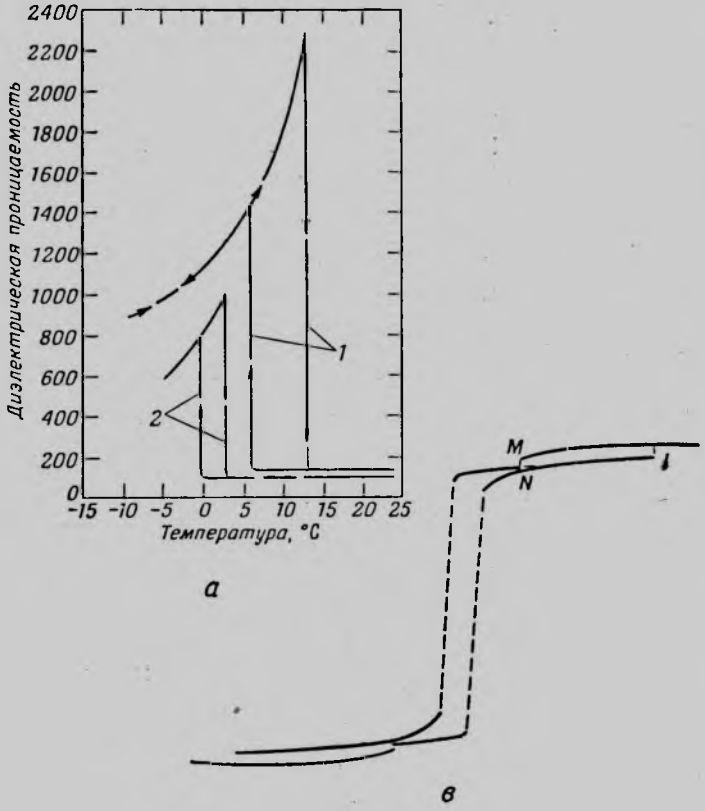
$$\Delta n = \alpha_1 E^2 + \alpha_2 E^4 + \ldots \qquad (4.24)$$

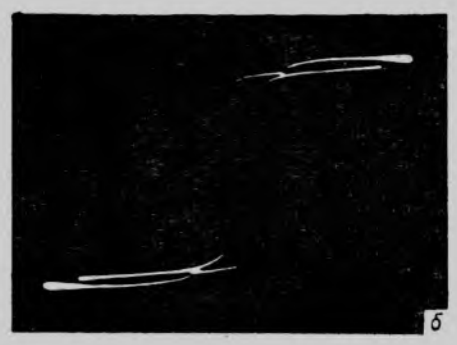
в соответствии с квадратичным электрооптическим эффектом, обсуждавшимся в § 2. При температуре, превышающей точку Кюри приблизительно на 2°, коэффициенты α_1 и α_2 имеют соответственно величину порядка 10^{-10} *см*$^2 \cdot$ *в*$^{-2}$ и 10^{-18} *см*$^4 \cdot$ *в*$^{-4}$ и быстро убывают с ростом температуры. Здесь сегнетоэлектрическая фаза также индуцируется при некотором критическом значении поля, как и в экспериментах, обсуждавшихся выше.

Интересный эффект наблюдается в том случае, когда поле приложено вдоль кубического направления [110]. В неполярной фазе направление, в котором наблюдается индуцированное двойное лучепреломление, параллельно полю, а его величина описывается соотношением, аналогичным (4.24). Из фиг. 4.25, *б* видно, что в полях большей напряженности индуцируется сегнетоэлектрическая фаза, имеющая меньшее, чем в предыдущем случае, двойное лучепреломление. Оптические измерения показывают, что эта фаза является ромбической, но *отличается* от фазы, стабильной ниже 5° С. Для окончательного выяснения этого вопроса необходимы дополнительные исследования.

Влияние электрического поля на переход из тетрагональной в ромбическую фазу при 5° С исследовалось Хьюбрегтсом и Янгом [85]. Обзор по этому вопросу дан Драугардом и Хьюбрегтсом [58]. Переход, который наблюдается при 5° С, отличается от перехода, происходящего при 120° С, тем, что это переход из одного сегнетоэлектрического состояния в другое, также сегнетоэлектрическое состояние, при котором изменяется не только величина, но и направление спонтанной поляризации.

Влияние постоянного смещающего поля, приложенного вдоль направления [001], на диэлектрическую проницаемость в окрестности перехода, имеющего место при 5° С, показано на фиг. 4.26, *а*. В нулевом смещающем поле переход наблюдается при 6° С, если кристалл охлаждать, и при 12° С, если кристалл нагревать. В поле конечной величины температура обоих переходов, как этого и следовало ожидать, понижается, поскольку направление поля таково, что благоприятствует возникновению тетрагональной фазы. В поле напряженностью $2{,}6 \cdot 10^4$ *в/см* переход из ромбической в тетрагональную фазу имеет место при более низких температурах, чем обратный переход из тетрагональной в ромбическую фазу в нулевом поле. Этот результат показывает, что при некоторой температуре ниже 6° С можно обратимо переводить кристалл из одной фазы в другую путем изменения приложенного к нему поля [85].





Ф и г. 4.26. Влияние смещающего поля, приложенного вдоль псевдокубического направления [001], на переход кристалла $BaTiO_3$ из тетрагональной в ромбическую фазу (по Хьюбреттсу и Янгу [85]).

а — зависимость диэлектрической проницаемости от температуры при нулевом смещающем поле (*1*) и в постоянном поле напряженностью $2{,}6 \cdot 10^4$ *в/см* (*2*); *б* — тройная петля гистерезиса при 3° С; *в* — схематическое изображение тройной петли гистерезиса; переход из ромбического в тетрагональное состояние имеет место в точке *I*, тогда как обратный переход происходит в точке *M*.

Так, достаточно большое переменное поле, приложенное вдоль направления [001] при температуре чуть ниже 6° С, позволяет наблюдать «тройные петли гистерезиса» (фиг. 4.26, *б*). В отсутствие поля, а также в слабых полях стабильна ромбическая фаза, однако в достаточно больших полях (точка I на фиг. 4.26, *в*) возникает тетрагональная фаза. Так как поляризация в этой фазе несколько больше, чем компонента поляризации в направлении [001] в ромбической фазе, то в точке I на фиг. 4.26, *в* наблюдается скачкообразное увеличение поляризации. Обратный же переход происходит в полях значительно меньшей напряженности (точка M на фиг. 4.26, *в*). Если переход между этими двумя состояниями периодически повторяется, то в кристалле возникают резкие механические толчки. При частоте приложенного поля 60 *гц* образцы разрушаются. Только при значительно более низких частотах (порядка 5 *гц*) возможно наблюдать тройную петлю гистерезиса, не повреждая при этом кристалла.

Возникновение тройной петли гистерезиса можно объяснить, исходя из термодинамической теории. В ромбической фазе только одна компонента вектора поляризации равна нулю. Если ее выбрать так, чтобы выполнялось условие $P_2 = 0$, то выражение (4.13) для свободной энергии принимает вид

$$A(P) = \frac{1}{2}\chi^X (P_1^2 + P_3^2) + \frac{1}{4}\xi_{11}^X (P_1^4 + P_3^4) + \frac{1}{2}\xi_{12}^X P_1^2 P_3^2 + \\ + \frac{1}{6}\zeta_{111}^X (P_1^6 + P_3^6) + \frac{1}{2}\zeta_{112}^X (P_1^2 P_3^4 + P_3^2 P_1^4) + \cdots . \qquad (4.25)$$

Из этого выражения можно определить зависимость между P_3 и $E_3 = \partial A/\partial P_3$ и сравнить ее с экспериментально наблюдаемой тройной петлей гистерезиса. Сравнение теоретической и экспериментальной петель гистерезиса позволяет определить

Таблица 4.4

Значения коэффициентов в разложении (4.25) свободной энергии для титаната бария

По Драугарду и Хьюбреггтсу [58].

Коэффициент	Значение, *эл. стат. ед.*	Примечание
χ^X	$7{,}4\cdot10^{-5}(T-T_0)$	$T_0=110°$ С
ξ_{11}^X	$18{,}0\cdot10^{-15}(T-T_2)$	$T_2=175°$ С
ξ_{12}^X	$12\cdot10^{-13}$	
ζ_{111}^X	$54\cdot10^{-23}$	
ζ_{112}^X	$8\cdot10^{-23}$	

коэффициенты разложения (4.25). Соответствующую формулу можно найти в оригинальной статье Хьюбрегтса и Янга [85]. Полученное таким образом значение ξ_{11}^X при 6° С изображено на фиг. 4.20 кружочком и согласуется с приведенными выше результатами: оно хорошо ложится на прямую, полученную экстраполяцией зависимости $\xi_{11}^X(T)$. Напомним в связи с этим, что указанная температурная зависимость ξ_{11}^X была определена в неполярной фазе, т. е. при температурах, лежащих более чем на 100° выше, причем в эксперименте совершенно иного типа (см. выше) [56]. В табл. 4.4 приводятся значения коэффициентов разложения (4.25), определенные в описанных выше экспериментах.

ВЛИЯНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ

Обратимся теперь к влиянию механических напряжений на температуру перехода в $BaTiO_3$. Прежде всего следует заметить [112], что этот случай отличается, например, от случая KH_2PO_4, поскольку у $BaTiO_3$ не существует линейной связи между механическим напряжением и электрическим полем. Из-за наличия пьезоэлектрических свойств у неполярной фазы в кристалле KH_2PO_4 сдвиговое напряжение в плоскости (001) фактически эквивалентно электрическому полю, направленному вдоль полярной оси. В кристалле же титаната бария подобная ситуация невозможна. Однако двумерное давление, приложенное в плоскости (001) кристалла тетрагональной фазы, должно способствовать увеличению тетрагональности и, следовательно, повышать температуру Кюри. Подобные эксперименты были проведены Форсбергом [70]. Первоначально экспериментальные данные как будто показали, что возрастание температуры Кюри пропорционально квадрату двумерного давления. Однако позднее оказалось, что эти данные неверны, а в новых экспериментах надежно удалось установить лишь начальное смещение температуры Кюри под действием двумерного давления [71][1]).

Теоретическое рассмотрение этого эффекта может быть проведено на основе термодинамической теории (см. также гл. II, § 6). Теоретический расчет влияния давления на температуру Кюри T_c оказывается затруднительным, но влияние давления на температуру Кюри — Вейсса T_0 определить сравнительно легко [70]. При обычных ограничениях, налагаемых температурной зависимостью коэффициентов разложения свободной энергии, теория предсказывает линейную зависимость температуры Кюри — Вейсса от двумерного давления. Величину сдвига температуры

[1]) Влияние двумерного давления на свойства керамических образцов $BaTiO_3$ изучалось в [333, 313, 377, 378].— *Прим. ред.*

Кюри — Вейсса можно рассчитать, если известны упругие и электрострикционные постоянные кристалла (см. § 5).

Теория предсказывает аналогичную зависимость температуры Кюри — Вейсса от гидростатического давления [70]. Экспериментальная проверка этого эффекта на монокристаллах $BaTiO_3$ была проведена Мерцем [147]. Полученные результаты приводятся в табл. 4.3. Температура Кюри линейно понижается с повышением давления, что согласуется со значениями, вычисленными из уравнения Клаузиуса — Клапейрона с использованием данных о тепловом расширении и теплоемкости (см. § 3). Достаточно хорошее согласие между теорией и экспериментом найдено также при определении влияния давления на переход из тетрагональной в ромбическую фазу (см. табл. 4.3). Температура этого перехода падает с ростом давления вплоть до 1500 *атм*, а затем увеличивается приблизительно с тем же абсолютным значением $\partial T/\partial p$. Было бы интересно провести подобные исследования при более высоких давлениях, чем достигнутые Мерцем 3000 *атм*.

Заслуживают также упоминания результаты Ширане и Сато [205] по влиянию давления на температуру перехода, хотя они получены на поликристаллическом $(Ba, Sr)TiO_3$. Из зависимости диэлектрической проницаемости от давления следует, что величина константы Кюри не зависит от давления, а сдвиг температуры Кюри согласуется с данными, полученными Мерцем[1]).

Одностороннее сжатие [230] независимо от того, направлено оно параллельно или перпендикулярно поверхности керамического образца, на которую нанесены электроды, приводит к увеличению температуры максимума диэлектрической проницаемости, причем $\partial T/\partial p = 4{,}0 \cdot 10^{-3}$ *град·см²/кг*²).

Наблюдая влияние механических напряжений на диэлектрическую проницаемость выше точки Кюри, можно определить коэффициенты электрострикции. Этот вопрос мы обсудим в следующем параграфе.

§ 5. ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫЕ, ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

ЭЛЕКТРОСТРИКЦИОННЫЙ И ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТЫ

В противоположность KH_2PO_4 и подобно триглицинсульфату титанат бария в неполярной фазе не является пьезоэлектриком.

[1]) См. также [442, 313, 334, 431, 465, 295, 314, 432, 328, 329, 287].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [294, 291—293, 313, 334, 276, 261, 435, 460].— *Прим. ред.*

Благодаря высокой симметрии этой фазы рассмотрение электрострикционного эффекта в $BaTiO_3$ проводится особенно просто, поэтому мы остановимся на изучении этого вопроса. Более детальное его обсуждение можно найти в статьях Девоншира [55], Кэя [113] и Форсберга [71]. Как уже упоминалось в гл. I, § 5, электрострикция является квадратичным эффектом, наблюдающимся во всех кристаллах, и состоит в том, что электрическое поле, приложенное к кристаллу, вызывает деформации, пропорциональные квадрату поля.

Основные соотношения, определяющие этот эффект, можно получить из выражений для свободной энергии $A(x, P)$ [см. (1.1)] и $A(X, P)$ или $A(x, E)$ и $A(X, E)$. Пренебрегая членами высших порядков, находим

$$X_{ij} = -c^{P}_{ijkl}x_{kl} + q_{ijkl}P_kP_l, \tag{4.26}$$

$$x_{ij} = -s^{P}_{ijkl}X_{kl} + Q_{ijkl}P_kP_l \tag{4.27}$$

или

$$X_{ij} = -c^{E}_{ijkl}x_{kl} + m_{ijkl}E_kE_l, \tag{4.28}$$

$$x_{ij} = -s^{E}_{ijkl}X_{kl} + M_{ijkl}E_kE_l. \tag{4.29}$$

Эти уравнения определяют коэффициенты электрострикции q, Q, m и M. Подстановка (4.27) в (4.26) и (4.29) в (4.28) дает

$$\begin{aligned} Q_{ijkl} &= s^{P}_{ijhn}q_{hnkl}, \\ q_{ijkl} &= c^{P}_{ijhn}Q_{hnkl} \end{aligned} \tag{4.30}$$

и

$$\begin{aligned} M_{ijkl} &= s^{E}_{ijhn}m_{hnkl}, \\ m_{ijkl} &= c^{E}_{ijhn}M_{hnkl}. \end{aligned} \tag{4.31}$$

Применяя обозначения Фогта с двумя индексами вместо четырех (см., например, [71]), выпишем матрицу электрострикционных констант для кубических кристаллов, например для коэффициентов Q:

$$\begin{matrix} Q_{11} & Q_{12} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{11} & Q_{12} & 0 & 0 & 0 \\ Q_{12} & Q_{12} & Q_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & Q_{44} \end{matrix} \tag{4.32}$$

Для экспериментальных целей удобно пользоваться уравнениями (4.27) и (4.29) и применять их к механически свободному кристаллу ($X = 0$). Основные уравнения механически свободного кристалла $BaTiO_3$ в кубической фазе записываются следующим образом:

$$\begin{aligned} x_1 &= Q_{11}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{12}P_3^2, \\ x_2 &= Q_{12}P_1^2 + Q_{11}P_2^2 + Q_{12}P_3^2, \\ x_3 &= Q_{12}P_1^2 + Q_{12}P_2^2 + Q_{11}P_3^2, \\ x_4 &= Q_{44}P_2P_3, \\ x_5 &= Q_{44}P_3P_1, \\ x_6 &= Q_{44}P_1P_2. \end{aligned} \tag{4.33}$$

Аналогичная система уравнений, связывающая деформации и компоненты напряженности поля, получается из уравнения (4.29).

Из этих уравнений следует, что электрострикционные коэффициенты можно определить путем сравнения поля или поляризации с соответствующей деформацией. Поляризация, естественно, может быть как спонтанной, так и индуцированной, если рассматриваются соответственно спонтанная и индуцированная деформации. Поэтому, зная значения спонтанной деформации при комнатной температуре ($x_1 = x_2 = -0{,}0034$; $x_3 = 0{,}0075$; см. [110]) и величину спонтанной поляризации при той же температуре ($P_3 = 26 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} [143]), получим [см. также (4.9)]

$$\begin{aligned} Q_{11} &= \frac{x_3}{P_3^2} = 1{,}23 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \\ Q_{12} &= \frac{x_1}{P_3^2} = -0{,}56 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.} \end{aligned} \tag{4.34}$$

Значения этих двух коэффициентов могут быть также определены *выше* точки Кюри из отношения электрострикционной деформации к индуцированной поляризации. Это было сделано Шмидтом [206], причем его результаты хорошо согласуются с (4.34).

Коэффициент Q_{44} может быть определен аналогичным способом из соответственных значений спонтанной деформации и поляризации в ромбической фазе. При 0° С деформация $x_4 \approx 0{,}0029$, а величина спонтанной поляризации равна $31 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} (по данным Мейергофера [145]) или $29{,}4 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} (как следует из результатов Хьюбрегтса и Янга [85]). В результате мы соответственно получаем

$$Q_{44} = \frac{x_4}{P_2P_3} = \begin{cases} 0{,}67 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \\ 0{,}73 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.} \end{cases} \tag{4.35}$$

Другой способ определения электрострикционных коэффициентов основан на следующих соображениях [55]. Из третьего уравнения системы (4.33) находим

$$\frac{\partial^2 x_3}{\partial P_1^2} = 2Q_{12}, \quad \frac{\partial^2 x_3}{\partial P_3^2} = 2Q_{11}. \tag{4.36}$$

С другой стороны, из выражения для свободной энергии

$$dA = -SdT + EdP + xdX$$

получаем для $T = \text{const}$ соотношения Максвелла

$$\left(\frac{\partial x_3}{\partial P_1}\right)_X = \left(\frac{\partial E_1}{\partial X_3}\right)_P \text{ и } \left(\frac{\partial x_3}{\partial P_3}\right)_X = \left(\frac{\partial E_3}{\partial X_3}\right)_P. \tag{4.37}$$

Следовательно,

$$\begin{aligned} 2Q_{12} &= \left(\frac{\partial^2 E_1}{\partial X_3 \partial P_1}\right)_P = \left(\frac{\partial \chi_1}{\partial X_3}\right)_P, \\ 2Q_{11} &= \left(\frac{\partial^2 E_3}{\partial X_3 \partial P_3}\right)_P = \left(\frac{\partial \chi_3}{\partial X_3}\right)_P, \end{aligned} \tag{4.38}$$

так что электрострикционные коэффициенты характеризуют скорость изменения обратной диэлектрической восприимчивости при изменении механического напряжения. Аналогично можно показать, что

$$\begin{aligned} 2M_{12} &= \left(\frac{\partial^2 x_3}{\partial E_1^2}\right)_X = \left(\frac{\partial k_1}{\partial X_3}\right)_E, \\ 2M_{11} &= \left(\frac{\partial^2 x_3}{\partial E_3^2}\right)_X = \left(\frac{\partial k_3}{\partial X_3}\right)_E, \end{aligned} \tag{4.39}$$

где k_1 и k_3 — диэлектрические восприимчивости.

Как известно, обратная восприимчивость χ линейно зависит от температуры, обращаясь в нуль при температуре, близкой к точке Кюри (закон Кюри — Вейсса). Механическое напряжение вызывает пропорциональное его величине смещение прямой $\chi(T)$ вправо или влево вдоль оси температур (см. § 4, а также гл. II, § 6). Следовательно, производная χ по X не зависит от температуры. Поэтому из (4.38) следует, что электрострикционный коэффициент Q также не зависит от температуры. Он является «истинной» константой кристалла в том смысле, как это определено в гл. III, § 4. Коэффициенты же, определяемые уравнениями (4.39), обращаются в бесконечность вблизи температуры Кюри, поскольку механическое напряжение смещает переход. Поэтому электрострикционный коэффициент M имеет такой же тип аномалии, как и диэлектрическая проницаемость, если подходить к точке перехода со стороны высоких температур.

Сведения о константах электрострикции можно найти также в работе Ширане и Сато [205], уже обсуждавшейся в предыдущем

параграфе. Измерения, описанные в этой работе, проводились при температурах выше точки Кюри на поликристаллическом $BaTiO_3$ и твердом растворе 60 мол.% $BaTiO_3$ — 40 мол.% $SrTiO_3$. Используя результаты, полученные на последнем материале, Девоншир [55] с помощью уравнения (4.38) нашел

$$Q_{11} = 0{,}82 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \quad Q_{12} = -0{,}19 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.} \quad (4.40)$$

Эти значения меньше приведенных выше [см. (4.34)], однако следует иметь в виду, что они относятся к поликристаллическому материалу. Значения физических констант для керамических образцов могут быть получены путем усреднения значений констант, характеризующих монокристалл, методом, предложенным Девонширом [54]. Используя значения (4.34) и (4.35) и применяя формулу Девоншира для усреднения, получаем

$$\bar{Q}_{11} = 0{,}7 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \quad \bar{Q}_{12} = -0{,}2 \cdot 10^{-12} \text{ эл. стат. ед.}, \quad (4.41)$$

что хорошо согласуется со значениями (4.40).

Значения электрострикционных постоянных для однодоменных кристаллов можно также проверить, воспользовавшись результатами экспериментов Мерца [147] по изучению смещения температуры перехода T_c под действием гидростатического давления (см. § 4). Можно показать [55], что это смещение равно

$$\frac{\partial T_c}{\partial p} = -\frac{Q_{11} + 2Q_{12}}{\partial \chi / \partial T}. \quad (4.42)$$

Так как $\partial\chi/\partial T = 4\pi/C = 7{,}4 \cdot 10^{-5}$ *град*$^{-1}$, то из (4.34) и (4.35) мы получаем $\partial T_c/\partial p \approx -3 \cdot 10^{-9}$ *град·см*^{2}*/дин*, что в пределах экспериментальной погрешности согласуется с экспериментальной величиной $-5{,}7 \cdot 10^{-9}$ *град·см*^{2}*/дин*. Согласие могло бы быть лучше, если бы мы учли температурную зависимость коэффициентов высоких порядков в разложении свободной энергии.

Третий путь определения электрострикционных постоянных основан на следующих уравнениях, вытекающих из (4.27) и (4.29):

$$\frac{\partial x_{ij}}{\partial P_k} = 2Q_{ijkl}P_l, \qquad \frac{\partial x_{ij}}{\partial E_k} = 2M_{ijkl}E_l. \quad (4.43)$$

Левые части этих уравнений равны соответственно пьезоэлектрическим коэффициентам b и d [см. (1.4б) и (1.5б)]. Это означает, что если пьезоэлектрические коэффициенты вещества в нормальном состоянии равны нулю, как это имеет место в случае кубической фазы $BaTiO_3$, то при поляризации этого вещества под действием приложенного смещающего поля пьезоэлектрические коэффициенты становятся отличными от нуля. При этом коэффициенты будут пропорциональны поляризации.

Ниже точки Кюри кристалл обладает спонтанной поляризацией; это объясняет наличие пьезоэлектрического эффекта в тетрагональной фазе $BaTiO_3$. С подобной ситуацией мы уже встречались в гл. III, § 4, когда рассматривали появление новых пьезоэлектрических коэффициентов у кристалла KDP вследствие понижения его симметрии при переходе, причем эти коэффициенты были пропорциональны поляризации. Это позволяет говорить о линейном пьезоэлектрическом эффекте тетрагональной фазы $BaTiO_3$, если под компонентами поляризации P_k и P_l в (4.27) подразумевать как спонтанную поляризацию P_s, так и поляризацию $P_{\text{инд}}$, индуцированную полем [33]. Для поля, приложенного, скажем, вдоль оси z, третье уравнение в системе (4.33) может быть записано в виде

$$x_3 = Q_{11}(P_s + P_{\text{инд}})^2 \approx Q_{11}P_s^2 + (2Q_{11}P_s)\,P_{\text{инд}}. \qquad (4.44)$$

Отсюда видно, что эффект линеен по отношению к $P_{\text{инд}}$, причем пьезоэлектрический коэффициент равен $2QP_s$.

В тетрагональной фазе у $BaTiO_3$ имеются три отличных от нуля пьезоэлектрических коэффициента: b_{15}, b_{31} и b_{33} (то же справедливо и для модулей d_{ik}). Пьезоэлектрические измерения на монокристаллах $BaTiO_3$ были проведены Каспари и Мерцем [33], затем Берлинкуром и Яффе [26], а также Хьюбрегтсом и др. [87]. В статье Берлинкура и Яффе приводятся следующие значения коэффициентов при 25° С:

$$b_{15} = 5{,}07 \cdot 10^{-8}\ \textit{эл. стат. ед.}, \qquad b_{31} = -7{,}67 \cdot 10^{-8}\ \textit{эл. стат. ед.},$$
$$b_{33} = 19{,}17 \cdot 10^{-8}\ \textit{эл. стат. ед.}$$

Таким образом, расчет дает

$$Q_{11} = \frac{b_{33}}{2P_s} = 1{,}23 \cdot 10^{-12}\ \textit{эл. стат. ед.},$$
$$Q_{12} = \frac{b_{31}}{2P_s} = -0{,}49 \cdot 10^{-12}\ \textit{эл. стат. ед.}, \qquad (4.45)$$
$$Q_{44} = \frac{b_{15}}{P_s} = 0{,}65 \cdot 10^{-12}\ \textit{эл. стат. ед.},$$

что находится в хорошем согласии с приведенными выше значениями (4.34) и (4.35).

Аналогично мы можем определить коэффициенты электрострикции из измеренных значений пьезоэлектрических модулей d_{ik}, используя формулу [33]

$$d_{ik} = Q_{ik}P_s\frac{\varepsilon_c}{2\pi}, \qquad (4.46)$$

где ε_c — диэлектрическая проницаемость в направлении тетрагональной оси c. Поскольку величина Q_{ik} практически не зави-

сит от температуры, из (4.46) следует, что модули d_{31} и d_{33}, так же как и ε_c, обладают аномальной температурной зависимостью; выше точки Кюри d_{31} и d_{33} обращаются в нуль. На фиг. 4.27, *а* и *б*, взятых из статьи Хьюбрегтса и др. [87], приводятся соответственно температурные зависимости Q_{12} и d_{31}. Значения пьезоэлектрических модулей d_{ik} при 25° С даны в табл. 4.5.

Таблица 4.5

Упругие и пьезоэлектрические коэффициенты тетрагонального и кубического титаната бария

По Берлинкуру и Яффе [26].

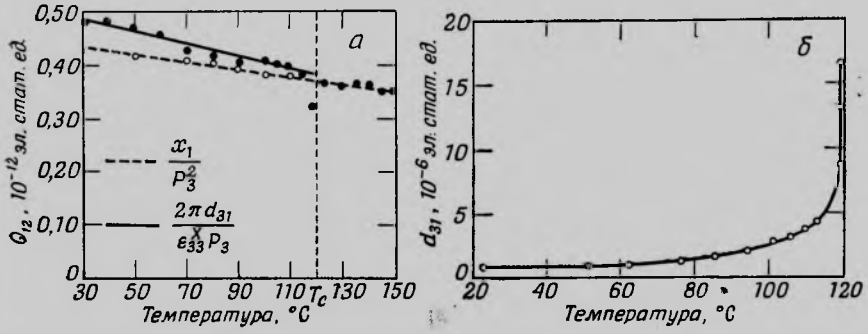
Упругие податливости (при 25° С), 10^{-13} *см²/дин*			Пьезоэлектрические коэффициенты (при 25° С), *эл. стат. ед.*		
	монокристалл	керамика		монокристалл	керамика
s_{11}^E	8,05	8,55	$d_{15}\cdot 10^6$	11,76	8,10
s_{33}^E	15,7	8,93	$d_{31}\cdot 10^6$	—1,04	—2,37
s_{12}^E	—2,35	—2,61	$d_{33}\cdot 10^6$	2,57	5,73
s_{13}^E	—5,24	—2,85	$b_{15}\cdot 10^8$	5,07	6,27
s_{44}^E	18,4	23,3	$b_{31}\cdot 10^8$	—7,67	—1,57
s_{66}	8,84	22,3	$b_{33}\cdot 10^8$	19,17	3,80
s_{11}^D	7,25	8,18			
s_{33}^D	10,8	6,76			
s_{12}^D	—3,15	—2,98			
s_{13}^D	—3,26	—1,95			
s_{44}^D	12,4	18,3			

Упругие податливости (при 150° С), 10^{-13} *см²/дин*	
	монокристалл
s_{11}	8,33
s_{12}	—2,68
s_{13}	9,24

До сих пор мы рассматривали главным образом однодоменные кристаллы. Следующим шагом будет рассмотрение пьезоэлектрических свойств монокристаллов, состоящих из большого числа доменов, а затем мы обсудим свойства керамических материалов. Подробное обсуждение этой проблемы было проведено Девонширом [54] и Кэем [113]. Если кристалл $BaTiO_3$ состоит из одинакового числа положительных и отрицательных доменов, то пьезоэлектрическим эффектом такой кристалл не обладает и знак спонтанной поляризации его доменов нельзя изменить приложенным механическим напряжением[1]). Однако электрическое поле

[1]) Авторы имеют в виду кристаллы, состоящие лишь из 180°-доменов, и однородное механическое напряжение. Однако и при этом не исключается возможность поворотов полярных осей доменов на 90° (см., например, [259]). — *Прим. ред.*

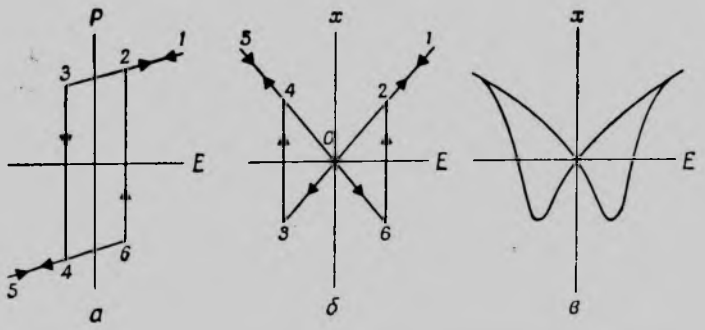
может изменить направление спонтанной поляризации на противоположное и, следовательно, изменить знак пьезоэлектрической полярности. Связь между механической деформацией



Ф и г. 4.27. Электрострикционный и пьезоэлектрический эффекты в кристалле $BaTiO_3$ (по Хьюбреггсу и др. [87]).

а — температурная зависимость электрострикционного коэффициента Q_{12}; *б* — температурная зависимость пьезоэлектрического модуля d_{31}.

и полем характеризуется квадратичной петлей гистерезиса [33] (фиг. 4.28, *б*). Такую форму петли можно лучше понять, если сравнить ее с обычной петлей гистерезиса $P(E)$, приведенной на

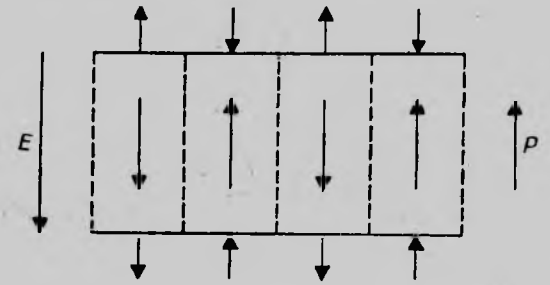


Ф и г. 4.28. Схематическое изображение обратного пьезоэлектрического эффекта в кристалле $BaTiO_3$.

а — петля диэлектрического гистерезиса; *б* — квадратичная гистерезисная зависимость деформации от поля; *в* — гистерезисная петля типа бабочки.

фиг. 4.28, *а*. Прямолинейные участки *1—3* и *5—6* представляют истинную пьезоэлектрическую компоненту деформации. Тангенс угла наклона этих прямых на фиг. 4.28, *б* равен пьезоэлектрическому модулю d_{33}. На участках *0—3* и *0—6* поле направлено противоположно спонтанной поляризации, однако имеет

недостаточную величину, чтобы переориентировать ее. В точках *3* и *6* внешнее поле становится равным коэрцитивному полю, ориентация спонтанной поляризации меняется на обратную и пьезоэлектрический эффект изменяет знак. В действительности различные участки образца изменяют ориентацию при разных значениях поля, поэтому получается плавная кривая, называемая петлей типа бабочки (фиг. 4.28, *в*).



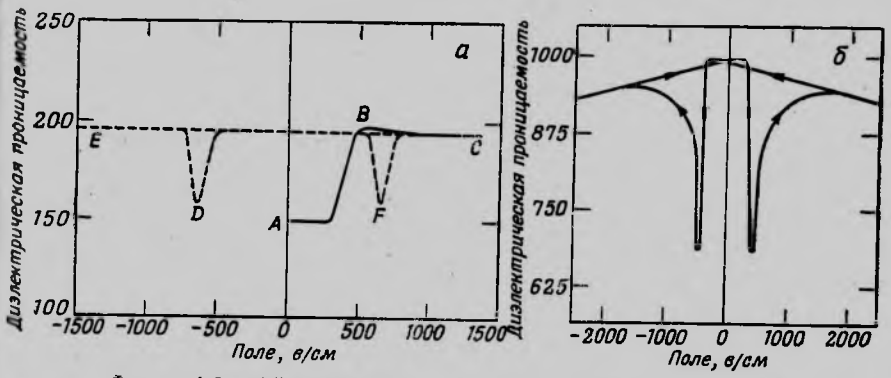
Фиг. 4.29. Схематическое изображение противоположно направленных пьезоэлектрических деформаций антипараллельных доменов при одинаковом увеличении поля.

Обозначения: ↑ ↓ — растяжение, ↓ ↑ — сжатие.

Интересным следствием пьезоэлектрических деформаций отдельных доменов в многодоменном кристалле является эффект «зажатия доменов», описанный Драугардом и Янгом [59]. Пусть, как это изображено схематически на фиг. 4.29, кристалл $BaTiO_3$ состоит из большого числа положительных и отрицательных доменов. Если к такому кристаллу приложить слабое электрическое поле, недостаточное для его переполяризации (как обычно поступают, например, при измерении диэлектрической проницаемости в слабом поле), то домены с положительной поляризацией будут стремиться увеличиться в направлении поля, тогда как домены с отрицательной поляризацией будут стремиться сжаться. При этом пьезоэлектрические деформации отдельных доменов уже не являются свободными, как в однодоменном кристалле. При такой геометрии доменной структуры домены заметно зажимают друг друга, и диэлектрическая проницаемость, измеренная в этих условиях, представляет собой диэлектрическую проницаемость кристалла «зажатого по толщине».

Рассмотренную картину наглядно иллюстрирует экспериментальная зависимость диэлектрической проницаемости в слабом поле от приложенного к кристаллу постоянного смещающего поля (фиг. 4.30, *а*). Сначала кристалл деполяризован (точка *A*),

затем в достаточно большом постоянном поле он становится однодоменным (точка C). При обратном изменении постоянного поля, когда оно меняет знак и достигает величины, сравнимой с коэрцитивным полем, диэлектрическая проницаемость проходит через минимум (точка D). При этом в процессе переполяризации кристалла вновь возникает антипараллельная доменная



Ф и г. 4.30. Эффект зажатия доменов в кристалле $BaTiO_3$.

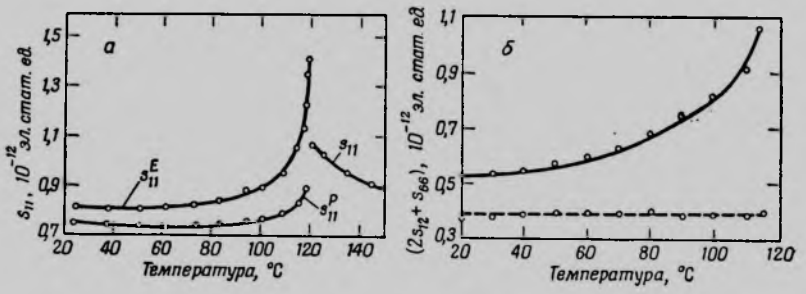
а — зависимость диэлектрической проницаемости от поля для тетрагональной фазы (по Драугарду и Янгу [59]); *б* — зависимость диэлектрической проницаемости, измеренной вдоль псевдокубического направления [001], от поля для ромбической фазы (по Хьюбрегтсу и Янгу [85]).

конфигурация (в эксперименте, результаты которого приводятся на фиг. 4.30, *а*, это поле составляет 675 *в/см*). Аналогичная картина имеет место при новом изменении знака поля (минимум ε в точке F). Эти результаты были позднее подтверждены в измерениях Мейтцлера и Стадлера [154], выполненных несколько другим методом. Измерялась зависимость диэлектрической проницаемости от поляризации на частотах ниже частоты толщинного резонанса. При нулевой поляризации имеет место минимум проницаемости, обусловленный эффектами зажатия доменов. На частотах же выше основного толщинного резонанса диэлектрическая проницаемость обнаруживает максимум в отсутствие поляризации и минимум при максимальной поляризации. Причина такой зависимости от поляризации на высоких частотах пока недостаточно ясна.

Хьюбрегтс и Янг [85] показали, что тот же самый эффект зажатия доменов наблюдается и в ромбической фазе $BaTiO_3$, как в этом можно убедиться из фиг. 4.30, *б*. Коэрцитивное поле, определенное таким способом, составляет 435 *в/см*, что в 1,6 раза меньше коэрцитивного поля тетрагональной фазы. Это хорошо согласуется с величиной отношения коэрцитивных полей, найденных из измерений петель гистерезиса.

УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Упругие свойства монокристаллов $BaTiO_3$ исследовались рядом авторов [6, 26, 86, 87, 148], но только Берлинкур и Яффе [26] опубликовали полный перечень упругих податливостей тетрагональной фазы при 25° С и кубической фазы при 150 °С. Хьюбрегтс и др. [87] измерили температурную зависимость некоторых упругих податливостей. Температурная зависимость s_{11}^E и s_{11}^P, по данным Хьюбрегтса и др. [87], полученным с помощью метода пьезоэлектрического резонанса, приводится на фиг. 4.31, *а*.



Фиг. 4.31. Упругие свойства $BaTiO_3$ (по Хьюбрегтсу и др. [87]).
а — температурная зависимость упругих податливостей s_{11}^E и s_{11}^P;
б — температурная зависимость величин $(2s_{12}+s_{66})^E$ (сплошная кривая) и $(2s_{12}+s_{66})^P$ (штриховая кривая).

В кубической фазе можно не различать значения податливости при постоянном поле и при постоянной поляризации, поскольку кристалл в этой фазе не является пьезоэлектриком. В тетрагональной фазе, как и следовало ожидать, поведение податливости s_{11}^E отображает поведение диэлектрической проницаемости. Податливость же s_{11}^P при постоянной поляризации против ожиданий обнаруживает небольшую анамалию в окрестности температуры Кюри. Причина этой аномалии пока не ясна, но, вероятно, ее можно объяснить тем, что на приведенные здесь экспериментальные результаты оказывало влияние присутствие доменов с различной ориентацией. Такая ситуация часто возникает в окрестности температуры Кюри, несмотря на наличие поляризующего постоянного поля.

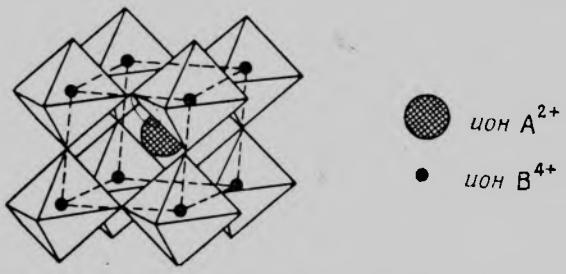
Значение $(2s_{12}^P + s_{66}^P)$, как и следовало ожидать, практически не зависит от температуры, но аналогичная величина при постоянном электрическом поле $(2s_{12}^E + s_{66}^E)$ имеет заметную аномалию возле точки Кюри (фиг. 4.31, *б*). Таким образом, как и в обсуждавшемся выше случае KH_2PO_4, поведение упругих свойств $BaTiO_3$

отражает поведение его пьезоэлектрических и в конечном счете его диэлектрических свойств.

Для справок в табл. 4.5 приводятся численные значения упругих податливостей и пьезоэлектрических коэффициентов $BaTiO_3$ при 25 и 150° С. Таблица составлена по данным Берлинкура и Яффе [26].

§ 6. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Выше температуры Кюри $BaTiO_3$ обладает идеальной перовскитовой структурой (которая изображена на фиг. 4.1) и относится к пространственной группе $Pm3m$; элементарная ячейка



Фиг. 4.32. Перовскитовая структура соединений типа ABO_3, рассматриваемая как трехмерный каркас из BO_6-октаэдров.

содержит одну формульную единицу. Все атомы в данной структуре находятся в частных положениях:

$$\text{Ba}: (0, 0, 0),$$

$$\text{Ti}: \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right),$$

$$3\text{O}: \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right), \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right), \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right).$$

Параметр ячейки равен примерно 4 Å [146].

Иногда бывает удобным представлять перовскитовую структуру с несколько другой точки зрения, а именно выбирая начало в атоме Ti. В этом случае лучше виден мотив структуры (фиг. 4.32). Каждый атом титана окружен шестью атомами кислорода, расположенными в вершинах правильного октаэдра. Октаэдры, связанные своими вершинами, образуют трехмерный каркас а возникающие большие полости заняты атомами бария.

Однако с кристаллохимической точки зрения перовскитовую структуру удобнее рассматривать как гранецентрированную кубическую плотнейшую упаковку ионов Ba^{2+} и O^{2-}. В плотнейших

упаковках имеются два типа полостей: тетраэдрические и октаэдрические. В кристаллах $BaTiO_3$ ионы Ti^{4+} заселяют только октаэдры[1]), образованные ионами O^{2-}, причем эти октаэдры связаны своими вершинами.

ТЕТРАГОНАЛЬНАЯ ФАЗА

Ниже точки Кюри атомы смещаются из своих начальных (находящихся на элементах симметрии) положений вдоль одной из осей ⟨001⟩. Структура становится тетрагональной со следующими размерами ячейки [192]:

$$a = 3{,}992\ \text{Å},\quad c = 4{,}036\ \text{Å}$$

и принадлежит теперь к пространственной группе $P4mm$; в элементарной ячейке по-прежнему содержится одна формульная единица. Координаты атомов в этой структуре могут быть выражены через три параметра δz_{Ti}, δz_{O_I} и $\delta z_{O_{II}}$, представляющие собой смещения этих атомов из своих первоначальных положений:

$$\text{Ba}: (0,\ 0,\ 0),$$

$$\text{Ti}: \left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}+\delta z_{Ti}\right),$$

$$O_I: \left(\frac{1}{2},\ \frac{1}{2},\ \delta z_{O_I}\right),$$

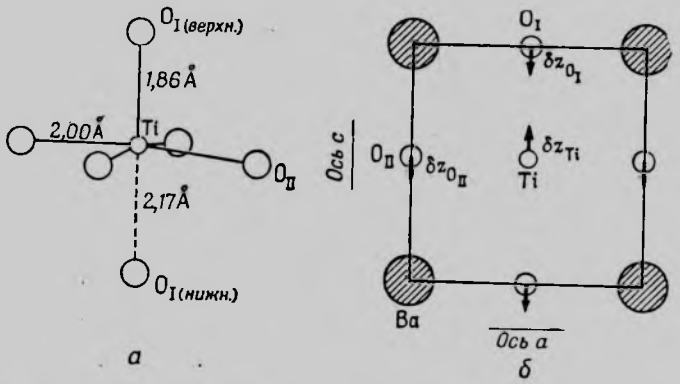
$$2O_{II}: \quad \left(\frac{1}{2},\ 0,\ \frac{1}{2}+\delta z_{O_{II}}\right),\quad \left(0,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{2}+\delta z_{O_{II}}\right).$$

Схема этих смещений показана на фиг. 4.33, *б*. В дополнение к этим трем координатным параметрам необходимо знать девять анизотропных температурных параметров для описания тепловых колебаний атомов (по два параметра для Ba, Ti и O_I и три для O_{II}).

Кенциг [114] первым попытался расшифровать структуру кристаллов $BaTiO_3$, применив рентгеновские дифракционные методы. Он провел тщательное исследование изменения интегральной интенсивности отражений типа $(00l)$ и $(0k0)$ при переходе через температуру Кюри. В частности, для определения изменений структурных факторов с температурой были использованы отражения высоких порядков типа $(00l)$. Этим путем была получена оценка атомных смещений δz. Было *принято*, что δz_{Ti} и δz_{O_I}

[1]) В плотнейших упаковках на каждый ион, образующий данную упаковку, приходятся две тетраэдрических и одна октаэдрическая полость. Таким образом, на одну молекулу $BaTiO_3$ приходятся четыре октаэдрических полости, из которых занята (ионом Ti) лишь одна, а именно та, которая образована только ионами кислорода.— *Прим. ред.*

имеют противоположные знаки и что $\delta z_{O_{II}} = 0$. Последнее предположение оказалось ошибочным (см. ниже), но значение работы Кенцига состоит не столько в определении атомных параметров, сколько в тщательном изучении рентгеновской экстинкции в окрестности температуры Кюри. Деформации, возникающие в процессе перехода и связанные с резким изменением спонтанной поляризации, увеличивают мозаичность кристалла, что ведет



Ф и г. 4.33. Структура тетрагональной фазы $BaTiO_3$.
а — искажение октаэдра TiO_6; *б* — схематическое изображение проекции на плоскость (010). Атом кислорода O_{II}, перекрывающийся с Ti, не показан.

к ослаблению экстинкционных эффектов. Поэтому экстинкционно-чувствительные рефлексы становятся очень резкими.

Эванс [67] предпринял попытку расшифровать структуру, используя обычные методы рентгеноструктурного анализа. При этом он отказался от предположения, что $\delta z_{O_{II}} = 0$. После тщательно проведенного исследования Эванс пришел к выводу, что из-за «взаимодействия» между координатными и температурными параметрами вдоль тетрагональной оси (см. гл. X) однозначно определить структуру тетрагональной фазы $BaTiO_3$ рентгеновскими методами невозможно. Он предложил две модели структуры, для каждой из которых было достигнуто хорошее согласие рассчитанных и экспериментальных значений интенсивности рентгеновских отражений. Однако величины температурных параметров и особенно анизотропии тепловых колебаний оказались физически бессмысленными. Это, по-видимому, также определяется упоминавшимся «взаимодействием» параметров, которое делает невозможным точную расшифровку структуры рентгеновскими методами[1]).

[1]) См. также [396, 444].— *Прим. ред.*

Трудности, препятствующие однозначному определению структуры $BaTiO_3$ рентгеновскими методами, были детально проанализированы Ширане и др. [202]. Эти трудности определяются двумя обстоятельствами: а) подавляюще сильным рассеянием атомами бария по сравнению с рассеянием более легкими атомами титана и кислорода, б) принципиальной трудностью разделения в псевдоцентросимметричных структурах этого типа эффектов небольших смещений легких атомов и их тепловых колебаний (см. гл. X). Положение оказывается более благоприятным при исследовании $BaTiO_3$ методом дифракции нейтронов. В этом случае соотношение амплитуд рассеяния бария, титана и кислорода благоприятствует расшифровке структуры.

Нейтронографическое исследование однодоменных кристаллов $BaTiO_3$ (при комнатной температуре) было выполнено Фрейзером и др. [72]. При 18° С значения параметров оказались следующими: [1])

$$\delta z_{Ti} = +0{,}013,\ \delta z_{O_I} = -0{,}023,\ \delta z_{O_{II}} = -0{,}013.$$

Относительно тепловых колебаний атомов можно напомнить, что эти колебания обычно описываются с помощью температурных факторов B_i, которые следующим образом связаны со средним квадратичным смещением $\overline{u_i^2}$ i-го атома:

$$B_i = 8\pi^2\overline{u_i^2}.$$

Амплитуда атомного рассеяния f_i поэтому обычно записывается в виде

$$f_i = f_i^0 \exp\left(-B_i \frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right),$$

где f_i^0 — рассеяние покоящегося атома, θ — брегговский угол, а λ — длина волны используемого излучения. Если тепловые колебания анизотропны, то значения B_i должны быть различными для каждого из главных кристаллографических направлений. Обозначим в случае тетрагонального $BaTiO_3$ через B_c температурный фактор вдоль оси c, через B_b температурный фактор вдоль направления, приблизительно параллельного связи $Ti - O_{II}$, и, наконец, через B_a температурный фактор вдоль направления, перпендикулярного первым двум. В этих обозначениях величина анизотропных тепловых колебаний (в единицах 10^{-16} $см^2$), определенная нейтронографическим методом, оказалась следующей:

$(B_a,\ B_c)_{Ba} = (0{,}31;\ 0{,}37)$, $(B_a,\ B_c)_{Ti} = (0{,}67;\ 0{,}42)$,

$(B_a,\ B_c)_{O_I} = (0{,}45;\ 0{,}40)$, $(B_a,\ B_b,\ B_c)_{O_{II}} = (0{,}62;\ 0{,}45;\ 0{,}42)$.

[1]) H. R. Danner, B. C. Frazer, R. Pepinsky, частное сообщение, июнь 1960 г.

С учетом приведенных выше размеров ячейки рассчитанные абсолютные величины смещения атомов оказались следующими:

$$\delta z_{\mathrm{Ti}} = +0{,}05\ \text{Å},\quad \delta z_{\mathrm{O_I}} = -0{,}09\ \text{Å},\quad \delta z_{\mathrm{O_{II}}} = -0{,}05\ \text{Å}.$$

Эти результаты подтверждают первое предположение Кенцига о противоположных знаках δz_{Ti} и $\delta z_{\mathrm{O_I}}$.

Прежде чем продолжать дальнейшее рассмотрение структуры, следует подчеркнуть, что выбор начала ячейки на оси [001] является совершенно произвольным. С этим обстоятельством, имеющим большое значение, мы уже сталкивались при обсуждении структуры KDP (см. гл. III, § 7). Однако после того, как структурный анализ уже закончен, может оказаться удобным другой выбор начала, позволяющий выявить особенности искаженной решетки. В случае $BaTiO_3$, выбрав начало оси z в положении атома O_{II}, мы видим, что и Ti и Ba смещены в одном направлении соответственно на 0,10 и 0,05 Å, в то время как O_I смещен в противоположном направлении на величину 0,04 Å. Это указывает на некоторое искажение кислородного октаэдра, окружающего атом титана.

Таблица 4.6

Смещения атомов и длины связей в тетрагональном $BaTiO_3$

Кислород O_{II} находится в точке $c/2$.

Смещения атомов, Å	Длины связей, Å	
$\delta z_{\mathrm{Ba}} = +0{,}05$		
$\delta z_{\mathrm{Ti}} = +0{,}10$	$\mathrm{Ti—O_I}$ 1,86; 2,17	$\mathrm{Ba—O_{II}}$ 2,80; 2,88
$\delta z_{\mathrm{O_I}} = -0{,}04$	$\mathrm{Ti—O_{II}}$ 2,00	$\mathrm{Ba—O_I}$ 2,82

В табл. 4.6 суммированы данные о смещении атомов и длинах связей. Окружение атома титана схематически изображено на фиг. 4.33, *а*. Из этой схемы следует, что при смещении атома титана длина связи Ti — O_I заметно изменяется, в то время как длина связи Ba — O меняется мало. Предполагая полностью ионный характер связи в кристалле и зная положение атомов, можно оценить максимально возможный вклад ионной поляризации. Полученный результат ($17 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}) показывает, что даже минимальный вклад электронной поляризации ($9 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}) достаточно велик.

РОМБИЧЕСКАЯ ФАЗА

Параметры решетки ромбической фазы $BaTiO_3$ при —10° С имеют следующие значения:

$$a = 5{,}682\ \text{Å},\ b = 5{,}669\ \text{Å},\ c = 3{,}990\ \text{Å}.$$

Оси a и b параллельны диагоналям грани псевдокубической ячейки, а ось c параллельна ее ребру. Полярная ось параллельна оси, обозначенной через a, т. е. *длинной* диагонали грани псевдокубической ячейки. Это было подтверждено большим числом авторов [26, 73, 100, 110, 207] с помощью оптических, электрических и рентгеновских методов. Элементарная ячейка примерно в 2 раза больше исходной кубической ячейки и содержит две формульные единицы; пространственная группа $C2mm$ (с учетом выбранного направления осей).

Положения атомов и в этом случае могут быть рассчитаны через смещения атомов из исходных положений, находящихся на элементах симметрии кубической фазы. Поэтому расшифровка структуры сводится к определению четырех координатных параметров, а именно: δx_{Ti}, δx_{O_I}, $\delta x_{O_{II}}$ и $\delta y_{O_{II}}$, смысл которых ясен из фиг. 4.34, *а*.

Эта задача была решена Ширане и др. [207] путем нейтронографического исследования однодоменных кристаллов. При этом были найдены следующие значения параметров:

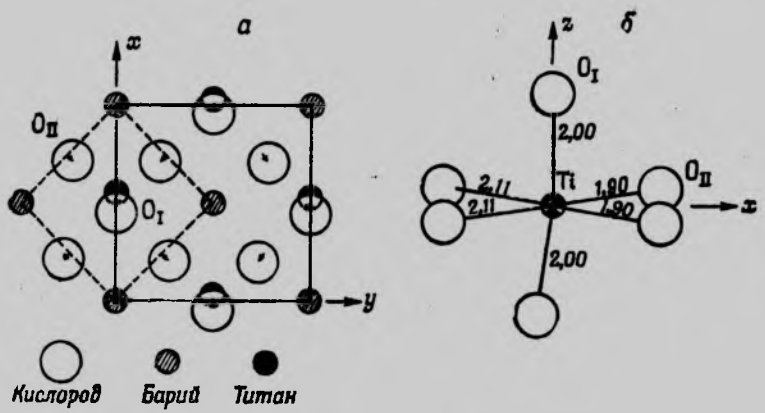
$$\delta x_{Ti} = +0{,}010,\ \delta x_{O_I} = -0{,}010,\ \delta x_{O_{II}} = -0{,}013,\ \delta y_{O_{II}} = +0{,}003.$$

Из этих данных вытекает (фиг. 4.34, *а*), что атом Ti смещен из своего положения на элементах симметрии на величину 0,06 Å вдоль положительного направления оси x. Атомы O_{II} смещены на 0,07 Å вдоль отрицательного направления оси x и менее чем на 0,02 Å в направлении оси y, так что результирующее смещение направлено в сторону атома титана. Атомы O_I смещены вдоль отрицательного направления оси x.

Если выбрать начало таким образом, чтобы смещения атомов O_{II} в направлении оси x равнялись нулю, то структуру можно полностью описать, зная смещения Ti и Ba относительно кислородных октаэдров. Эти смещения происходят вдоль положительного направления оси x и соответственно равны 0,13 и 0,07 Å. Полученные данные приведены в табл. 4.7; их можно сопоставить с относительной величиной смещения атомов в тетрагональной фазе (см. табл. 4.6). Смещения в этих двух фазах сравнимы по величине, хотя и происходят вдоль различных направлений. В тетрагональной фазе Ti имеет одного ближайшего соседа (O_I) на расстоянии 1,86 Å, тогда как в ромбической фазе Ti имеет

двух ближайших соседей (O_{II}) на расстоянии 1,90 Å. Окружение атома титана в ромбической фазе показано на фиг. 4.34, *б*.

Очевидно, что искажение кислородных октаэдров как в тетрагональной, так и в ромбической фазах очень невелико. Можно



Ф и г. 4.34. Структура ромбической фазы $BaTiO_3$ (по Ширане и др. [207]).

а — схематическое изображение проекции на ромбическую плоскость (001); *б* — искажение октаэдра TiO_6 (межатомные расстояния даны в ангстремах).

считать, что в обеих фазах это небольшое искажение обусловлено смещениями Ti и Ba вдоль полярной оси. Таким образом, резуль-

Таблица 4.7

Смещения атомов и длины связей в ромбической фазе $BaTiO_3$

Полярная ось направлена вдоль x; начало выбрано так, чтобы $\delta x_{O_{II}} = 0$, (по Ширане и др. [207]).

Смещение атомов, Å	Длина связи Ti–O, Å
$\delta x_{Ba} = +0{,}07$	
$\delta x_{Ti} = +0{,}13$	$Ti-O_{II}$ 1,90; 2,11
$\delta x_{O_I} = +0{,}02$	$Ti-O_I$ 2,00

таты структурного анализа подчеркивают существенную роль атомов Ti в возникновении сегнетоэлектрического эффекта. В ромбической фазе максимальный вклад ионной поляризации, рассчи-

танный в предположении полностью ионного кристалла, равен $16 \cdot 10^{-6}$ к/см^2, что сравнимо с экспериментальным значением полной поляризации, составляющим около $30 \cdot 10^{-6}$ к/см^2.

РОМБОЭДРИЧЕСКАЯ ФАЗА

Изучение ромбоэдрической фазы осложнено тремя экспериментальными трудностями: во-первых, она существует только при низких температурах, во-вторых, в этой фазе все образцы сильно сдвойникованы и, наконец, весьма сложно получить пластинки, перпендикулярные псевдокубическому направлению [111], и бруски, параллельные этому направлению. Кэй и Вусден [110] на основании оптических и рентгеновских исследований определили симметрию этой фазы как ромбоэдрическую (пространственная группа $R3m$, параметр решетки $a = 3{,}998$ Å при $-100°$ С). Позднее Иона и Пепинский (см. работу [100]) усомнились в ромбоэдрической симметрии низкотемпературной фазы $BaTiO_3$. Они нашли, что у пластинок, вырезанных перпендикулярно псевдокубической оси [100], поведение некоторых оптических свойств при воздействии электрического поля и особенно диэлектрические свойства не вполне совместимы с предположением о ромбоэдрической симметрии (см. § 2). Эти противоречия разъяснились после тщательных оптических исследований Савагучи и Чартерса [208], которые проводились на небольших пластинках, вырезанных перпендикулярно псевдокубическому направлению [111]. Они показали, что оптические аномалии пластинок при приложении смещающего поля вызывались неоднородными напряжениями. Разброс экспериментальных значений диэлектрической проницаемости ромбоэдрической фазы вдоль псевдокубического направления [100] (обстоятельство, уже отмеченное нами в связи с фиг. 4.3) был объяснен эффектами зажатия доменов, аналогичными наблюдаемым для тетрагональной и ромбической фаз (см. фиг. 4.30).

Структура ромбоэдрической фазы $BaTiO_3$ до настоящего времени еще не определена, так как для применения метода дифракции нейтронов, который необходим и в этом случае, нужно иметь большие образцы, вытянутые вдоль псевдокубического направления [111].

КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА

Данные о характере колебаний решетки и их изменении с температурой могут быть получены при исследовании спектров поглощения в инфракрасной и видимой областях. Монокристаллы и порошки $BaTiO_3$ были исследованы [35, 88, 131, 149, 227] в ближней и дальней инфракрасной и видимой областях. Ласт [131] провел наибо-

лее полное исследование инфракрасных спектров $BaTiO_3$ и ряда соединений типа перовскита[1]).

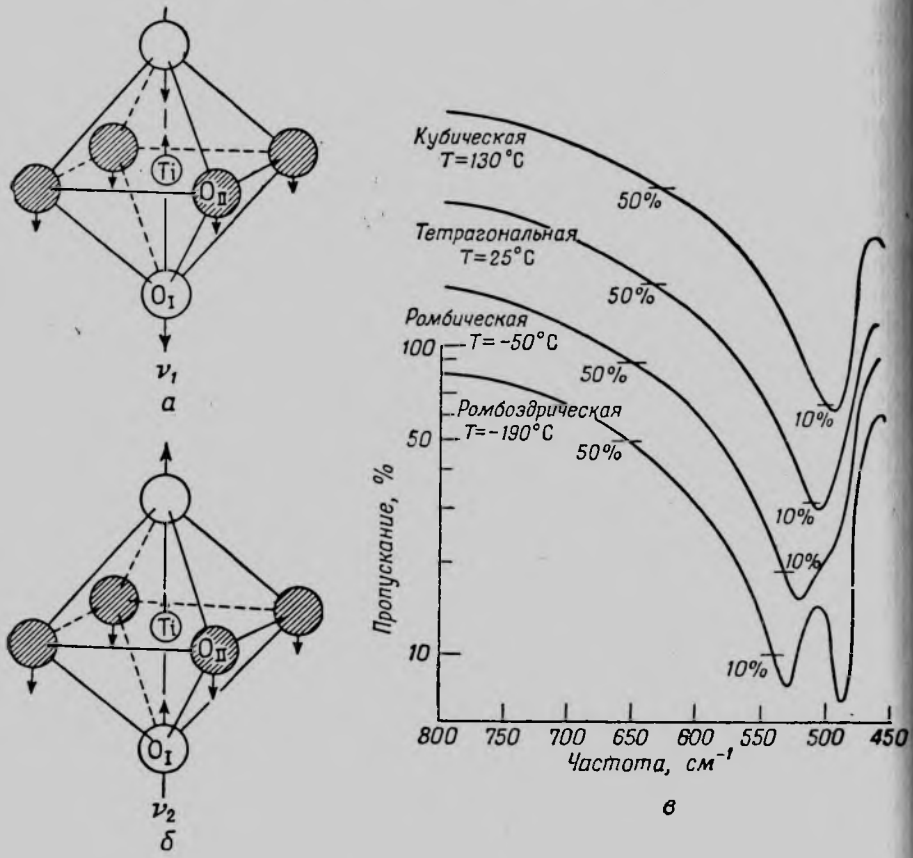
Поскольку в элементарной ячейке кубической фазы $BaTiO_3$ содержится 5 атомов, то всего имеется 15 степеней свободы, из которых 3 соответствуют трансляционному и 3 вращательному движению элементарной ячейки. Остальные 9 степеней свободы являются колебательными. Последние можно разделить на следующие группы: 3 колебания атома Ba относительно группы TiO_3 (рассматриваемой как целое) и 6 внутренних колебаний группы TiO_3. Взаимодействия между этими движениями зависят от масс и возвращающих сил колеблющихся атомов и в случае $BaTiO_3$, как можно ожидать, малы. Из рассмотрения колебаний системы Ba — (TiO_3) следует, что вблизи 225 $см^{-1}$ должны наблюдаться трехкратно вырожденные колебания (поскольку в кубической фазе имеются три эквивалентные оси). В группе же TiO_3 возможны два изображенных на фиг. 4.35 вида колебаний, частота которых лежит в инфракрасной области спектра. (Группа TiO_3 обладает шестью нормальными колебаниями, однако их число уменьшается до двух из-за того, что находящиеся в эквивалентных положениях атомы соседних элементарных ячеек должны совершать идентичные колебательные движения.) Полоса поглощения, наблюдаемая при 495 $см^{-1}$ (фиг. 4.35, *в*), приписывается колебаниям растяжения связи (валентным колебаниям) Ti — O_I (фиг. 4.35, *а*), а полоса вблизи 340 $см^{-1}$— деформационным колебаниям связи Ti — O_{II} (фиг. 4.35, *б*).

Влияние температуры на колебания растяжения связи представлено на фиг. 4.35, *в*. В тетрагональной фазе эта полоса, повидимому, вырождена двукратно (а не трехкратно) и поэтому несколько шире. Однако интенсивность полосы остается такой же, как и в случае кубической фазы, что указывает на близость частот колебаний, параллельных и перпендикулярных полярной оси. В ромбической фазе эта полоса должна быть триплетом. Однако два параметра решетки очень близки друг другу, и поэтому частоты этих колебаний настолько близки, что не могут быть разрешены. Наконец, в ромбоэдрической фазе полоса имеет то же двукратное вырождение, что и в тетрагональной фазе; при этом, как и следовало ожидать, наблюдается двойная полоса поглощения.

Эти данные, а также сходство спектров большого количества перовскитовых соединений со спектром $BaTiO_3$ позволяют сделать

[1]) См. также работы, посвященные инфракрасным спектрам поглощения и отражения [364, 365, 394, 437, 414, 475, 321—323], спектрам комбинационного рассеяния [257, 413] и люминесценции [427, 366, 441], рассеянию рентгеновских лучей [449], а также теории колебаний решетки $BaTiO_3$ [385, 253, 277, 485, 436, 394, 416, 395, 429].— *Прим. ред.*

заключение, что наблюдаемый инфракрасный спектр $BaTiO_3$ можно объяснить, исключительно исходя из симметрии кристалла и положений атомов в кубической фазе. Не обнаружено ни одного



Ф и г. 4.35. Инфракрасное поглощение в кристаллах $BaTiO_3$ (по Ласту [131]).

а — схема высокочастотных колебаний растяжения октаэдра TiO_6; *б* — схема низкочастотных деформационных колебаний октаэдра TiO_6; *в* — инфракрасные спектры поглощения четырех фаз.

эффекта, существование которого можно было бы непосредственно связать со спонтанной поляризацией и сегнетоэлектрической активностью [131][1]).

[1]) Недавние исследования [475, 322], однако, обнаружили аномальные свойства наиболее низкочастотного нормального колебания кристаллической решетки $BaTiO_3$, которые можно связать только с сегнетоэлектрическими свойствами кристалла (см. также гл. X, § 5).— *Прим. ред.*

Край полосы оптического поглощения в кристаллах $BaTiO_3$ лежит вблизи 3800 Å и лишь слегка смещается при переходе через точку Кюри (при 120° С). Этот результат, по-видимому, указывает на то, что электронная структура $BaTiO_3$ не претерпевает существенных изменений в точке Кюри [112] [1]).

Рентгеновские спектры поглощения и излучения K-серии в $BaTiO_3$ и родственных соединениях были исследованы советскими учеными [11, 12, 238—240] [2]). Результаты этих исследований дают дополнительные доказательства частичной ковалентности $BaTiO_3$. В точке Кюри наблюдается существенная аномалия спектра поглощения K-серии титана.

Исследование электронного парамагнитного резонанса в монокристаллах $BaTiO_3$ позволяет получить сведения о влиянии внутреннего поля на вырождение спиновых уровней. Однако чистые кристаллы не содержат парамагнитных ионов, и поэтому указанный эффект исследовался на кристаллах $BaTiO_3$, содержавших небольшое количество парамагнитных примесей. Основная трудность экспериментов подобного рода связана с идентификацией иона примеси, ответственного за наблюдаемый спектр. На ранних стадиях этих исследований существовали значительные разногласия в интерпретации спектров, предложенной различными авторами [90, 91, 132, 133]. Хорниг и др. [98] весьма тщательно проанализировали экспериментальные данные и установили, что сигналы электронного резонанса обусловлены ионами железа, локализованными в позициях иона титана. Ион Fe^{3+} находится в состоянии $^6S_{5/2}$; в кристаллическом поле его шестикратно вырожденный уровень расщепляется на три дублета. При приложении магнитного поля возникают шесть энергетических уровней, и при частотах, больших, чем частота, соответствующая резонансу в нулевом поле, должны возникнуть пять переходов. Эти пять переходов действительно наблюдались в спектре парамагнитного резонанса, что послужило убедительнейшим аргументом в пользу того, что резонанс обусловлен именно ионами Fe^{3+}. В нулевом поле расщепления для этого иона в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ при комнатной температуре равны 0,390 $см^{-1}$ (11,7 *Ггц*) и 0,163 $см^{-1}$ (4,9 *Ггц*). Соответствующее значение в кубической фазе равно примерно 0,90 *Ггц*. Температурная зависимость расщеплений в нулевом поле при переходе через точку Кюри характеризует в известной мере поведение спонтанной поляризации. Конечной целью подобных исследований является, разумеется, получение информации о локальных полях в кристалле $BaTiO_3$. К сожалению,

---

[1]) О сдвиге края поглощения $BaTiO_3$ под действием гидростатического давления см. [483].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [270, 269, 264].— *Прим. ред.*

расчет расщеплений как функций параметров кристаллического поля очень сложен, и поэтому полученные к настоящему времени результаты крайне скудны[1]).

§ 7. ДОМЕНЫ И ДОМЕННЫЕ СТЕНКИ

Как уже отмечалось в § 1, доменная структура в кристаллах $BaTiO_3$ может быть значительно сложнее, чем в кристаллах KH_2PO_4 или триглицинсульфата, так как в $BaTiO_3$ полярное направление может быть ориентировано вдоль любой из нескольких осей, эквивалентных в кубической фазе. Ниже мы рассмотрим геометрию сегнетоэлектрических доменов в $BaTiO_3$, а также дадим некоторые количественные оценки толщины и энергии доменных стенок. Естественно, что тетрагональная фаза $BaTiO_3$ исследована более подробно, чем другие фазы, поскольку она стабильна при комнатной температуре. В отличие от сегнетоэлектрических веществ, рассмотренных выше, основную роль в установлении характерных свойств доменной структуры титаната бария сыграло прямое оптическое наблюдение доменов с помощью поляризационного микроскопа. Чтобы понять, почему поляризационный микроскоп оказывается одним из важнейших приборов в подобных исследованиях, по-видимому, целесообразно напомнить некоторые основные положения кристаллооптики.

Как известно, оптические свойства кристаллов удобно описывать с помощью эллипсоида показателей преломления, или оптической индикатрисы (см. гл. III, § 5). В кубической фазе $BaTiO_3$ индикатриса является сферой с радиусом, равным показателю преломления n. В тетрагональной фазе индикатриса представляет собой эллипсоид вращения, который получается из сферы небольшим сжатием ее вдоль направления полярной оси. Кристалл при этом оказывается оптически одноосным и обладает двойным лучепреломлением, которое возрастает от значения, равного нулю в кубической фазе, до некоторой конечной величины $n_c - n_a$. Если плоскую пластинку тетрагонального $BaTiO_3$ с ребрами, параллельными псевдокубическим осям, поместить между двумя скрещенными николями, то картина, которую мы будем наблюдать при повороте пластинки вокруг направления распространения светового пучка, будет зависеть от угла между этим направлением и направлением полярной (оптической) оси. Если этот угол равен нулю (свет распространяется параллельно оптической оси), то кристаллическая пластинка будет всегда темной. Если же угол составляет 90° (свет распространяется перпендикулярно оптической оси), то при вращении пластинка будет оставаться светлой

[1]) См. также [476, 477, 455, 468, 467, 275, 280].— *Прим. ред.*

во всех положениях, кроме двух, в которых полярная ось параллельна плоскости поляризации какого-либо из николей. Поэтому в последнем случае говорят о «параллельном» (или прямом) погасании, так как псевдокубические ребра кристаллической пластинки параллельны плоскостям поляризации николей. Если в кристаллической пластинке имеются два домена, причем у одного из них полярная ось параллельна, а у другого перпендикулярна направлению светового луча, то их, очевидно, легко различить, вращая пластинку на столике микроскопа.

В ромбической фазе $BaTiO_3$ индикатриса повернута на 45° по отношению к индикатрисе в тетрагональной фазе. Кроме того, она перестает быть эллипсоидом вращения, так как кристалл становится оптически двуосным. Если полярная ось лежит в плоскости пластинки с ребрами, параллельными псевдокубическим осям, то она может быть направлена только под углом 45° к ребрам пластинки. Поэтому такая пластинка будет погасать только в том случае, когда ее ребра расположены симметрично относительно плоскостей поляризации николей. В этом случае говорят о «симметричном» погасании. Если же полярная ось не лежит в плоскости пластинки, то она может быть только наклонена под углом 45° к этой плоскости и ребрам пластинки. В этом случае ориентация индикатрисы такова, что наблюдается «параллельное» погасание (см. фиг. 4.13).

В ромбоэдрической фазе индикатриса снова становится эллипсоидом вращения, причем оптические оси направлены параллельно псевдокубическому направлению [111]. Таким образом, у однодоменной пластинки ромбоэдрического $BaTiO_3$ с ребрами, параллельными псевдокубическим осям, можно наблюдать только «симметричное» погасание.

Итак, мы видим, что наблюдение положений погасания кристаллической пластинки под поляризационным микроскопом позволяет судить об ориентации полярной оси. Если при разных положениях пластинки погасание происходит в разных ее областях, то это, очевидно, может быть вызвано только различной ориентацией полярных осей в этих доменах.

Перечислим теперь все методы, с помощью которых возможно *прямое* наблюдение сегнетоэлектрических доменов:

1) исследование кристалла с помощью поляризационного микроскопа;

2) изучение фигур травления на поверхности кристалла;

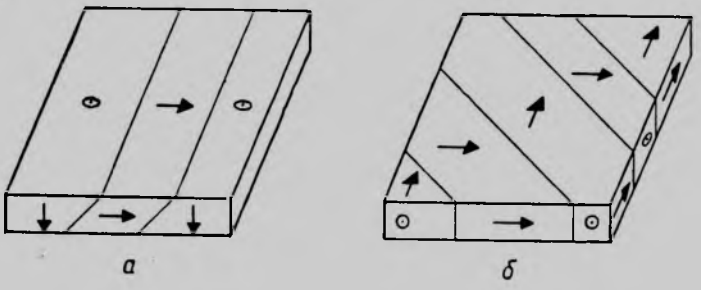
3) изучение фигур, образующихся при осаждении на поверхности кристалла электростатически заряженных порошков.

С последними двумя методами мы уже встречались при изучении доменов в триглицинсульфате. Эти методы позволяют исследовать только поверхность кристалла. Наоборот, первый

метод дает возможность определять только направление полярной оси в различных доменах, но не позволяет различать положительный и отрицательный концы этой оси, что возможно с помощью последних двух методов[1]).

ГЕОМЕТРИЯ ДОМЕНОВ

Большой вклад в изучение статических свойств доменов в кристаллах $BaTiO_3$ внесли Кэй и Вусден [110], Форсберг [73], Мерц [151, 152] и Литтл [134]. В тетрагональной фазе смежные домены



Ф и г. 4.36. Конфигурация доменов в монокристаллической пластинке тетрагональной фазы $BaTiO_3$ [плоскость пластинки параллельна (001)].

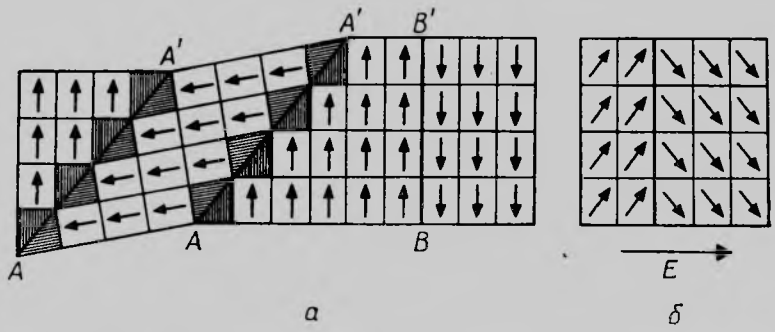
Стрелками показано направление полярной оси. *а* — на поверхности пластинки виден *а*-домен между двумя *с*-доменами; *б* — видны только *а*-домены.

могут быть поляризованы под углом 90° друг к другу. Пластинка с гранями, параллельными псевдокубической плоскости (001), может иметь доменную структуру, изображенную на фиг. 4.36, которая легко обнаруживается под поляризационным микроскопом [13, 35, 150]. Домен с полярной осью, перпендикулярной плоскости пластинки, называется *с*-доменом. Если же полярная ось расположена в плоскости пластинки, то домен называется *а*-доменом. На фиг. 4.36, *а* показан *а*-домен (для него будет наблюдаться параллельное погасание) между двумя *с*-доменами (кажущимися оптически изотропными). На фиг. 4.36, *б* показано несколько *а*-доменов. Чтобы понять, как последняя доменная конфигурация

[1]) В последние годы предложен еще ряд методов визуализации доменной структуры сегнетоэлектрических кристаллов: люминесцентный [283] (см. также [493]); интерферометрический [368, 369]; метод «росы» [348]; метод, использующий сканирующий электронный пучок, приводящий к возникновению локального пироэлектрического сигнала [381]; различные варианты рентгеновской дифракционной микроскопии [371, 382, 453] и электронной микроскопии [342, 290, 343, 370].— *Прим. ред.*

может быть обнаружена под поляризационным микроскопом, сделаем некоторые замечания о природе доменных стенок, показанных на фиг. 4.36.

Доменная стенка такого типа разделяет домены, поляризованные перпендикулярно друг другу, и поэтому называется «90°-стенкой». Основным критерием стабильности такой стенки в кристалле, являющемся идеальным изолятором, должно быть условие, чтобы на ней не накапливались заряды. Это условие требует, чтобы полярные оси соседних доменов располагались «голова



Ф и г. 4.37. Доменные стенки в монокристалле тетрагональной фазы $BaTiO_3$.

а — тетрагональность преувеличена; видны 90°-стенки *AA'* и 180°-стенки *BB'*.
б — схематическое изображение действия электрического поля, перпендикулярного полярной оси антипараллельных доменов

к хвосту». В реальных кристаллах наблюдалось также расположение «голова к голове» и «хвост к хвосту» [134], но в этих случаях заряд компенсировался проводимостью кристалла, поэтому доменная стенка была «закреплена» на месте. Вторым условием стабильности стенки является непрерывность и согласованность кристаллической решетки на доменной стенке. Это условие выполняется, например, при конфигурации доменов, схематически изображенной на фиг. 4.37, *а*.

Поскольку тетрагональность $BaTiO_3$ при комнатной температуре составляет около 1%, угол между полярными осями смежных 90°-доменов не равен точно 90°, а отличается от него на величину $2\arctg(c/a) \approx 36'$. Это означает, что при вращении кристаллической пластинки на столике микроскопа два таких 90°-домена погасают не одновременно, а также то, что направления минимального значения показателя преломления (оптические оси) у соседних доменов почти перпендикулярны. Следовательно, такие домены легко различить при использовании каких-либо фазосдвигающих пластинок, например четвертьволновой пластинки. Наконец,

как можно убедиться из фиг. 4.37, *а*, такая 90°-стенка проходит через элементарные ячейки с аномальными деформациями, имеющими форму «воздушного змея», а не прямоугольную. Поэтому благодаря двойному лучепреломлению, возникающему в результате деформаций, а также полному отражению света на границе 90°-доменные стенки становятся видимыми в поляризованном свете. Реально наблюдаемые в тетрагональном титанате бария 90°-доменные стенки являются псевдокубическими плоскостями {110}, удовлетворяющими обоим условиям, о которых говорилось выше[1]).

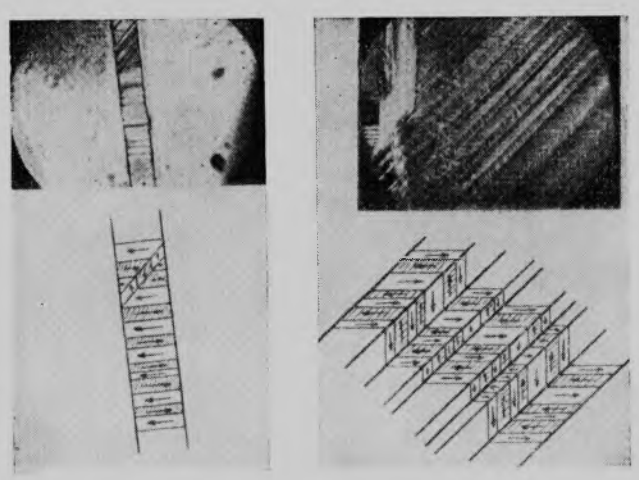
Как мы видели при изучении сегнетоэлектриков, описанных в гл. II и III, соседние домены могут быть также поляризованы антипараллельно друг другу. Такие домены называются 180°-доменами, а стенка, разделяющая их, называется «180°-стенкой». На фиг. 4.37, *а* она обозначена *BB′*.

При идеальных условиях невозможно наблюдать антипараллельные домены и 180°-стенку непосредственно с помощью поляризационного микроскопа. Спонтанная деформация у антипараллельных доменов должна быть одинаковой, так как она пропорциональна квадрату поляризации (см. § 5). Сама 180°-стенка очень тонка (см. ниже). В самом деле, спонтанная поляризация может изменить знак на расстоянии порядка одной элементарной ячейки, так что периодичность решетки практически не нарушается. Поэтому если антипараллельные домены рассматривать в направлении их оптической оси, то все они представляются оптически изотропными, если же их рассматривать в направлении, перпендикулярном оптической оси, то все они имеют одинаковое положение погасания. Единственный способ, с помощью которого положения погасания антипараллельных доменов можно сделать несколько различающимися,— это приложить электрическое поле перпендикулярно полярной оси. Напряженность поля должна быть достаточной, чтобы вызвать небольшой поворот (в противоположных направлениях) полярных осей антипараллельных доменов, но не слишком большой, чтобы не привести к необратимому изменению направления поляризации. Это схематически изображено на фиг. 4.37, *б*. Подобный результат можно также получить, если приложить к пластинке соответствующее механическое напряжение, так как пьезоэлектрический эффект у противоположно ориентированных доменов имеет разные знаки (см. § 5).

Деформируя кристаллические пластинки приложенным электрическим полем, как это указано выше, Мерц [151, 152] смог различить антипараллельные домены, наблюдая *с*-доменную пластинку сбоку. Литтл [134] достигла такого же результата, налагая

[1]) См. также [402].— *Прим. ред.*

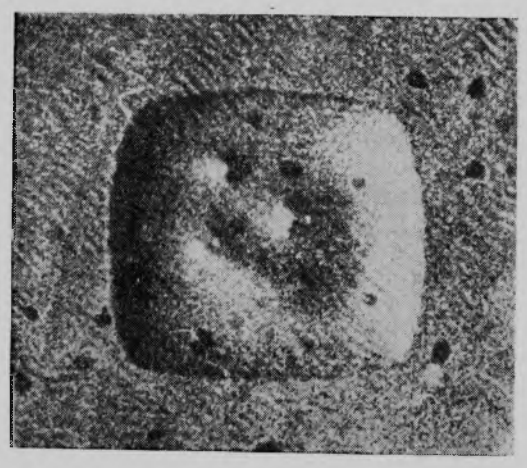
подходящее электрическое поле вдоль направления [110] *a*-доменной пластинки. В этом случае одна из компонент приложенного поля делает антипараллельные домены видимыми, а другая компонента обусловливает их рост. Используя методику создания деформаций, Хутон и Мерц [92] показали, что очень часто в кристалле сосуществуют одновременно 180°- и 90°-доменные стенки; это приводит к сложной доменной структуре типа структуры, показанной на фиг. 4.38.



Фиг. 4.38. Микрофотографии деформированной монокристаллической пластинки тетрагональной фазы $BaTiO_3$ (по Хутону и Мерцу [92]). Видны 90°- и 180°-домены.

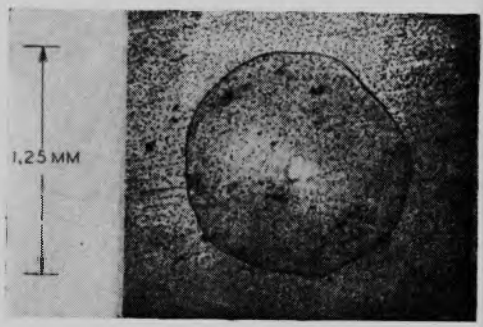
Недавно Миллеру и Севейджу [153] удалось установить, что прямое наблюдение 180°-доменов с помощью поляризационного микроскопа возможно и без наложения электрического поля, перпендикулярного полярной оси. На фиг. 4.39а приводится микрофотография *c*-доменной пластинки с одним доменом приблизительно квадратной формы, антипараллельным окружающей области. Фотографирование производилось непосредственно через полупрозрачные металлические электроды. Природа эффектов, позволяющих такое прямое наблюдение, пока не ясна. Можно, однако, предполагать, что между антипараллельными доменами возникает какой-то вид зажатия, которое приводит к изменению линейных размеров и показателей преломления этих доменов [1]).

[1]) Недавно Накамура и др. [433, 452] объяснили этот эффект, показав, что вблизи 180°-доменной стенки вследствие структурных изменений оптические оси повернуты на ~1° относительно их ориентации внутри домена.— *Прим. ред.*

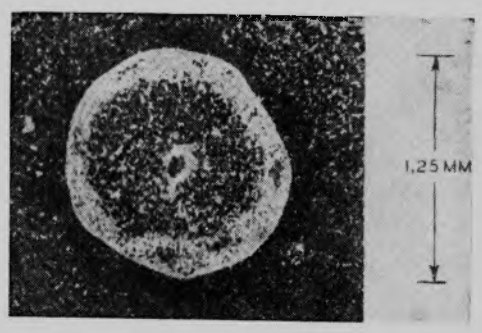


Ф и г. 4.39а. Микрофотография приблизительно квадратного домена в тетрагональном монокристалле $BaTiO_3$; направление поляризации домена противоположно направлению поляризации окружающих его областей кристалла (по Миллеру и Севейджу [153]).

Фотография сделана непосредственно через полупрозрачные золотые электроды в скрещенных николях.



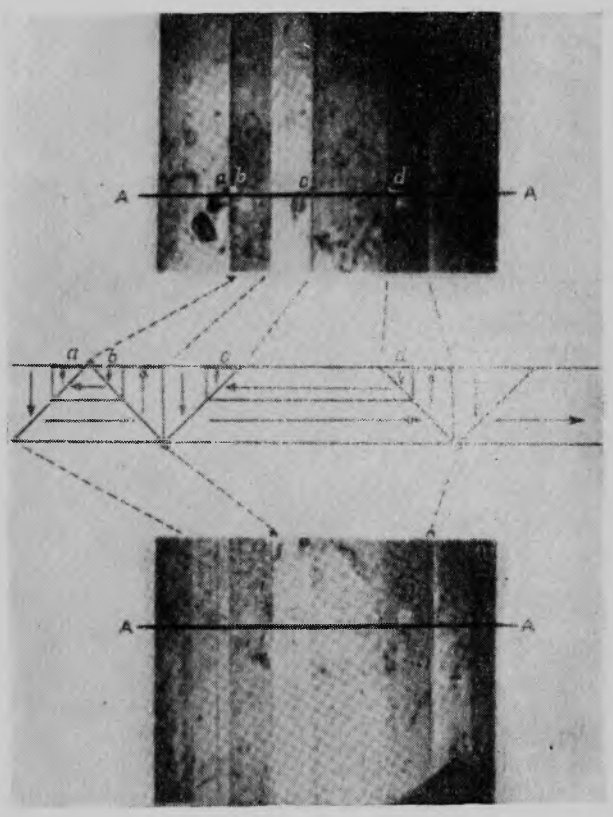
Ф и г. 4.39б. Антипараллельный домен в тетрагональном монокристалле $BaTiO_3$, выявленный травлением в плавиковой кислоте (по Пирсону и Фельдману [186]).



Ф и г. 4.39в. Тот же антипараллельный домен, что и на фиг. 4.39б, но выявленный методом электростатически заряженных порошков (по Пирсону и Фельдману [186]).

Прямое наблюдение 180°-доменов в недеформированных пластинках имеет большое значение для изучения механизма переполяризации в $BaTiO_3$ (см. § 8).

Для выявления антипараллельных доменов с успехом может применяться и наблюдение фигур травления. Хутон и Мерц [92]

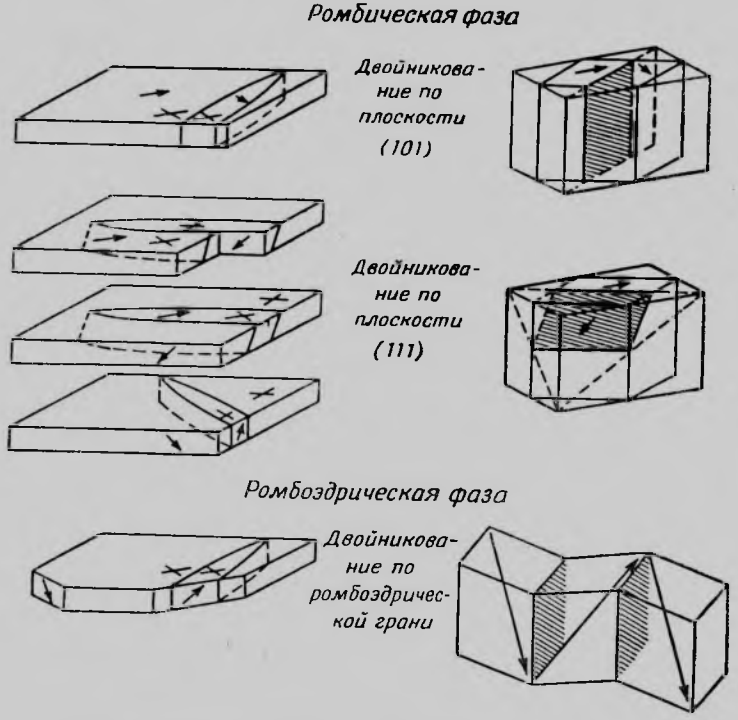


Фиг. 4.40. Верхняя и нижняя поверхности протравленной монокристаллической пластинки тетрагонального $BaTiO_3$ (по Хутону и Мерцу [92]).
В средней части рисунка схематически показано сечение пластинки по *AA*.

впервые обнаружили, что поверхность кристалла со стороны положительного конца полярной оси травится быстрее, чем со стороны отрицательного, а скорость травления боковых «сторон» полярной оси (*a*-домены) оказывается промежуточной между скоростью травления положительного и отрицательного концов этой

оси. Кэмпбелл и Стерленд [36, 37] сообщили, что положительный конец полярной оси травится вдвое быстрее, чем отрицательный, и быстрее, чем боковые «стороны», в отношении 4 : 3 [1]).

Особенно интересным является «отражение» *c*-доменов через *a*-домены, обнаруженное методом травления. На фиг. 4.40 области



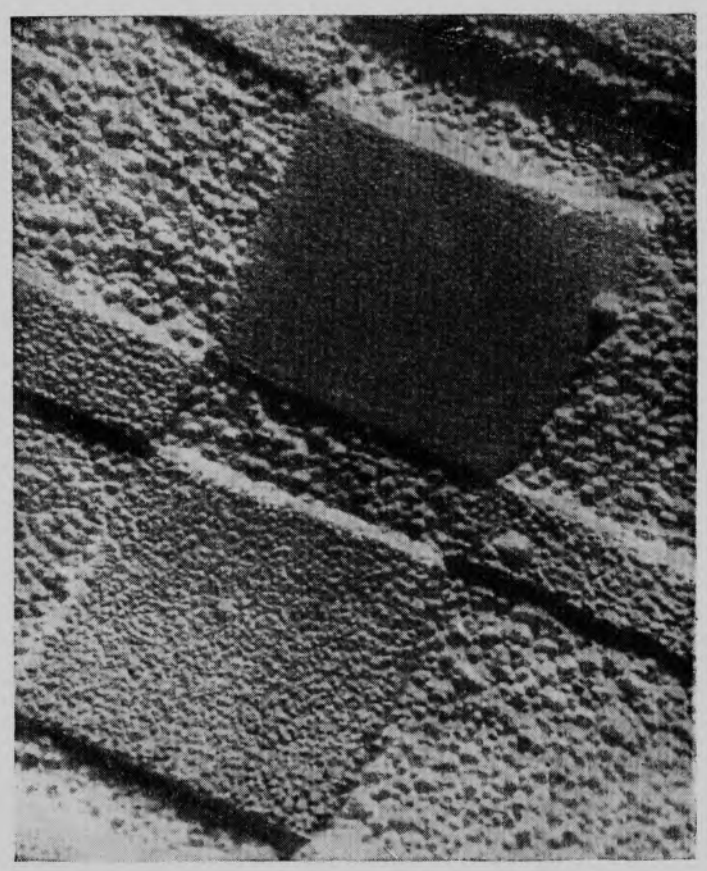
Фиг. 4.41. Геометрия доменов в ромбической и ромбоэдрической фазах $BaTiO_3$ (по Форсбергу [74]).
Стрелками показаны направления полярной оси. Знаки «+» и «×» означают соответственно параллельное и симметричное погасания.

a и *b*, а также *c* и *d* являются соответственно зеркальными отображениями друг друга и представляют собой *c*-домены, расположенные вдоль линии *AA* и «отраженные» через *a*-домены. Детальное описание механизма такого «отражения» доменов читатель может найти в статье Хутона и Мерца [92].

---

[1]) О выявлении дислокаций в кристаллах $BaTiO_3$ методами травления и рентгеновской дифракционной микроскопии см. [491, 489, 490] (см. также [400]).— *Прим. ред.*

Как установлено оптическими методами, а также с помощью травления, ширина антипараллельных доменов в сильно сдвойникованных кристаллах $BaTiO_3$ имеет величину порядка 10^{-4} *см*.



Фиг. 4.42. Три направления поляризации в монокристалле ромбического $BaTiO_3$, выявленные травлением при 0° С (по Камерону [38]).

Отрицательные концы диполей выходят на поверхность в наиболее гладкой ее части. В наиболее шероховатой части на поверхность выходят положительные концы диполей. На участках средней шероховатости диполи параллельны поверхности.

В недеформированных кристаллах линейные размеры доменов могут быть значительно больше и достигать 10^{-2}—10^{-1} *см*.

В дополнение к сказанному на фиг. 4.39в приводится фотография того же самого домена, который показан на фиг. 4.39б.

Эта фотография иллюстрирует прекрасное соответствие между результатами, получаемыми методом травления и методом электростатически заряженных порошков [186].

Геометрию сегнетоэлектрических доменов в ромбической и ромбоэдрической фазах $BaTiO_3$ изучали Кэй и Вусден [110], а также Форсберг [73]. На фиг. 4.41 схематически изображены возможные конфигурации доменов и показано, в каких случаях можно ожидать параллельное и симметричное погасания. В ромбической фазе 90°-стенки параллельны псевдокубическим плоскостям {001}, эквивалентным ромбическим плоскостям {110}. Кроме того, имеются также 60°-стенки, параллельные псевдокубическим плоскостям {011}, эквивалентным ромбическим плоскостям {111}. В ромбической фазе 180°-домены были выявлены Камероном [38] с помощью травления при 0° С (фиг. 4.42). В ромбоэдрической фазе полярные оси различных доменов наклонены под углом около 70° друг к другу. Доменные стенки являются псевдокубическими плоскостями (100).

ЭНЕРГИЯ И ТОЛЩИНА ДОМЕННЫХ СТЕНОК

Теоретическое рассмотрение доменных границ в $BaTiO_3$ относится главным образом к 180°-стенкам в тетрагональной фазе, поскольку движение этих стенок играет важную роль в процессах переполяризации (см. § 8).

Мерц [152] модифицировал известную модель Блоха для доменных границ в ферромагнетиках применительно к случаю $BaTiO_3$. Полная энергия стенок была взята в виде суммы двух видов энергии: энергии, обусловленной дипольным взаимодействием (которой в ферромагнетике соответствует обменная энергия), и энергии анизотропии. Если обозначить толщину стенки через t, то энергию стенки $E_{ст}$ можно записать в виде

$$E_{ст} = \frac{A}{t} + Bt, \tag{4.47}$$

где A и B являются функциями параметров решетки, спонтанной деформации и упругих постоянных. Определяя минимум выражения (4.47) относительно t, Мерц установил, что толщина стенки t должна иметь величину порядка одной постоянной решетки, т. е. гораздо меньше, чем толщина блоховской стенки в случае ферромагнетиков. Соответствующая вычисленная энергия стенки оказалась равной ~ 7 *эрг/см*^{2}.

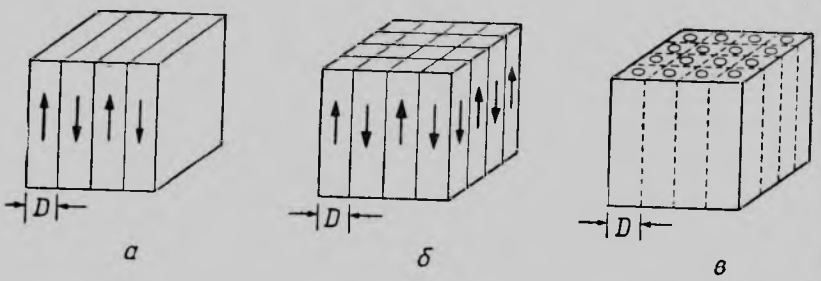
Кинасе и Такахаши [116] подошли к решению той же проблемы с другой точки зрения. Они предположили, что при приближении к доменной стенке направление спонтанной поляризации остается неизменным, а ее величина изменяется. У самой стенки

$P = 0$, по другую же сторону от стенки при удалении от нее спонтанная поляризация возрастает, имея противоположный знак. Такая модель достаточно обоснована, потому что из-за наличия сильной анизотропии вращение диполей внутри стенки крайне маловероятно. Кинасе [115] провел детальные расчеты локального поля в местах расположения ионов Ti для случаев параллельной и антипараллельной ориентаций диполей, возникающих в результате смещения только ионов Ti. Было найдено, что порядок величины локального поля во всех случаях одинаков, однако при параллельной ориентации диполей поле несколько больше (в противоречии с результатом Коэна [34, 39]). Поскольку энергии этих двух состояний имеют одинаковый порядок величины, антиполярное состояние можно рассматривать как предельный случай полярного состояния, при котором ширина каждого домена равна только одной элементарной ячейке. Подобным образом и 180°-стенка соответствует резкому изменению поляризации.

Предложенный Кинасе [115] метод расчета локального поля в местах расположения ионов Ti можно применить также и для определения величины этого поля у доменной границы. Используя полученные таким образом результаты, Кинасе и Такахаши [116] с помощью метода расчета искажения решетки однодоменного кристалла, вкратце описанного в § 3, определили постоянную решетки и смещение ионов у доменной границы. Вычисления показывают, что изменение параметра решетки и смещение ионов у доменной стенки составляют соответственно только 0,002 и 0,5%. Этот результат объясняет, почему 180°-стенки не связаны с деформациями решетки и практически не имеют толщины. Энергия, необходимая для образования доменной стенки, определялась как разность между полной энергией решетки на границе и энергией однодоменного кристалла. В результате было получено, что $E_{ст} = 1{,}40$ *эрг/см*^{2}, т. е. энергия доменной стенки оказалась гораздо меньше приведенного выше значения, найденного Мерцем.

Кинасе и Такахаши использовали эти результаты для определения ширины антипараллельных доменов. Авторы исходили из условий равновесия между энергией стенки и электростатической энергией, обусловленной свободными зарядами на поверхности кристалла. В расчете были рассмотрены три основные доменные структуры: слоевого типа, типа «шахматной доски» и цилиндрического типа (фиг. 4.43). Так как электростатическая энергия является объемной энергией, рассчитанная таким путем ширина домена зависит от толщины рассматриваемой кристаллической пластинки. В случае пластинки толщиной 0,1 *см* для всех трех типов доменной структуры расчетная ширина домена была найдена равной $(0{,}6 \div 1{,}5) \cdot 10^{-4}$ *см*, что по порядку величины согласуется с наблюдаемым значением (см. выше). Эта оценка, конечно,

относится только к ненапряженному хорошо отожженному кристаллу, охлажденному от температуры выше точки Кюри до комнатной. Такой подход, основанный на рассмотрении равновесного состояния, однако, неприменим для оценки ширины доменов, возникающих при процессах переполяризации (см. § 8)[1]).



Ф и г. 4.43. Три типа доменной структуры кристалла $BaTiO_3$ в тетрагональной фазе, рассмотренные при расчете ширины домена (по Кинасе и Такахаши [116]).

а — слоевой тип; *б* — тип «шахматной доски»; *в* — цилиндрический тип.

Приведенные выше значения толщины и энергии 180°-доменных стенок справедливы только при комнатной температуре и в предположении, что только ионы титана смещаются из их положений на элементах симметрии. Если учитывать и смещение Ti и смещение O_I, то теоретическая толщина доменной стенки по порядку величины равна двум параметрам ячейки. Наконец, если учесть смещения и других атомов кислорода, то, хотя расчет становится более сложным, все же можно показать, что толщина 180°-стенки увеличивается лишь немного [115]. Особый интерес для рассмотрения процесса роста 180°-доменов под влиянием приложенных полей представляет оценка толщины фронтальной стенки клинообразного домена, поляризованного антипараллельно относительно его окружения. Теоретические соображения показывают, что толщина доменной стенки должна быть больше у вершины клина, чем на его боковых сторонах, так как дипольное поле, действующее на ионы Ti, в этих двух случаях совершенно различно. Кинасе [118] установил, что толщина фронтальной стенки в этом случае может составлять до четырех параметров ячейки (примерно 16 Å), а ее энергия — около 80 *эрг/см*^{2}.

Феноменологическая теория сегнетоэлектрических доменных стенок была предложена Жирновым [252], модифицировавшим

[1]) См. также [302, 417, 418]. Теория зарождения доменов при фазовом переходе титаната бария из кубической в тетрагональную фазу развита в [420, 421].— *Прим. ред.*

метод Ландау и Лифшица [135], развитый для расчета доменной структуры ферромагнетиков. Равновесное изменение вектора поляризации в области доменной границы определяется из условия минимума термодинамического потенциала. При этом получаются точные выражения для толщины и энергии доменных стенок. Численные значения, полученные этим методом для 180°-доменных стенок, ближе к величинам, найденным Мерцем, чем к значениям, определенным Кинасе и Такахаши, как и следовало ожидать из подобия расчета. Жирнов установил, что толщина 180°-доменной стенки должна составлять от 5 до 20 Å, энергия 10 *эрг/см*^{2}, а для 90°-стенки толщина должна лежать в пределах от 50 до 100 Å и энергия — в пределах от 2 до 4 *эрг/см*^{2} [1]).

Создание микроскопической теории 90°-доменной стенки в настоящее время, по-видимому, невозможно. Проблема оказывается значительно более сложной, чем в случае 180°-стенки, поскольку в результате искажений кристаллической решетки у стенки в энергию стенки вносится значительный вклад, обусловленный упругой энергией (см. фиг. 4.37). Этот вклад обратно пропорционален толщине стенки. Кроме того, направление спонтанной поляризации может изменяться постепенно. Путем прямых оптических наблюдений Литтл установила, что толщина 90°-стенки составляет приблизительно 0,4 *мк*. Однако на такую визуальную оценку может сильно влиять полное отражение света на границе. Во всяком случае, можно ожидать, что 90°-стенка гораздо толще, чем 180°-стенка. Кинасе [115] предложил интересную модель 90°-стенки, исходя из аналогии с антисегнетоэлектрическим упорядочением типа существующего в $PbZrO_3$. Однако подробные расчеты не проведены. Следует отметить, что легче понять причину образования 90°-доменов, чем антипараллельных доменов. Из-за деформаций, возникающих на 90°-стенке, механически зажатый кристалл должен разбиться на домены, чтобы упругие напряжения в нем уменьшились.

§ 8. ПРОБЛЕМА ПЕРЕПОЛЯРИЗАЦИИ

Как уже неоднократно упоминалось, теоретическое значение напряженности поля, необходимого для изменения знака поляризации сегнетоэлектрического кристалла, по порядку величины больше определенного экспериментально значения коэрцитивного поля. Ландауер и др. [130], исходя из выражения (4.14) для свободной энергии, получили, что коэрцитивное поле $BaTiO_3$ составляет около $2 \cdot 10^5$ *в/см* при комнатной температуре. Кинасе и Такахаши [116] рассчитали, что теоретическое значение напряженности

[1]) См. также [286, 289, 357, 266, 265].— *Прим. ред.*

поля, необходимого для одновременной переполяризации всего домена, равно $5{,}9 \cdot 10^6$ *в/см*. Проведенный ими расчет показал также, что минимальная напряженность поля, необходимого для перемещения 180°-стенки, составляет $5{,}8 \cdot 10^6$ *в/см*. Таким образом, согласно теоретическим представлениям, движение 180°-стенки не является энергетически более выгодным, чем переполяризация всего домена в целом, что резко отличается от ситуации, имеющей место в случае ферромагнитных доменов. Экспериментальные же значения коэрцитивного поля $BaTiO_3$ при комнатной температуре колеблются от образца к образцу, не выходя, однако, за пределы 500—2000 *в/см*.

Очевидно, что для удовлетворительного объяснения указанного расхождения между экспериментальным и теоретическим значениями коэрцитивного поля необходимо в деталях знать механизм переполяризации $BaTiO_3$. В последние годы усилия экспериментаторов и теоретиков в значительной степени были направлены на выяснение этой проблемы. В связи с этим прежде всего возникает следующий вопрос. Если к однодоменному кристаллу приложено электрическое поле, направленное противоположно его спонтанной поляризации, то какая доля поляризации будет переориентирована этим полем и какое время требуется для полного завершения этого процесса? Естественно ожидать, что эти величины будут зависеть от значения приложенного поля; именно эту зависимость мы и будем искать.

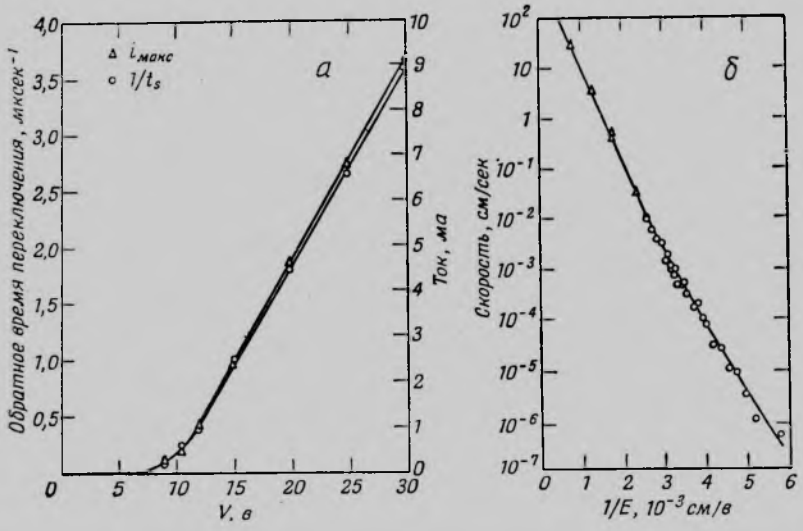
Первые эксперименты по выяснению этого вопроса были выполнены Мерцем [144, 151, 152]. В его экспериментах использовалась импульсная методика, уже описанная выше (см. гл. II, § 7). При этой методике на кристалл подаются прямоугольные импульсы напряжения чередующейся полярности и регистрируются импульсы тока переключения, а по ним измеряется время переключения t_s и максимальный ток переключения $i_{\text{макс}}$ (см. фиг. 2.18, не нуждающуюся в пояснениях).

Кривые зависимости $1/t_s$ и $i_{\text{макс}}$ от приложенного напряжения для кристалла $BaTiO_3$, построенные на основании этих измерений, приведены на фиг. 4.44, *а*. Согласно этим графикам, в полях до нескольких сотен вольт на сантиметр процесс переключения достаточно точно описывается следующим экспоненциальным законом:

$$i_{\text{макс}} \sim \frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_\infty} e^{-\alpha/E}, \qquad (4.48)$$

где поле активации α (порядка 10^4 *в/см*) зависит от температуры и толщины образца. Этот важный экспоненциальный закон, впервые установленный Мерцем, позднее был подтвержден измерениями Литтл [134] и Видера [247]. Видер изучал процессы переполяризации в небольших полях (~210 *в/см*). В таких полях

время переполяризации достигало нескольких часов. Как уже отмечалось в § 2, Ландауер и др. [130] показали, что зависимость коэрцитивного поля от частоты и напряженности внешнего поля полностью согласуется с законом переключения (4.48). Эту же закономерность значительно более подробно исследовал Драугард



Ф и г. 4.44. Характеристики переполяризации монокристалла тетрагонального $BaTiO_3$.

а — зависимость тока переключения $i_{макс}$ и обратного времени переключения $1/t_s$ от приложенного поля (по Мерцу [144]). Толщина образца $(2{,}5—35)\cdot 10^{-3}$ *см*; *б* — зависимость скорости бокового движения 180°-стенок от величины обратной напряженности поля в полулогарифмическом масштабе (по Миллеру и Севейджу [166]).

[60], наблюдавший не максимальное, а *мгновенное* значение тока переключения в зависимости от эффективной поляризации кристалла. Из полученных Драугардом результатов следует, что процесс переполяризации весьма точно может быть описан формулой

$$i_s = Q_s\beta\left[1-\left(\frac{P}{P_s}\right)^2\right]e^{-\alpha/E}\ ; \qquad (4.49)$$

здесь i_s — значение тока переключения в произвольный момент времени, P — эффективная поляризация образца ($-P_s \leqslant P \leqslant P_s$), а Q_s — суммарный заряд, который переключается при полной переполяризации. Коэффициент β у разных кристаллов различен и изменяется от 0,4 до $2{,}3\cdot 10^{-7}$ *сек*$^{-1}$. Поле активации α для данного кристалла зависит только от температуры и не свя-

зано с состоянием поляризации образца. Из формулы (4.49), определяющей закон переключения, можно сделать несколько существенных выводов, однако их обсуждение мы отложим до конца данного параграфа.

Теперь, когда установлено феноменологическое соотношение между скоростью переполяризации и приложенным полем, возникает второй вопрос, наиболее существенный для проблемы, рассматриваемой в этом параграфе: какой механизм обусловливает экспериментальные законы (4.48) и (4.49)?

Многие исследователи пытались дать ответ на этот вопрос с помощью различных экспериментальных методов. Большинство этих методов основывалось на непосредственном наблюдении движения доменов под поляризационным микроскопом. Движение 180°-стенки при переполяризации впервые удалось наблюдать Мерцу [152]. Он применил описанную в § 7 методику создания деформаций, которая заключается в том, что переполяризующее поле налагается вдоль направления полярной оси, а поле, создающее деформации,— перпендикулярно полярной оси. На основании этих измерений Мерц пришел к выводу, что механизм переполяризации состоит в том, что в кристалле возникают зародыши антипараллельных доменов, которые затем разрастаются в направлении поля, а не путем бокового перемещения доменных стенок.

Литтл [134] применила наложение поля, отличающееся от того способа, который был использован в опытах Мерца. В экспериментах Литтл поле, которое налагалось под углом 45° к полярной оси, являлось и действующим и создающим деформации. На основании этих исследований Литтл также пришла к выводу, что боковое движение 180°-стенок пренебрежимо мало [1]). Однако имеются основания считать, что применимость результатов Мерца и Литтл ограничена из-за специфики использованной ими экспериментальной методики. Дело в том, что оба автора применяли создающее деформацию поле. Однако экспоненциальный закон (4.48), иллюстрированный на фиг. 4.44, *а*, был получен только лишь для случая, когда поле направлено параллельно сегнетоэлектрической оси. Поэтому трудно пытаться интерпретировать данные, полученные с использованием создающего деформации поля, исходя из экспоненциального закона (4.48) для переполяризации.

Миллер и Севейдж в серии опубликованных ими статей [153, 155, 156, 166, 176] по-иному подошли к этой проблеме [2]). В методике, примененной этими авторами, отсутствует поле, создающее

---

[1]) Литтл [134] наблюдала также движение 90°-стенок под влиянием электрических полей. Аналогичные исследования позднее провели Фоусек и Бржезина [74]. (См. также [401, 373, 440, 263, 353].— *Прим. ред.*)

[2]) См. также [319, 447, 487].— *Прим. ред.*

деформации. Домены, возникающие под действием полей, частично переполяризующих кристалл, выявляются методом травления (см. § 7). Кроме того, Миллер и Севейдж использовали жидкие электроды, а не металлические, применявшиеся во всех других исследованиях, о которых говорилось выше.

Наиболее удивительный результат этих исследований Миллера и Севейджа состоит в том, что они обнаружили значительное боковое перемещение 180°-стенок, по крайней мере в полях напряженностью порядка 10^2—10^3 *в/см*. При этом под «значительным» перемещением подразумевается перемещение на расстояние, сравнимое с диаметром электродов. В некоторых случаях вся часть образца, покрытая электродами (порядка 2,5 *мм* диаметром), может быть переполяризована в результате разрастания только одного домена, происходящего путем бокового перемещения 180°-стенки. После того как Миллер и Севейдж установили этот факт, основной задачей их исследований стало изучение зависимости скорости бокового движения стенки от напряженности приложенного поля, а также выяснение связи полученных результатов с экспоненциальным законом (4.48). Однако, прежде чем обсуждать эти вопросы, по-видимому, целесообразно суммировать здесь также другие интересные наблюдения, сделанные Миллером и Севейджом.

Во-первых, было обнаружено, что при одной и той же напряженности поля скорость бокового движения стенки у кристаллов с металлическими электродами на несколько порядков меньше, чем у кристаллов с жидкими электродами [153, 176]. Этим обстоятельством можно частично объяснить приведенные выше результаты Мерца и Литтл, поскольку в их измерениях использовались образцы только с металлическими электродами. Далее оказалось, что если полностью поляризовать кристалл в одном направлении, а затем снять поле, то в кристалле может образоваться небольшое число мелких доменов с противоположно направленной поляризацией. Это явление называется обратным переключением. Последний результат, по-видимому, подтверждается выполненными Камероном [38] микрофотографиями фигур травления, наблюдающихся на переполяризованных кристаллах. На основании этих фотографий нельзя, конечно, решить, действительно ли имеет место обратное переключение или же в кристалле просто сохраняются некоторые области с первоначальным направлением поляризации. Однако для нашего рассмотрения это несущественно. Существенное значение имеет лишь то обстоятельство, что при изменении знака поля эти остаточные или переключившиеся в прежнем направлении домены сразу же начинают расширяться, благодаря чему может уменьшится необходимость в зарождении новых доменов.

Наконец, Миллер и Севейдж показали, что форма этих расширяющихся доменов зависит не только от их размеров, но и от напряженности поля. Наименьшие наблюдавшиеся домены всегда имели круглую форму (если их диаметр меньше $\sim 10^{-3}$ *см*). Когда домены вырастали до бóльших размеров, их форма в основном определялась величиной приложенного поля. При напряженности поля в несколько сотен вольт на сантиметр домены становятся приблизительно квадратными, причем стороны квадрата ориентированы под углом около 45° к кристаллографическим осям *a* (см. фиг. 4.39а). В полях порядка 1000 *в/см* домены становятся восьмигранными (как видно из фиг. 4.45а и 4.45б) и наконец при еще больших полях — снова приблизительно квадратными. Однако теперь стороны квадрата параллельны кристаллографическим осям *a* [166]. Таким образом, имеются два типа 180°-доменных стенок: (110)-стенки и (100)-стенки (см. также [99]).

Обсудим теперь результаты Миллера и Севейджа, относящиеся к величине скорости бокового движения доменных стенок в кристаллах с жидкими электродами. Для полей в пределах до 1000 *в/см* скорость 180°-доменной стенки может быть выражена соотношением

$$v = v_\infty e^{-\delta/E}\ , \qquad (4.50)$$

где E — приложенное поле. Величины δ и v_∞ практически не зависят от поля при напряженностях, меньших 350 *в/см*, т. е. в диапазоне скоростей движения стенки, перекрывающем четыре порядка (от 10^{-6} до 10^{-2} *см/сек*). В этом диапазоне δ имеет величину порядка $2 \cdot 10^3$ *в/см*. Однако, как можно видеть из фиг. 4.44, *б*, когда диапазон скоростей расширяется настолько, что перекрывает восемь порядков, то становится заметной слабая зависимость v_∞ и δ от поля. В области больших полей величина δ равна $\sim 5 \cdot 10^3$ *в/см*. К сожалению, с помощью методики, использующей жидкие электроды, нельзя провести широкое исследование влияния температуры на скорость передвижения доменных стенок в кристаллах, но имеющиеся данные показывают, что этот эффект весьма значителен. При этом от температуры зависит в первую очередь δ, а не v_∞ (см. также более поздние результаты Севейджа и Миллера [223]). Кроме того, на численные значения этих величин в некоторой степени влияет также содержание примесей в исследовавшихся материалах [1]).

Теперь перечислим различные типы механизмов, которые были предложены для объяснения процесса переполяризации в $BaTiO_3$. Эти механизмы удобно разделить на три группы:

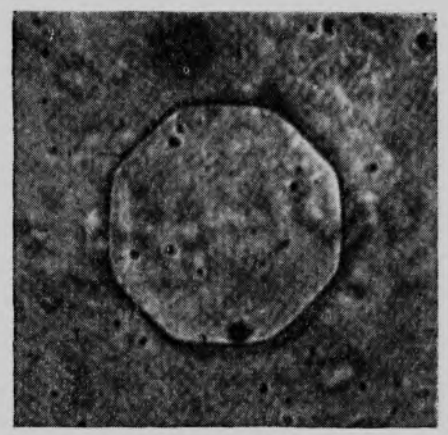
---

[1]) См. также [462, 447].— *Прим. ред.*



Ф и г. 4.45а. Зависимость формы переполяризованных доменов в монокристалле $BaTiO_3$ от их размеров и напряженности поля (по Миллеру и Севейджу [166]).

Микрофотография участка *c*-доменной структуры в кристалле, который частично переполяризовывался и травился пять раз. Маленький круг, расположенный приблизительно в центре концентрических квадратов, представляет собой домен, в котором направление поляризации изменилось на первоначальное. Квадраты — следы четырех частичных переполяризаций импульсами последовательно уменьшающейся длительности, но одинаковой амплитуды (695 *в/см*).



Ф и г. 4.45б. Зависимость формы переполяризованного домена в монокристалле $BaTiO_3$ от его размеров и напряженности поля (по Миллеру и Севейджу [166]).

Микрофотография восьмигранного переполяризованного домена. Кристалл был частично переполяризован полем напряженностью 700 *в/см*.

1. Зарождение антипараллельных доменов.

2. Движение 180°-стенки вперед. При этом стенка движется в направлении полярной оси, т. е. в направлении приложенного поля. Под движением вперед мы подразумеваем движение вершины антипараллельного клиновидного домена, причем этот домен не растет одновременно в сечении у своего основания.

3. Боковое движение 180°-стенки. При этом стенка движется в направлении, перпендикулярном полярной оси.

Однако оказывается трудным установить относительную роль каждого из этих механизмов в процессе переполяризации. Неясно, например, можно ли с помощью одной лишь зависимости скорости бокового движения доменной стенки от напряженности поля, найденной Миллером и Севейджом, обосновать эмпирический закон переключения (4.48). Миллер и Севейдж [156] показали, что если сделать некоторые предположения относительно скорости зарождения доменов с антипараллельной поляризацией, то закон (4.48) будет следовать из выражения (4.50), а величины α и δ окажутся связанными друг с другом достаточно простыми соотношениями.

Подобные соотношения, однако, не позволяют делать количественных выводов, поскольку непосредственное сопоставление численных значений α и δ вряд ли возможно. В самом деле, величина δ определялась из измерений скорости движения стенки в кристаллах с жидкими электродами, тогда как значение α было найдено при исследовании импульсной переполяризации кристаллов с металлическими электродами. Кроме того, экспериментальные значения α и δ были получены большей частью на различных образцах, причем разница в их величине находится в пределах разброса, обусловленного различным содержанием примесей в этих образцах. Драугард [60], например, приводит значения α в пределах от 5 до 10 *кв/см*, что приблизительно совпадает со значениями δ, полученными Миллером и Севейджом [166].

Немногое можно также сказать и о роли зарождения новых доменов. Надежное экспериментальное доказательство существования такого процесса пока отсутствует. Прямые наблюдения процесса переполяризации, проведенные Мерцем [152], как будто подтверждают существование процесса зарождения доменов, но из-за необходимости применения в опытах поля, которое создавало деформации, значимость этих наблюдений может вызвать некоторые сомнения.

Казалось бы, имеет смысл исследовать скачки Баркгаузена, поскольку обычно каждый такой скачок считают следствием возникновения нового зародыша [40, 41, 117, 179]. Однако Миллер [155] установил, что скачки Баркгаузена могут также возникать, когда две доменные стенки при

их боковом перемещении смыкаются друг с другом. По мнению Миллера, скачки являются результатом слияния двух соседних доменов, а не следствием зарождения совершенно нового домена[1]). С теоретической точки зрения также трудно понять, как может происходить зарождение новых доменов. Мерц [152] высказал предположение, что появление зародышей обусловлено тепловым возбуждением. Но Ландауер [136] показал, что процесс термического зарождения доменов имеет столь малую вероятность, что он практически не реализуется (см. также [187]).

Таким образом, можно сделать вывод, что если зарождение новых антипараллельных доменов и играет роль в процессах переполяризации, то весьма незначительную, в основном же процесс переполяризации определяется движением доменных стенок. Конечно, высказанное утверждение не решает всей проблемы переполяризации, поскольку остается невыясненным механизм, с помощью которого может осуществляться такое смещение доменных стенок. Существует единое мнение, что движение 180°-стенки (если его рассматривать в масштабе атомных размеров) путем перемещения ее как целого параллельно самой себе является маловероятным, по крайней мере в тех полях, которые применялись в экспериментах [116, 152]. Вместе с тем имеются определенные экспериментальные указания на то, что боковое перемещение доменной стенки осуществляется путем зарождения противоположно поляризованных доменов у *уже существующей* 180°-стенки [136, 156][2]). В пользу такого механизма свидетельствует хотя бы тот факт, что скорость движения стенки экспоненциально зависит от напряженности поля. Следует также отметить, что этот механизм зарождения доменов энергетически совершенно отличен от механизма, при котором зародыши возникают вдали от уже существующих стенок, т. е. со всех сторон окружены средой с противоположной поляризацией. Действительно, при возникновении зародышей у стенки протяженность стенок вновь образовавшегося домена меньше, чем в случае, когда домен зарождается в области, полностью имеющей противоположную поляризацию (фиг. 4.46, *а*).

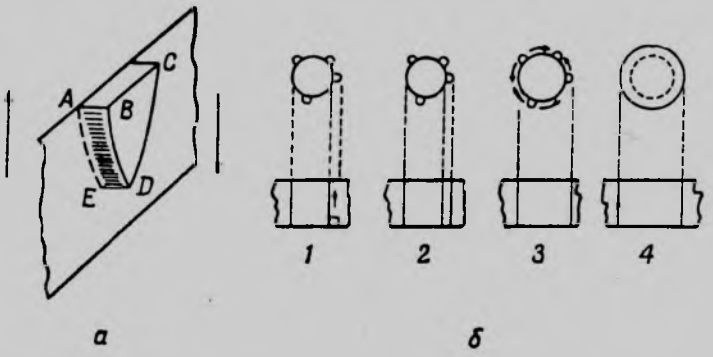
Теоретические модели роста 180°-доменов в $BaTiO_3$ были предложены Абе [2] и Барфутом [28, 29][3]). Однако наиболее удовлетворительное объяснение этого явления основано на идее Драугарда [60], предложенной для объяснения зависимости мгновенного

[1]) Позднее Миллер [445] пришел к выводу, что скачки Баркгаузена в кристаллах $BaTiO_3$ на разных этанах процесса переключения возникают как по одной, так и по другой причине, а также в результате ступенчатого роста доменов и «обратного переключения». (См. также [373].) — *Прим. ред.*

[2]) См. также [318].— *Прим. ред.*

[3]) См. также [183, 380, 492].— *Прим. ред.*

значения тока переключения от поляризации [см. (4.49)]. Эта концепция была позднее подтверждена Фатуццо и Мерцем [80] при изучении взаимодействия зародышей с доменами (см. гл. II, § 7), а затем подробно проанализирована Миллером и Вайнрайхом [177]. Для рассмотрения этой модели предположим, во-первых, что в поляризованном кристалле всегда содержится некоторое число остаточных или переключившихся в обратном направлении доменов. Отметим, что интересное объяснение этого факта



Ф и г. 4.46. Схематическое изображение движения доменной стенки в результате возникновения зародышей.

а — образование ступеньки на уже существующей 180°-стенке. Стрелками справа и слева от стенки показаны направления спонтанной поляризации в областях, разделенных стенкой. Из схемы видно, что заново должна создаваться только поверхность *ABED* (и соответствующая поверхность с противоположной стороны). Поверхность же *BCD* существовала и до возникновения ступеньки.

б — последовательные стадии роста домена. На стадии *1* на цилиндрической стенке домена возникают выступы; на стадии *2* эти выступы быстро прорастают через всю толщину образца; на стадии *3* может происходить некоторое боковое перемещение; на стадии *4* цикл роста завершается.

было недавно предложено Яновцем [105]. Вследствие существования пространственно заряженных слоев на поверхности кристалла (см. § 9) в нем возникает сильное электрическое поле, направленное перпендикулярно поверхности. Хотя пока еще не ясно, направлено ли это поле внутрь или наружу по отношению к объему кристалла, тем не менее у кристалла всегда имеется такая поверхность, поле на которой направлено противоположно спонтанной поляризации основного объема кристалла. Поэтому образование антипараллельных доменов в этой особой поверхностной области оказывается энергетически более выгодным.

Когда мы прилагаем к кристаллу электрическое поле, направленное противоположно его поляризации, то все уже существующие в кристалле антипараллельные домены сразу же начинают разрастаться посредством движения стенок. Это движение стенок

в свою очередь осуществляется путем образования на них выступов, которые далее очень быстро распространяются через толщу кристалла. Вероятность зарождения таких выступов, по-видимому, пропорциональна периметру существующей стенки, а их распространение вызывает изменение поляризации, также пропорциональное этому периметру. Используя эту модель, Драугард [60] смог объяснить, почему мгновенный ток переключения пропорционален величине $(1 - P^2/P_s^2)$, где P — эффективная поляризация образца. Однако, согласно этой простой модели, скорость изменения поляризации отдельного домена должна быть пропорциональна его площади, тогда как из экспериментальных данных Миллера и Севейджа [166] следует, что скорость движения стенки не зависит от размеров домена.

Эту трудность преодолели Миллер и Вайнрайх [177], предположив, что на стенке каждого домена почти одновременно зарождается много выступов. Развитие такого процесса можно условно изобразить схемой, представленной на фиг. 4.46, *б*. Так как с увеличением площади стенки вероятность зарождения выступов растет, процесс переключения все время будет определяться механизмом зарождения независимо от размеров домена.

Миллер и Вайнрайх предположили, что возникающие на поверхности стенки выступы имеют форму плоских треугольных ступенек толщиной порядка одной элементарной ячейки, как это схематически показано на фиг. 4.46, *а*. Изменение энергии, вызванное образованием такого зародыша, можно записать в общем виде следующим образом:

$$\Delta U = -2P_s EV + \sigma_w A + U_d; \tag{4.51}$$

здесь σ_w — энергия единицы площади стенки, U_d — энергия деполяризации, V — объем и A — площадь стенки зародыша домена. При образовании плоского треугольного зародыша, изображенного на фиг. 4.46, *а*, должны возникнуть только две дополнительные доменные стенки — боковые поверхности этой треугольной ступеньки, площадь которых равна удвоенной площади $ABED$.

Энергию деполяризации такого треугольного зародыша нельзя рассчитать обычным способом (вводя деполяризующий фактор), поскольку его форму нельзя представить в виде эллипсоида. Поэтому энергия деполяризации рассчитывалась по формуле [177]

$$U_d = \frac{1}{2}\int\int \frac{\varrho_1 \varrho_2}{\varepsilon r_{12}}\, dv_1 dv_2, \tag{4.52}$$

где ϱ_1 и ϱ_2 — плотности зарядов в объемах dv_1 и dv_2, находящихся на расстоянии r_{12} друг от друга; ε — средняя диэлектрическая проницаемость среды. Далее, критические размеры зародышей и энергия активации могут быть определены из условия мини-

мума ΔU. Для поля 300 *в/см* расчет дает следующие критические размеры зародыша: ширина $7 \cdot 10^{-6}$ *см* (вдоль поверхности кристалла, на которую нанесены электроды), высота $16 \cdot 10^{-6}$ *см* (вдоль сегнетоэлектрической оси).

Для не слишком больших значений напряженности поля такая модель приводит к следующей зависимости скорости движения стенки от поля:

$$v = \text{const} \cdot e^{-\delta/E} ,$$

что согласуется с экспериментом. Если принять, что энергия добавочной стенки, возникающей при образовании зародыша, составляет 0,4 *эрг/см*^{2}, то вычисленное значение поля активации согласуется с экспериментальной его величиной. Указанное значение энергии добавочной стенки в свою очередь по порядку величины согласуется с теоретическим (см. § 7). Приблизительно квадратная форма доменов, наблюдающихся в слабых полях, не противоречит этой модели, а изменение их формы в полях большей напряженности (см. фиг. 4.45, *а* и *б*) также можно объяснить, если сделать предположение о несколько различной энергии боковых поверхностей плоских треугольных зародышей, образующихся на двух различных типах 180°-доменных стенок [177] (т. е. стенок, параллельных плоскостям (110) и (100); см. также [183]). Такая модель возникновения зародышей дает возможность объяснить многие экспериментальные результаты. Можно предположить, что после того, как такой зародыш прорастает всю толщину кристалла в направлении полярной оси, на его боковых поверхностях возникнут новые зародыши, которые обеспечивают боковое перемещение доменной стенки (этап *3* на фиг. 4.46, *б*).

Другую модель движения 180°-стенки предложил Накамура [178][1]). В этой модели предполагается, что винтовая дислокация, распространяющаяся перпендикулярно стенке, приводит к возникновению на ней ступеньки. В результате спирального роста этой ступеньки будет происходить параллельное перемещение доменной стенки. Эта модель была более подробно исследована Миллером и Вайнрайхом [177], причем было показано, что она может привести к правильной зависимости скорости v движения стенки от напряженности поля только при некоторых практически невыполнимых ограничениях, налагаемых на плотность дислокаций или на подвижность стенки. Однако Миллер и Вайнрайх высказали предположение, что описанный механизм может давать вклад в движение стенки в сильных полях ($\sim 10^3$ *в/см* или больше).

Действительно, в сильных полях экспериментально наблюдаемая зависимость времени переключения от поля перестает быть

[1]) См. также [484].— *Прим. ред.*

экспоненциальной. Мерц [144] нашел, что в области полей порядка 10^3 *в/см* кристаллы $BaTiO_3$ ведут себя как омическое сопротивление, соединенное последовательно с источником приложенного напряжения. При этом время переключения t_s и максимальный ток $i_{макс}$ линейно связаны с приложенным полем:

$$i_{макс} \sim \frac{1}{t_s} = \frac{E - E_0}{\gamma d}, \tag{4.53}$$

где E_0 — пороговое поле, подобное коэрцитивному полю; d — толщина образца; γ — константа, зависящая от температуры. Стадлер [209] обнаружил, что в полях порядка 10^5 *в/см* соотношение (4.53) перестает быть линейным

$$\frac{1}{t_s} \approx \text{const} \cdot E^{3/2}. \tag{4.54}$$

В настоящее время мы пока ничего больше не знаем о процессе переключения в сильных полях и практически совершенно не можем судить об управляющем им механизме. Можно только утверждать, что в этом случае движение доменных стенок должно осуществляться с помощью какого-то другого механизма, не связанного с образованием зародышей[1]).

Было высказано предположение [144, 209], что время переключения не может быть меньше времени, необходимого для распространения через толщу кристалла волны упругой деформации, так что предельной скоростью переключения, по-видимому, должна быть скорость звука. Однако неясно, почему и каким образом акустические колебания могут быть связаны с явлением переполяризации. По-видимому, более логично предположить, что в очень сильных полях все элементарные ячейки кристалла могут изменить поляризацию одновременно, тогда для бесконечно больших полей время переключения будет бесконечно малым. Это будет иметь место в том случае, если один их двух минимумов потенциального рельефа, характеризующего, например, ионы Ti, повысится настолько, что энергетический барьер исчезнет. Нам точно не известно, при какой напряженности приложенного поля это может произойти. Можно, однако, ожидать, что величина такого критического поля приблизительно равна теоретическому значению коэрцитивного поля, определенному из выражения для свободной энергии свободного кристалла (поля, применявшиеся Стадлером [209], были несколько меньше, чем это значение для комнатной температуры). Еще более вероятно, что критическое поле равно величине теоретического коэрцитивного поля для зажатого кристалла.

[1]) Эксперименты Стадлера и Закманидиса [479, 480] свидетельствуют о том, что общая картина переключения кристалла $BaTiO_3$ существенно не изменяется вплоть до полей ~450 *кв/см*.— *Прим. ред.*

§ 9. ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

Поведение кристаллов $BaTiO_3$ характеризуется многочисленными и разнообразными аномалиями; для объяснения некоторых из них ряд исследователей предположили, что у поверхности кристаллов существуют различные типы слоев. В настоящее время природа этих слоев пока не вполне выяснена, однако их существование кажется неоспоримым, так как подтверждается большим числом экспериментов. Ниже мы опишем и обсудим наиболее важные из этих экспериментов, а затем постараемся классифицировать различные предложенные типы поверхностных слоев, выделив среди них две основные группы.

Впервые предположение о существовании в кристаллах $BaTiO_3$ поверхностного слоя было высказано Кенцигом [109] для объяснения результатов экспериментов с частицами $BaTiO_3$ очень малых размеров [1]. Эти эксперименты были поставлены с той же самой целью, что и аналогичные эксперименты с KH_2PO_4 (см. гл. III, § 9). Однако нельзя ожидать, что в этих двух случаях результаты будут одинаковыми, по следующим причинам:

1. В KH_2PO_4 спонтанная поляризация может быть направлена только вдоль тетрагональной оси c, тогда как в тетрагональной фазе $BaTiO_3$ она может ориентироваться вдоль трех взаимно перпендикулярных направлений. Поэтому в $BaTiO_3$ оказывается возможной «замкнутая» доменная конфигурация.

2. В KH_2PO_4 сегнетоэлектрическая фаза возникает при столь низких температурах, что как среда, в которой находятся исследуемые частицы, так и сами частицы могут считаться идеальными диэлектриками. Для частиц же $BaTiO_3$ это не выполняется.

Эффект, связанный с малостью размеров частиц $BaTiO_3$, был обнаружен при рентгеновских и электронографических измерениях [1]. Было найдено, что с уменьшением размеров частиц спонтанная деформация при комнатной температуре уменьшается. Оказалось также, что при уменьшении размеров частиц фазовый переход размывается по все большему температурному интервалу. Спонтанная деформация тетрагональной фазы не исчезает при температуре, соответствующей точке Кюри макроскопического кристалла. Частицы со средним диаметром около 1000 Å все еще обнаруживают тетрагональные искажения порядка 0,2% при 500° С. Электронографические исследования указывают на существование поверхностного слоя толщиной порядка 10^{-6} *см*, деформации в котором значительно больше, чем в объеме кристалла. Эти искажения в поверхностном слое практически не зависят от температуры[1]).

[1]) См. также [470].— *Прим. ред.*

Дальнейшее подтверждение существования такого поверхностного слоя было дано Мерцем [144] при изучении зависимости поля активации α [см. соотношение (4.51)] и коэрцитивного поля E_c (см. фиг. 4.10) от толщины образца. Величина α зависит от толщины образца следующим образом:

$$\alpha = \alpha_\infty \left(1 + \frac{d_0}{d}\right). \tag{4.55}$$

Здесь α_∞ представляет значение α для очень толстых кристаллов, d — толщина кристалла, а величина d_0 приблизительно равна 10^{-2} *см*. Объяснение такой зависимости α от толщины образца, данное Мерцем, основано на предположении, что процессы переключения в объеме кристалла описываются функцией $\exp(-\alpha_\infty/E_b)$, где E_b—истинное поле в объеме кристалла. Поле E_b меньше приложенного поля E, так как предполагается, что диэлектрическая проницаемость поверхностного слоя мала (около 5). Поэтому значительная часть падения приложенного напряжения приходится на поверхностный слой. Толщина этого слоя, по оценке Мерца, имеет порядок величины 10^{-4} — 10^{-5} *см*.

Как мы уже отмечали в предыдущем параграфе, измерения скорости бокового перемещения доменных стенок показали, что эта скорость экспоненциально зависит от приложенного поля. Соответствующая зависимость имеет вид $v = v_\infty \exp(-\delta/E)$, где величина δ, во всяком случае для металлизированных кристаллов, оказывается почти равной величине поля активации α, о котором говорилось выше. В силу существования взаимозависимости между δ и α логично предположить, что эти две величины могут обнаруживать приблизительно одинаковое поведение. Действительно, Миллер и Севейдж [176] установили, что δ зависит от толщины кристалла следующим образом:

$$\delta = \delta_\infty \left(1 + \frac{d_0}{d}\right), \tag{4.55а}$$

где $d_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ *см*, т. е. составляет почти половину величины, полученной Мерцем из графика зависимости α от d^{-1} [см. (4.55)]. Согласие между этими значениями можно считать достаточно хорошим, если учесть, что поля, применявшиеся Мерцем в экспериментах, на основании которых получена зависимость (4.55), были значительно выше, чем поля в опытах Миллера и Севейджа, установивших соотношение (4.55а). Это подтверждается тем обстоятельством, что наибольшее время переключения, измеренное Мерцем, приблизительно равнялось 10 *мсек*, тогда как наименьшее время переключения в экспериментах Миллера и Севейджа составляло около 1 *сек*.

Слой пространственного заряда у поверхности кристаллов $BaTiO_3$ выше точки Кюри был непосредственно обнаружен с помощью пироэлектрических измерений. Поскольку выше температуры Кюри поляризуемость еще очень высока и сильно зависит от температуры, то можно ожидать, что любая спонтанная поляризация, возникшая в поверхностном слое пространственного заряда, вызовет заметный пироэлектрический эффект. Это было экспериментально показано Чайновисом [42] с помощью динамического метода, описанного в § 2 [30][1]). Им был обнаружен отличный от нуля пироэлектрический ток выше точки Кюри. При этом оказалось, что направление тока не зависит от направления, в котором кристалл был предварительно поляризован при комнатной температуре. Отсюда следует, что выше точки Кюри существует заметная поляризация, если даже к кристаллу не прилагается никакого внешнего поля. Эта остаточная поляризация должна быть приписана действию полей пространственных зарядов внутри кристалла.

Чайновис предложил эквивалентную схему, в которой учитывается наличие потенциальных барьеров на каждой из двух поверхностей кристаллической пластинки. Эти два барьера поляризованы либо в одном и том же, либо в противоположных направлениях. Величина эффективного сопротивления барьера постоянному току, определенная из экспериментальных данных, была оценена как $1{,}6 \cdot 10^5$ *ом*. Если считать, что проводимость барьера такая же, как проводимость объема кристалла ($3 \cdot 10^{-9}$ $ом^{-1}см^{-1}$), то толщина барьера имеет величину порядка $3 \cdot 10^{-5}$ *см*. Проводя эксперименты по отжигу кристаллов, Чайновис нашел, что поверхностный слой уменьшается при возрастании температуры; это согласуется с результатами Анликера и др. [1]. Измерения зависимости фотовольтаического эффекта от температуры выше точки Кюри показали, что эта зависимость подобна температурной зависимости пироэлектрического эффекта. Это указывает на прямую связь между фотовольтаическим эффектом и барьером, ответственным за пироэлектрический ток. Однако детального обсуждения механизма, обеспечивающего такую корреляцию, не проводилось.

Из результатов пироэлектрических измерений ниже точки Кюри сначала был сделан вывод [42] о том, что собственное смещающее поле, нередко существующее в кристалле в направлении, в котором он поляризован, обусловлено наличием поверхностного слоя. Поэтому наблюдаемую асимметрию диэлектрических петель гистерезиса обычно объясняли наличием в кристалле поверхностных слоев пространственного заряда. Ультразвуковой метод,

[1]) См. также [316].— *Прим. ред.*

примененный Хусими и др. [93—95, 119][1]) для измерения поляризации (см. § 2), также показал, что абсолютные значения остаточной поляризации могут быть совершенно различными для двух возможных ориентаций поляризации в *c*-доменных пластинках. Однако недавние исследования Миллера и Севейджа [157] не подтверждают, что асимметрию поляризации при комнатной температуре можно приписать действию поверхностных слоев пространственного заряда.

Эти исследования производились с помощью динамического пироэлектрического метода, предложенного Чайновисом. Было показано, что при определенных условиях, связанных с наличием приэлектродных эффектов, может возникнуть значительная асимметрия поляризации. Если же эти эффекты исключить, то пироэлектрическая петля гистерезиса становится симметричной по отношению к поляризации. Данные Миллера и Севейджа убедительно доказывают, что асимметрия остаточной поляризации, наблюдающаяся при пьезоэлектрических и пироэлектрических измерениях, является следствием краевых эффектов. Однако остаточные пироэлектрические сигналы, наблюдавшиеся Чайновисом при температурах *выше* точки Кюри, не связаны с краевыми эффектами и согласуются с гипотезой Кенцига о существовании поляризованного слоя у поверхности кристаллов $BaTiO_3$.

Видер и Уайт [248] повторили (при несколько отличных условиях) исследования пироэлектрического эффекта, проведенные Чайновисом, с целью выяснить некоторые свойства пространственно заряженного слоя при комнатной температуре. Эксперимент был поставлен так, что световые импульсы нагревали или поверхность кристалла, на которую был нанесен электрод («продольное пироэлектрическое возбуждение»), или перпендикулярную грань («поперечное пироэлектрическое возбуждение»). В обоих случаях пироэлектрические сигналы оказались практически одинаковыми. Наблюденные эффекты были качественно объяснены на основе представления о локализованном слое пространственного заряда, состоящем из захваченных ловушками носителей заряда. Однако результатов этих экспериментов недостаточно, чтобы можно было судить о природе потенциального барьера на поверхности кристалла. Поэтому остается неясным, связано ли возникновение барьера с распределением примесных ионов или же с захватом электронов или дырок.

Более полные данные по этому вопросу были получены Трибвассером [226] в ряде интересных экспериментов с кристаллами $BaTiO_3$ в постоянном поле. В частности, изучение двойного лучепреломления, вызванного наложением поля при температурах

[1]) См. [415].— *Прим. ред.*

выше точки Кюри, ясно показало, что вблизи поверхностей кристалла, покрытых электродами, постепенно образуются слои пространственного заряда. Эти пространственные заряды приводят к уменьшению действующего поля в объеме образца и, как об этом уже говорилось в § 4, вызывают уменьшение эффективной диэлектрической проницаемости. Важным результатом указанных экспериментов является то, что в них была обнаружена зависимость толщины слоя пространственного заряда от напряженности и продолжительности действия приложенного поля. В этом можно убедиться из данных, приведенных на фиг. 4.21. Модель, предложенная Трибвассером для поверхностного слоя, аналогична модели истощенных слоев Шоттки при концентрации доноров примерно 10^{19} *см*$^{-3}$ и диэлектрической проницаемости порядка 200. Оценка толщины потенциального барьера, основанная на этой модели, дает $5 \cdot 10^{-6}$ *см*.

Если к кристаллу приложено внешнее поле, то на барьере возникает дополнительное падение напряжения. При этом можно предполагать, что с ростом внешнего поля падение напряжения будет увеличиваться, вызывая расширение барьера у одного из электродов до значения, при котором емкостной импеданс барьера становится сравнимым с импедансом объема образца. Если это действительно так, то измеряемый импеданс будет больше, а измеряемая емкость — меньше, чем следует из феноменологической теории. К аналогичному заключению пришли также Драугард и Шлоссер [65][1]), которые исследовали выше точки Кюри зависимость диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь от частоты и толщины монокристалла. Эти результаты были объяснены опять-таки на основе представления о приэлектродных поверхностных слоях, имеющих сравнительно низкую диэлектрическую проницаемость. Было найдено, что при 120° С время релаксации для такого слоя превышает 10^{-4} *сек*, поэтому можно ожидать, что импеданс слоя будет влиять на характеристики переключения даже в области низких звуковых частот.

Недавно Драугард и Ландауер [61] предложили другой подход к рассмотрению проблемы поверхностных слоев в сегнетоэлектриках. Они показали, что зависимость поля активации α от толщины, найденную Мерцем (а также значение δ, измеренное Миллером и Севейджом), можно объяснить, если предположить, что на поверхности кристалла имеется очень тонкий слой, обладающий потерями. При этом предполагается также, что этот слой не есть слой пространственного заряда, аналогичный обнаруженному в ряде описанных выше экспериментов и возникающий под действием электрического поля; этот слой скорее является неотъ-

[1]) См. также [388].— *Прим. ред.*

емлемой частью системы кристалл — электрод и, возможно, возникает в результате процессов, происходящих при нанесении электродов напылением. (Миллер и Севейдж [176] обнаружили, что в случае жидких электродов поверхностный слой хотя и существует, однако его влияние по сравнению со случаем металлических электродов значительно слабее.)

Согласно предположению Драугарда и Ландауера, влияние такого слоя на характеристики переключения может быть обусловлено тем, что на границе между поверхностным слоем и объемом кристалла сразу же позади перемещающейся 180°-стенки возникает заряд с поверхностной плотностью $2P_s$. Чтобы распределение зарядов, вызванное предыдущими переполяризациями, было нейтрализовано, в слое должны быть потери. Полагая диэлектрическую проницаемость такого слоя примерно равной 5, Драугард и Ландауер рассчитали, что толщина слоя должна быть около 4 Å, т. е. приблизительно равна одной постоянной решетки. Миллер и Севейдж [176] отметили, что среднее поле в слое такого типа по порядку величины должно быть равно 10^8 *в/см*. Поэтому они модифицировали картину слоя, обладающего потерями, предположив, что значение диэлектрической проницаемости слоя примерно равно 100. Расчет показал, что при таком предположении толщина слоя по порядку величины равна 100 Å, а поле в слое составляет около $3 \cdot 10^6$ *в/см*. Было также отмечено, что при столь больших полях можно ожидать возникновения электронной эмиссии под действием поля. Эмиссия же в свою очередь может привести к электролюминесценции. Эти процессы будут способствовать уменьшению сильного поля в поверхностном слое позади быстро продвигающейся доменной стенки.

При малых напряженностях поля в поверхностном слое эмиссия под действием поля будет незначительной, поэтому была высказана мысль, что дальнейшее уменьшение поля в слое обусловливается диэлектрической релаксацией. Было также обнаружено, что характеристики переключения зависят от содержания примесей в кристалле, от материала электродов, а также от влажности окружающей среды. Каждая из этих причин может изменить свойства поверхностного слоя. Влияние окружающей атмосферы на форму петли гистерезиса в кристалле $BaTiO_3$ рассмотрено в работе [4][1]).

Явление электролюминесценции при переполяризации кристаллов $BaTiO_3$ было экспериментально обнаружено Харменом [96][2]). В этих измерениях применялось высокочастотное возбуждающее поле (порядка 500 *кгц* или больше) с малой средней напря-

[1]) См. также [488].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [345].— *Прим. ред.*

женностью (меньше 1000 *в/см*). Было показано, что световое излучение, по-видимому, возникает в результате воздействия этого поля на узкий поверхностный потенциальный барьер. Зависимость интенсивности I излучаемого света от приложенного напряжения V может быть приближенно выражена следующей формулой:

$$I = aV^b; \tag{4.56}$$

здесь a и b — константы, зависящие от материала электродов. Значения b лежат в пределах от 4 до 6. Интенсивность излучаемого света меняется с температурой подобно соответствующей зависимости диэлектрической проницаемости, и поэтому в точке Кюри она достигает больших значений. Этот эффект можно объяснить, если предположить, что ответственный за эмиссию света поверхностный слой имеет малую диэлектрическую проницаемость, которая при сегнетоэлектрическом фазовом переходе практически не изменяется. Когда диэлектрическая проницаемость объема возрастает, то бо́льшая часть приложенного высокочастотного напряжения падает на поверхностном слое. При этом электролюминесценция увеличивается в соответствии с (4.56). Электролюминесценция сохраняется до температур, лежащих гораздо выше точки Кюри, по крайней мере вплоть до 300° С. Полный световой выход очень мал и по прикидочной оценке составляет $\sim 10^{-6}\%$.

В модели, предложенной Харменом для объяснения наблюдавшихся явлений, предполагается, что в кристалле $BaTiO_3$ имеется небольшое число кислородных вакансий, которые могут служить ловушками для электронов и ионизоваться большими высокочастотными полями, существующими на границе между электродом и кристаллом. Возникающие при этом свободные электроны ускоряются настолько, что при столкновении могут создавать электронно-дырочные пары. Оставшиеся ионизованные центры являются изолированными точечными зарядами, которые, коль скоро они локализованы в поверхностном слое толщиной в несколько атомных диаметров, могут своим полем вызвать электронную эмиссию из электродов [82]. На эти точечные заряды, находящиеся вблизи поверхности кристалла, а также на поверхностные свойства электродов может влиять окружающая атмосфера. Действительно, влияние окружающей среды на электролюминесценцию было обнаружено экспериментально.

Из анализа экспериментальных данных можно установить верхний предел величины отношения диэлектрической проницаемости к толщине поверхностного слоя. Оказалось, что это отношение не превышает $1{,}4 \cdot 10^5$ *см*$^{-1}$. Полагая, как и Мерц [144], что значение диэлектрической проницаемости барьерного слоя равно 5,

Хармен определил, что толщина этого слоя равна примерно $3{,}5 \cdot 10^{-5}$ *см*, что согласуется с данными Чайновиса [42]. Хармен исследовал не только кристаллы $BaTiO_3$, но также и другие кристаллы типа перовскита: сегнетоэлектрик $KNbO_3$, антисегнетоэлектрик $PbZrO_3$ и несегнетоэлектрики $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$. Интересно отметить, что при этом получились качественно подобные результаты. Так, исследование электролюминесценции кристаллов $SrTiO_3$ под действием высокочастотного поля в температурном интервале от —40 до +300° С позволило установить, что толщина поверхностного слоя у кристаллов $SrTiO_3$ приблизительно в 4 раза больше, чем у кристаллов $BaTiO_3$.

Наличие сильного электрического поля в тонком слое, расположенном вблизи поверхности, естественно позволяет ожидать, что концентрация *c*-доменов у поверхности кристаллов $BaTiO_3$ будет больше. С целью определить относительное количество *c*- и *a*-доменов на поверхности керамических образцов $BaTiO_3$ Суббарао и др. [216] провели рентгеновские исследования, заключавшиеся в определении интенсивности специально выбранных дифракционных отражений от образцов $BaTiO_3$. При этом действительно оказалось, что число *c*-доменов больше, чем можно было бы ожидать на основании закона случайного распределения. Кроме того, относительное количество *c*-доменов на поверхности кристалла изменяется при воздействии на образец различных факторов (шлифовка, травление, облучение ультрафиолетовым светом). Можно опять-таки предположить, что каждый из этих факторов изменяет свойства и толщину поверхностного слоя.

В заключение дадим сводку многочисленных экспериментальных доказательств наличия поверхностных слоев в $BaTiO_3$.

1) Обнаружение поверхностного слоя с тетрагональной структурой выше точки Кюри.

2) Зависимость от толщины образца характеристик переключения, в частности коэрцитивного поля, поля активации α, а также скорости бокового движения доменных стенок [1]).

3) Зависимость диэлектрической проницаемости выше точки Кюри от поля, частоты и толщины образца.

4) Остаточные пироэлектрические эффекты выше температуры Кюри.

5) Неоднородное распределение двойного лучепреломления, индуцированного постоянным полем при температуре выше точки Кюри.

Эти многочисленные аномальные эффекты пока не нашли четкого объяснения, так что еще не удается дать сколь-либо надеж-

---

[1]) См. также [462, 447, 387, 479, 472, 430, 404, 438, 372, 374].— *Прим. ред.*

ную картину поверхностных слоев и приходится ограничиваться общими качественными представлениями. Мы можем условно объединить различные типы предложенных поверхностных слоев в две основные группы [49][1]):

а) слои пространственного заряда, обусловленные либо ионными вакансиями на поверхности, как первоначально предложил Кенциг [109], либо истощением, согласно Трибвассеру [233];

б) нарушенные химическими или механическими воздействиями слои, не дающие вклада в процесс переполяризации, но приводящие к появлению зарядов на границе между ними и объемом кристалла,— модель, предложенная первоначально Драугардом и Ландауером [61], и далее рассмотренная Миллером и Севейджем [176].

§ 10. ВЛИЯНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ И УСТАЛОСТЬ

Имеется много косвенных указаний на то, что различные виды излучений могут влиять на свойства поверхностного слоя в кристаллах $BaTiO_3$. Аренд [3] качественно исследовал фоточувствительность $BaTiO_3$ на частицах малых размеров (1—5 *мк*). В этих экспериментах было замечено, что при продолжительном освещении частиц дневным светом их окраска изменяется. Этот эффект был приписан фотохимическим процессам в поверхностном слое. Аналогичные эффекты изменения окраски монокристаллов $BaTiO_3$ при их облучении γ-лучами и нейтронами наблюдались Лефковицем и Мицуи [137].

Количественные измерения влияния воздействия радиации на диэлектрические и кристаллографические свойства кристаллов $BaTiO_3$ проводились многими исследователями. Роджерс [193] изучал влияние длительного облучения в реакторе на диэлектрическую проницаемость керамического $BaTiO_3$. Образцы облучались нейтронами с суммарной дозой $nvt = 2{,}1 \cdot 10^{20}$ *эл. стат. ед.* Диэлектрическая проницаемость, измеренная на частоте 1000 *гц* при комнатной температуре, после облучения резко уменьшается до $^1/_3$ первоначального значения и остается постоянной в температурном диапазоне от 30 до 140° С, не обнаруживая аномалий в точке Кюри. Эти результаты согласуются с результатами Уиттелса и Шерилла [249], изучавшими влияние быстрых нейтронов на структуру кристаллов $BaTiO_3$ в тетрагональной фазе. Уиттелс и Шерилл обнаружили, что облучение кристалла $BaTiO_3$ быстрыми нейтронами (поток с плотностью $1{,}8 \cdot 10^{20}$ *нейтрон/см*^{2}) приводит к тому, что тетрагональная фаза переходит в кубическую при 100°С. При этом переходе происходит анизотропное увеличение параметров

[1]) См. также [393, 399, 350, 374].— *Прим. ред.*

ячейки a и c соответственно на 2,26 и 1,17%. Полученная таким образом кубическая фаза не обнаруживает фазового перехода при охлаждении и остается стабильной даже при 78° К.

Однако Лефковиц [140] нашел, что при дозе $nvt = 1 \cdot 10^{18}$ (облучение в реакторе) пиковое значение диэлектрической проницаемости коммерчески чистого керамического $BaTiO_3$ в точке Кюри уменьшается, но сама температура Кюри остается прежней. Наблюдается лишь незначительное изменение проницаемости, измеренной при комнатной температуре. Если же взять керамические образцы $BaTiO_3$ с добавкой 4% $PbTiO_3$, то при той же самой дозе облучения уменьшается пиковое значение диэлектрической проницаемости и смещается точка Кюри (смещение может достигать 8°)[1]); при этом петли диэлектрического гистерезиса практически уже не наблюдаются. Это свидетельствует о том, что величина обратимой поляризации практически уменьшилась до нуля.

Лефковиц и Мацуи [137] исследовали влияние γ- и нейтронного облучения на коэрцитивное поле монокристаллов $BaTiO_3$. При дозе γ-облучения до $1{,}2 \cdot 10^8$ *рентген*, а нейтронов вплоть до $nvt = 2{,}8 \cdot 10^{16}$ коэрцитивное поле при комнатной температуре уменьшается с увеличением экспозиции, а спонтанная поляризация растет. Эти эффекты можно объяснить тем, что возникающие при облучении дефекты становятся центрами зарождения доменов. Другое возможное объяснение заключается в том, что под действием облучения может измениться поле механических напряжений вокруг имеющихся центров зарождения, в результате чего переполяризация облегчится. При облучении $BaTiO_3$ дозой быстрых нейтронов порядка $nvt = 10^{17}$ наблюдаются двойные петли гистерезиса, аналогичные тем, которые Чайновис наблюдал у кристаллов триглицинсульфата при их облучении рентгеновскими лучами (см. гл. II, § 6). Очевидно, эти двойные петли гистерезиса обусловлены не индуцированным фазовым переходом, а собственным полем смещения, возникающим под действием излучения. В настоящее время, однако, подробности механизма эффектов, возникающих при облучении $BaTiO_3$, неизвестны [2]).

Пока не получил объяснение и другой эффект, который, возможно, связан со свойствами поверхностного слоя, а именно эффект усталости или «спадания», наблюдаемый при подаче на кристалл периодически повторяющихся импульсов. Этот эффект состоит в постепенном уменьшении переключающегося заряда после нескольких миллионов переключений [158]. Эффект усталости чрезвычайно важен с точки зрения возможности при-

---

[1]) В сторону низких температур.— *Прим. ред.*

[2]) См. также [274, 409, 410, 344, 406, 463, 469].— *Прим. ред.*

менения кристаллов $BaTiO_3$ в качестве матричных элементов памяти цифровых вычислительных машин и переключающих систем. Уменьшившийся переключающийся заряд обычно может быть восстановлен до его первоначального значения при воздействии на кристалл в течение нескольких минут синусоидального напряжения с частотой 60 *гц*. Стадлер [210] обнаружил, что при —195° С эффект усталости не появляется. По-видимому, усталость непосредственно не зависит от того, в какой фазе находится кристалл, и то обстоятельство, что при —195° С кристалл $BaTiO_3$ находится в ромбоэдрической фазе, не играет роли, так как в некоторых кристаллах этот эффект наблюдается при —100°С, тогда как в других он отсутствует при —20° С. Для выяснения этого вопроса требуется значительно больше экспериментальных данных.

§ 11. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

В гл. I, § 5, уже были достаточно подробно изложены основы феноменологической теории Девоншира [53—55], а в § 4 настоящей главы они применены к случаю тетрагональной фазы кристалла $BaTiO_3$. В теории Девоншира имеется несколько важных моментов, которые мы до сих пор не обсуждали, но которым теперь следует уделить некоторое внимание.

Напомним, что подход Девоншира состоит в разложении свободной энергии кубического кристалла в ряд по деформациям и поляризации [см. (1.1)] и использовании конкретных свойств кристалла для определения коэффициентов этого разложения. При этом оказывается возможным предсказать другие свойства кристалла. Полученные таким образом результаты, конечно, не связаны с какой-либо конкретной атомной моделью. Успех теории Девоншира заключается в том, что эта теория позволяет объяснить диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства кристалла при любой температуре с помощью одного лишь выражения для свободной энергии в виде полинома с конечным числом членов. Выбирая подходящие значения коэффициентов при этих членах, можно объяснить последовательные переходы из кубической фазы в тетрагональную, ромбическую и ромбоэдрическую фазы. Для определения коэффициентов используются следующие экспериментальные данные:

1) температура Кюри T_c и температура одного из остальных фазовых переходов, например температура перехода из тетрагональной в ромбическую фазу;

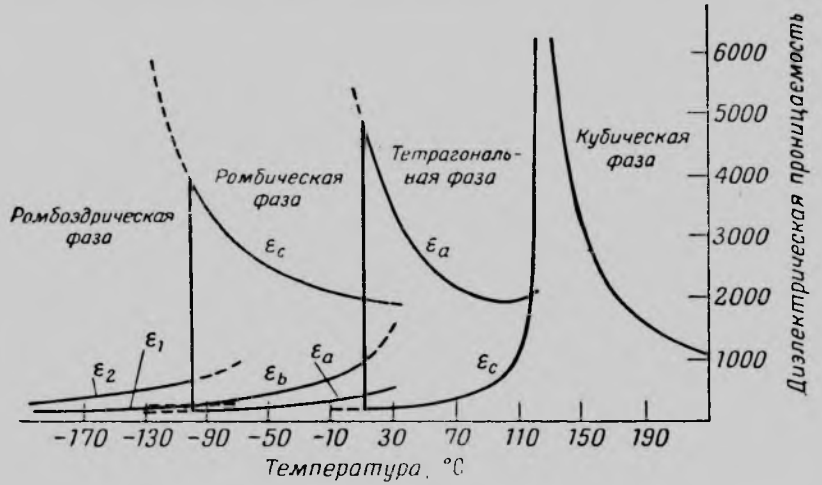
2) константа Кюри C и температура Кюри — Вейсса T_0, характеризующие поведение диэлектрической проницаемости в кубической фазе;

3) спонтанная поляризация и спонтанная деформация при некоторой данной температуре в области существования тетрагональной фазы.

Уже при чисто качественном рассмотрении легко убедиться, что выражение для свободной энергии механически свободного кристалла [см. (4.13)] может иметь минимум при четырех различных наборах значений P:

$$\left.\begin{aligned} &P_1 = P_2 = P_3 = 0; \\ &P_1 = P_2 = 0; \quad P_3 \neq 0; \\ &P_3 = 0; \quad P_1 = P_2 \neq 0; \\ &P_1 = P_2 = P_3 \neq 0. \end{aligned}\right\} \tag{4.57}$$

Первый набор относится к кубической фазе $BaTiO_3$, поляризация в которой равна нулю. Остальные три набора относятся соответственно к тетрагональной, ромбической (в моноклинной установке)

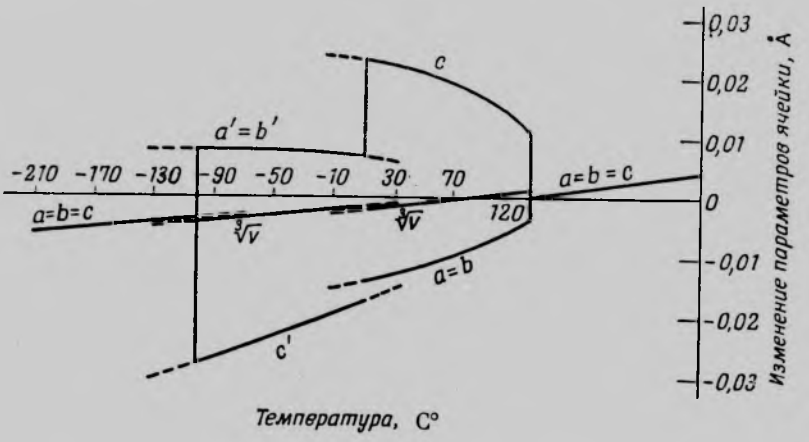


Фиг. 4.47. Теоретическая зависимость главных диэлектрических проницаемостей кристалла $BaTiO_3$ от температуры (по Девонширу [53]).

и ромбоэдрической фазам, причем поляризация направлена поочередно вдоль ребра исходной кубической элементарной ячейки, вдоль диагонали грани и вдоль объемной диагонали. Относительная глубина минимумов функции свободной энергии изменяется в зависимости от величины коэффициента χ^X. Если значение χ^X при понижении температуры непрерывно уменьшается, а для коэффициентов ξ^X_{11}, ξ^X_{12} и ζ^X_{111} в выражении (4.13) выбраны подходящие постоянные значения (коэффициентами ζ^X_{112} и ζ^X_{123} пренебрегаем),

то последовательность фазовых переходов и их температуры действительно соответствуют наблюдающимся в $BaTiO_3$.

Зная значения коэффициентов, Девоншир смог построить теоретические кривые для свободной энергии, спонтанной поляризации и главных диэлектрических проницаемостей. Сопоставление теоретических кривых (фиг. 4.47) с экспериментальными



Фиг. 4.48. Теоретическая температурная зависимость отклонений параметров элементарной ячейки $BaTiO_3$ от их значений при 120° С (по Девонширу [53]).

(см. фиг. 4.3) показывает, что, хотя количественно согласие между ними недостаточно полное, качественно они согласуются вполне удовлетворительно.

Спонтанная деформация может быть рассчитана из функции свободной энергии (1.1), выраженной через поляризацию и деформации. Дифференцируя свободную энергию по деформациям и приравнивая получившиеся выражения нулю (предполагается, что механические напряжения равны нулю), можно получить шесть соотношений между деформацией и поляризацией, причем в них войдут упругие и электрострикционные коэффициенты. Таким образом, зная численные величины электрострикционных коэффициентов, можно рассчитать зависимость спонтанной деформации от температуры во всем интересующем нас диапазоне температур. Результаты теоретического расчета Девоншира [53] представлены на фиг. 4.48; мы опять видим, что качественное согласие с экспериментальными результатами (см. фиг. 4.15) вполне удовлетворительное.

Девоншир провел также теоретическое рассмотрение влияния эффекта зажатия на характер фазового перехода. Для этого

он исключил деформации из (1.1) и сравнил полученный результат с выражением (4.13) для свободной энергии как функции поляризации при $X = 0$. В результате получается соотношение между коэффициентами χ^X, ξ_{11}^X, ξ_{12}^X механически свободного кристалла и коэффициентами χ^x, ξ_{11}^x, ξ_{12}^x зажатого кристалла [53]. Как и следовало ожидать, оказывается, что $\chi^x = \chi^X$, поскольку неполярная фаза не является пьезоэлектрической, и, следовательно, диэлектрические проницаемости свободного и зажатого кристаллов одинаковы.

В соотношения, связывающие ξ_{11}^X, ξ_{11}^x и ξ_{12}^X, ξ_{12}^x, входят упругие и электрострикционные коэффициенты. Используя имевшиеся в его распоряжении значения этих коэффициентов, Девоншир [54] смог определить численные значения коэффициентов ξ_{11}^x и ξ_{12}^x и таким образом прийти к заключению, что, хотя коэффициент ξ_{11}^X отрицателен, значение ξ_{11}^x положительно. Поскольку коэффициенты при членах более высоких степеней в выражении для поляризации, по-видимому, также положительны, то это означает, что фазовый переход зажатого кристалла должен быть переходом второго рода, переход же свободного кристалла является фазовым переходом первого рода. Это обстоятельство очень важно при рассмотрении атомных моделей титаната бария, так как наиболее ценные данные для установления статистической атомной теории получаются из диэлектрических свойств кристалла, спонтанные деформации в котором отсутствуют. О значении результата Девоншира, относящегося к определению знака ξ_{11}^x, можно судить по тому фактору, что из модельной теории $BaTiO_3$ Слейтера следует фазовый переход второго рода (см. ниже).

Заканчивая обсуждение теории Девоншира, следует отметить, что общее термодинамическое описание свойств сегнетоэлектрических кристаллов ранее было развито Гинзбургом [83] и применено им для рассмотрения фазового перехода кристаллического $BaTiO_3$ в точке Кюри. Однако в то время, когда была опубликована теория Гинзбурга, ее удовлетворительная проверка была невозможна вследствие ограниченности экспериментального материала. Термодинамическое рассмотрение свойств титаната бария впоследствии было продолжено самим Гинзбургом [84], а также Смоленским и Пасынковым [219] и Холоденко [127][1]).

ЛОРЕНЦЕВА ПОПРАВКА И ТЕОРИЯ СЛЕЙТЕРА

Следуя Девонширу [53], Слейтер [215] предположил, что сегнетоэлектрические свойства $BaTiO_3$ возникают за счет лоренцевой поправки, которая приводит к исчезновению члена в зна-

[1]) См. также [338, 355, 356].— *Прим. ред.*

менателе выражения для диэлектрической проницаемости. Чтобы понять приближение, сделанное Слейтером, по-видимому, целесообразно вкратце напомнить ряд моментов, о которых уже говорилось в гл. I, § 2, в связи с природой спонтанной поляризации и «4π/3-катастрофой».

Вообще говоря, имеются два типа поляризации: ионная, обусловленная смещением ионов из их положений равновесия, и электронная, возникающая из-за искажения электронных оболочек ионов. Вклад электронной поляризации можно определить из измерений диэлектрической проницаемости на оптических частотах, т. е. диэлектрической проницаемости, которая определяется как квадрат показателя преломления для видимой части спектра. Эта диэлектрическая проницаемость кристаллов $BaTiO_3$ не превышает величины, которую можно ожидать, исходя из значений электронной поляризуемости ионов, образующих структуру $BaTiO_3$, и примерно равна $(2{,}4)^2 = 5{,}76$. Таким образом, естественно предположить, что аномалия диэлектрической проницаемости, измеренной на низких частотах, является следствием смещений ионов из их равновесных положений. Слейтер предполагает, что смещаются только ионы Ti, причем именно это смещение ответственно за эффект.

Задача теперь заключается в том, чтобы определить, каков должен быть вклад ионной поляризации для того, чтобы возникло состояние спонтанной поляризации. Чтобы получить представление о порядке величин, определяющих спонтанную поляризацию, сначала рассмотрим гипотетический случай, при котором электронная поляризуемость полностью отсутствует, а лоренцева поправка в точности равна $(4\pi/3)\,P$. В этом случае диэлектрическая проницаемость может быть выражена формулой Клаузиуса — Мосотти (см. гл. I, § 2)

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi\alpha_{\text{ион}}/v}{1 - 4\pi\alpha_{\text{ион}}/3v}, \tag{4.58}$$

где $\alpha_{\text{ион}}$ — ионная поляризуемость Ti, а v — объем элементарной ячейки. Мы видим, что если

$$\frac{4\pi}{3}\,\frac{\alpha_{\text{ион}}}{v} = 1, \tag{4.59}$$

то диэлектрическая проницаемость обращается в бесконечность (точка Кюри).

Если далее мы откажемся от первого из двух сделанных ограничений, т. е. будем учитывать вклад не только ионной, но также и электронной поляризации, но лоренцеву поправку по-прежнему будем считать равной $(4\pi/3)\,P$, то формула для диэлектрической

проницаемости принимает вид

$$\varepsilon = 1 + \frac{4\pi \sum \left(\frac{\alpha_{эл}}{v} + \frac{\alpha_{ион}}{v} \right)}{1 - \frac{4\pi}{3} \sum \left(\frac{\alpha_{эл}}{v} + \frac{\alpha_{ион}}{v} \right)}, \tag{4.60}$$

откуда следует, что точка Кюри определяется условием

$$\frac{4\pi}{3} \sum \left(\frac{\alpha_{эл}}{v} + \frac{\alpha_{ион}}{v} \right) = 1, \tag{4.61}$$

где $\alpha_{эл}$ представляет электронную поляризуемость Ba, Ti и O. Для Ba и Ti Слейтер использовал значения $\alpha_{эл}$, рассчитанные Андерсоном и Шокли (эти данные приведены в статье Слейтера [215]), а для $\alpha_{эл}$ кислорода было взято значение, которое должно привести к такой величине электронной поляризуемости кристалла, которая соответствовала бы диэлектрической проницаемости на оптических частотах, равной $(2{,}4)^2 = 5{,}76$. Таким путем Слейтер нашел, что

$$\frac{4\pi}{3} \sum \frac{\alpha_{эл}}{v} = 0{,}61. \tag{4.62}$$

Итак, для того чтобы возникло сегнетоэлектрическое состояние, ионная поляризуемость Ti в соответствии с (4.61) должна дать вклад, равный всего лишь

$$\frac{4\pi}{3} \sum \frac{\alpha_{ион}}{v} = 0{,}39. \tag{4.63}$$

Эффект еще более резко возрастает, если снять также и второе первоначально наложенное ограничение, относящееся к величине лоренцевой поправки. Слейтер показал, что если правильно учесть величину лоренцевой поправки, то для возникновения сегнетоэлектрического упорядочения нет необходимости предполагать даже такую достаточно большую поляризуемость, приходящуюся на долю ионов Ti, как (4.63). Изложим вкратце рассуждения Слейтера.

В кристалле $BaTiO_3$ каждая элементарная ячейка содержит пять ионов. Если предположить, что кристалл поляризован вдоль оси z, то в силу условий симметрии каждый из ионов также должен быть поляризован вдоль оси z. При этом полную поляризацию кристалла можно записать в виде суммы пяти членов, каждый из которых представляет поляризацию, создаваемую ионами одного типа. Совокупность ионов каждого типа образует простую кубическую решетку, поэтому можно считать, что кристалл $BaTiO_3$ состоит из пяти взаимно проникающих простых кубических решеток. Мы знаем, что напряженность поля в одном из узлов простой кубической решетки диполей равна $(4\pi/3)\ P$, где P — поляриза-

ция, обусловленная одной этой решеткой. Однако в большинстве точек внутри элементарной ячейки поле такой простой кубической решетки диполей не равно $(4\pi/3)\,P$. Возьмем точку с координатами $(u,\ v,\ z)$ (выраженными в долях параметров ячейки), находящуюся внутри элементарной ячейки. Поле в этой точке в общем случае может быть выражено следующей формулой:

$$F(u,\ v,\ z,) = E + \left[\frac{4\pi}{3} + S(u,\ v,\ z)\right] P, \tag{4.64}$$

где член SP характеризует поле, добавочное к обычной лоренцевой поправке.

Мак-Киан [162], а также Латтинджер и Тиза [139] рассчитали величину $S\,(u,\ v,\ z)$ для нескольких частных положений внутри элементарной ячейки; при этом были получены следующие значения:

$$\left.\begin{aligned} S(0,\ 0,\ 0) = S\left(\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}\right) &= 0,\\ S\left(0,\ \tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2}\right) &= 4{,}334,\\ S\left(\tfrac{1}{2},\ \tfrac{1}{2},\ 0\right) &= -8{,}668,\\ S\left(\tfrac{1}{2},\ 0,\ 0\right) &= -15{,}040,\\ S\left(0,\ 0,\ \tfrac{1}{2}\right) &= 30{,}080. \end{aligned}\right\} \tag{4.65}$$

Из этих данных видно, что обычная лоренцева поправка $(4\pi/3)\,P$ является точной не только в узлах решетки, но также в точке, находящейся в центре элементарной ячейки. Если выбрать начало координат в месте положения Ti (см. фиг. 4.32), то при рассмотрении действия ионов Ti и Ba на другие ионы своих собственных простых решеток, а также друг на друга применима обычная лоренцева поправка. Если же рассматривать действие ионов Ti на ионы кислорода O_I (см. фиг. 4.33), расположенные вдоль той же линии, параллельной направлению полярной оси, то соотношения (4.65) показывают, что лоренцева поправка фактически равна $[(4\pi/3) + 30{,}080]\,P$, т. е. приблизительно в 8,2 раза больше ее обычного значения $(4\pi/3)\,P$. Используя соотношения (4.65), мы можем записать локальные поля F^k, действующие на ион типа k, в следующем виде:

$$\begin{pmatrix} F^{\mathrm{Ti}} \\ F^{\mathrm{Ba}} \\ F^{\mathrm{O_I}} \\ F^{\mathrm{O_{II}}} \\ F^{\mathrm{O_{II}}} \end{pmatrix} = E + 4\pi \begin{pmatrix} \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}+q, & \frac{1}{3}-\frac{1}{2}q, & \frac{1}{3}-\frac{1}{2}q \\ \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}-p, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p \\ \frac{1}{3}+q, & \frac{1}{3}-p, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p \\ \frac{1}{3}-\frac{1}{2}q, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}, & \frac{1}{3}-p \\ \frac{1}{3}-\frac{1}{2}q, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}+\frac{1}{2}p, & \frac{1}{3}-p, & \frac{1}{3} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} P^{\mathrm{Ti}} \\ P^{\mathrm{Ba}} \\ P^{\mathrm{O_I}} \\ P^{\mathrm{O_{II}}} \\ P^{\mathrm{O_{II}}} \end{pmatrix}, \tag{4.66}$$

где $p = 8{,}668$, $q = 30{,}080$, а P^{Ti}, P^{Ba}, $P^{\mathrm{O_I}}$ и $P^{\mathrm{O_{II}}}$ означают соответственно поляризации Ti, Ba, $\mathrm{O_I}$ и $\mathrm{O_{II}}$. Эти поляризации P^k в свою очередь связаны с поляризуемостями k-ионов α^k следующими общими соотношениями:

$$P^k = \frac{\alpha^k}{v} F^k. \tag{4.67}$$

При этом считается, что ионы Ba, $\mathrm{O_I}$ и $\mathrm{O_{II}}$ обладают только электронной поляризуемостью $\alpha^k_{\text{эл}}$. В случае же Ti поляризуемость предполагается как электронной, так и ионной ($\alpha^{\mathrm{Ti}} = \alpha^{\mathrm{Ti}}_{\text{эл}} + \alpha^{\mathrm{Ti}}_{\text{ион}}$).

В итоге Слейтер показал, что статическую диэлектрическую проницаемость можно записать в виде

$$\varepsilon = \frac{c_2}{c_4} + \frac{c_1/c_3 - c_2/c_4}{1 + (c_4/c_3)(4\pi\alpha_{\text{ион}}/v)}, \tag{4.68}$$

где c_1, c_2, c_3, c_4 — функции электронных поляризуемостей $\alpha_{\text{эл}}$ ионов Ba, Ti и O. Подставив численные значения в формулу (4.68), Слейтер переписал ее в следующем виде:

$$\varepsilon = 3{,}84 + \frac{1{,}93}{1 - 5{,}39\,(4\pi\alpha_{\text{ион}}/v)}. \tag{4.69}$$

Отсюда видно, что сегнетоэлектрическое состояние получается при

$$\frac{4\pi}{3}\frac{\alpha_{\text{ион}}}{v} = 0{,}062. \tag{4.70}$$

Сравнивая (4.70) с (4.63), мы замечаем, что ионная поляризуемость Ti составляет всего $^1/_6$ величины, которая потребовалась бы

для того, чтобы обеспечить сегнетоэлектрическое состояние, если бы лоренцева поправка была равна только $(4\pi/3)\,P$. Таким образом, если лоренцева поправка учтена правильно, то эффект ионного смещения ионов Ti необычайно усиливается за счет электронной поляризации других ионов.

Рассматривая относительные значения поляризации ионов различного типа, Слейтер пришел к выводу, что суммарную поляризацию почти целиком определяют ионы Ti и O_I, тогда как ионы Ba и O_{II} вообще вряд ли поляризуются. Если учесть поляризуемости ионов, то оказывается, что вклад ионов Ti в полную поляризацию составляет около 37% (31% получается за счет ионного смещения, 6% — за счет электронной поляризации), вклад ионов O_I — около 59%, ионов O_{II} — около 6%; и наконец, ионы Ba дают вклад около 2%, но в противоположном направлении. Таким образом, эффект спонтанной поляризации обусловлен сильным взаимодействием между ионами Ti и O_I, которые, поляризуя друг друга, образуют линейные цепочки диполей, ориентированных в одном и том же направлении.

Оценивая вклад теории Слейтера в решение проблемы возникновения сегнетоэлектричества в $BaTiO_3$, следует иметь в виду, что предложенная в этой теории модель является лишь приближением, и как таковое она оказалась вполне плодотворной. Правда, у нас нет достаточных оснований для того, чтобы приписывать всю ионную поляризацию только ионам Ti [163], так как все зависит от выбора начала отсчета в элементарной ячейке, а он совершенно произволен. Однако из значений ионных радиусов известно, что ионы Ti довольно свободно располагаются в кислородных октаэдрах и, следовательно, действующие на них возвращающие силы малы. Значение этих результатов теории Слейтера заключается не столько в том, что она дает возможность приписать ионам Ti чисто ионную поляризуемость, сколько в том, что из этой теории следует возрастание поля вдоль цепочек диполей Ti—O_I, и, таким образом, она показывает важную роль дипольных цепочек, ориентированных в направлении полярной оси.

Особенно изящный способ описания ионной поляризации был предложен Такаги [228]. Как уже указывалось, каждый ионный кристалл можно считать состоящим из нескольких надлежащим образом выбранных взаимно проникающих подрешеток j, k и т. д. Средние значения смещений ионов j, k и т. д. из их положений равновесия в подрешетках j, k и т. д. обозначим соответственно через z_j, z_k и т. д. Предположим, что все эти смещения параллельны направлению усредненного электрического поля; тогда электростатическая энергия кристалла, как можно показать, выражается только через средние относительные смещения $(z_j - z_k)$, . . ., а не через смещения каждой подрешетки в

отдельности. Локальное поле в среднем положении j-ионов определяется выражением такого вида:

$$F_j = E + \sum_k [\mu_k + q_k (z_k - z_j)] N_k \gamma_{jk}, \qquad (4.70a)$$

где μ_k — электронный момент k-ионов, q_k — их ионный заряд, N_k — их число в единице объема, а γ_{jk} — фактор Лоренца для напряженности поля, создаваемого ионами k-подрешетки в γ-подрешетке. Величина $q_k (z_k - z_j) N_k$ в выражении (4.70a) означает, что коль скоро нас интересует поле, создаваемое в j-подрешетке, то ионную поляризацию k-подрешетки следует считать равной $q_k (z_k - z_j) N_k$. Если же рассматривать локальное поле в другой подрешетке, то той же самой k-подрешетке следует приписать другую ионную поляризацию, зависящую от средних относительных смещений этих двух подрешеток. Таким образом, ионная поляризация каждой отдельной подрешетки не однозначна. Очевидно, что метод расчета Такаги позволяет описать полную ионную поляризацию, не прибегая к неясному понятию ионной поляризации данной подрешетки. Этот метод был применен самим Такаги к предложенной Кенцигом модели $BaTiO_3$, в которой предполагались возможными только смещения ионов Ti и O_I. Автор также рассмотрел относительную стабильность сегнетоэлектрического состояния по сравнению с антисегнетоэлектрическим, исходя из величин ионной и электронной поляризуемости атомов.

Как отмечено в книге Мегоу [163], в теории Слейтера предполагается параллельное, а не антипараллельное смещение ионов в соседних Ti — O_I цепочках, в то время как из расчетов Коэна [34, 39] следует, что в $BaTiO_3$ антиполярное состояние предпочтительнее полярного. В своих расчетах Коэн учитывал локальные поля в местах расположения смещенных ионов. При этом рассматривалось только диполь-дипольное взаимодействие между ионами Ti и O_I, поляризация же ионов Ba и O_{II} предполагалась пренебрежимо малой. Однако Такаги [228] получил противоположный результат: смещающие силы, действующие на Ti и O_I, благоприятствуют установлению полярного состояния, а не антиполярного. Такой же результат был получен и Кинасе [115], применившим несколько другой подход к этой проблеме (см. также гл. IV, § 7). Таким образом, результат, полученный Коэном, следует считать неверным, причем скорее всего из-за полного пренебрежения поляризацией ионов Ba и O_{II} [1]).

Теория Слейтера позднее была развита Трибвассером [229], который учел фактические смещения всех ионов, а не только

[1]) См. также [307—309, 422, 423, 419].— *Прим. ред.*

ионов Ti. Расчет поляризации ионов был проведен на основе рассмотрения их смещений относительно ионов Ba, положения которых были приняты за начало отсчета. Однако имея в виду приведенные выше соображения, к результатам такого уточнения слейтеровского приближения следует относиться осторожно, в частности в отношении реального физического смысла ионных поляризаций отдельных ионов.

МОДЕЛЬНАЯ ТЕОРИЯ СЛЕЙТЕРА — ДЕВОНШИРА

Основная идея теории $BaTiO_3$, разработанной Девонширом [53] и значительно развитой и усовершенствованной Слейтером [215], заключается в том, чтобы, исходя из некоторой модели, рассчитать свободную энергию кристалла и сравнить ее с аналогичным выражением для свободной энергии (1.1), постулированным феноменологически. Как описывалось выше, эта модель заключается в том, что всем ионам приписывается электронная поляризуемость, а ионам Ti — только ионная, конечно, с учетом надлежащей лоренцевой поправки.

Предположим, что ионные поляризуемости всех ионов, за исключением ионов Ti, равны нулю, и что ионы Ti могут считаться не зависящими друг от друга. Пусть потенциальная энергия иона Ti в точке с координатами (x, y, z) (отсчитываемыми от его положения равновесия) в отсутствие внешнего поля равна $\Phi(x, y, z)$. Введем также локальное электрическое поле F с компонентами F_x, F_y, F_z, действующее на этот ион, заряд которого положим равным q. Тогда полную потенциальную энергию иона можно записать в виде

$$U_E = \Phi(x, y, z) - q\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r}, \tag{4.71}$$

где $\boldsymbol{r}$ — радиус-вектор с компонентами (x, y, z). Непосредственное применение методов статистической механики позволяет вычислить функцию состояния Z кристалла, содержащего N одинаковых ионов:

$$Z = \left[\frac{e}{Nh^3}(2\pi mkT)^{3/2}\right]^N w^N, \tag{4.72}$$

где m — масса иона, а

$$w = \int \exp\left[\frac{-\Phi(x, y, z) + q\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{r}}{kT}\right] dv. \tag{4.72a}$$

Тогда свободная энергия $A(F, T)$, выраженная как функция F и T, запишется в виде

$$A(F, T) = -kT \ln Z. \tag{4.73}$$

Исходя из этих выражений, мы можем представить ионную поляризацию $P^{\text{ион}}$ (Ti) ионов Ti [с компонентами $P_x^{\text{ион}}$ (Ti), $P_y^{\text{ион}}$ (Ti), $P_z^{\text{ион}}$ (Ti)] следующим образом:

$$P_x^{\text{ион}}(\text{Ti}) = -\left[\frac{\partial A(F, T)}{\partial F_x}\right]_T = NkT\left[\frac{\partial \ln w}{\partial F_x}\right]_T \quad \text{и т. д.} \qquad (4.74)$$

Однако более интересно представить свободную энергию как функцию поляризации и температуры. Выражение для $A(P^{\text{ион}}, T)$ может быть получено из $A(F, T)$ с помощью соотношения

$$A(P^{\text{ион}}, T) = A(F, T) + \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{P}. \qquad (4.75)$$

Теперь мы имеем необходимые статистические предпосылки для того, чтобы, следуя Слейтеру, провести расчет свободной энергии.

Потенциальная энергия смещенного иона в зажатом кристалле, структуру которого Слейтер предполагает кубической, выражается в виде

$$\Phi(x, y, z) = a(x^2 + y^2 + z^2) + b_1(x^4 + y^4 + z^4) + \\ + 2b_2(y^2z^2 + z^2x^2 + x^2y^2). \qquad (4.76)$$

Исходя из этого предположения и используя разложение в ряд, Слейтер рассчитывает свободную энергию $A(P^{\text{ион}}, T)$; далее, проводя дифференцирование по компонентам поляризации, он получает компоненты локального поля, поляризующего ион Ti. Компоненту этого поля вдоль оси x можно записать в следующем виде:

$$F_x(\text{Ti}) = \frac{2aP_x^{\text{ион}}(\text{Ti})}{Nq^2}\left[1 + \frac{kT}{a^2}(3b_1 + 2b_2)\right] + \\ + \frac{4P_x^{\text{ион}}(\text{Ti})}{N^3q^4}\{b_1[P_x^{\text{ион}}(\text{Ti})]^2 + b_2([P_y^{\text{ион}}(\text{Ti})]^2 + [P_z^{\text{ион}}(\text{Ti})]^2)\}. \qquad (4.77)$$

Если считать теперь, что все ионы имеют электронную поляризуемость, то, как мы знаем, локальные поля будут описываться соотношением (4.66), причем необходимо различать электронный и ионный вклад в поляризацию ионов Ti. Мы сделаем это, заменив в (4.66) величину P^{Ti} суммой $[P^{\text{эл}}(\text{Ti}) + P^{\text{ион}}(\text{Ti})]$. Подставляя (4.77) в (4.66), мы получаем одно уравнение (для каждой из компонент поляризации), а объединяя выражения (4.66) и (4,67), мы получаем еще четыре независимых уравнения. Эти уравнения можно разрешить относительно пяти слагаемых x-компоненты поляризации

$$P_x^{\text{ион}}(\text{Ti}),\ P_x^{\text{эл}}(\text{Ti}),\ P_x^{\text{эл}}(\text{Ba}),\ P_x^{\text{эл}}(\text{O}_\text{I}),\ P_x^{\text{эл}}(\text{O}_\text{II}),$$

сумма которых представляет собой x-компоненту макроскопиче-

ской поляризации P. Далее, проделав необходимые математические выкладки, можно выразить компоненты E_x, E_y, E_z макроскопического поля через компоненты P_x, P_y, P_z полной макроскопической поляризации. Наконец, интегрируя эти уравнения, мы получаем выражение для свободной энергии как функции компонент полной поляризации зажатого кристалла:

$$A(P_x, P_y, P_z, T) = -NkT\ln\left[\frac{e}{Nh^3}(\pi kT)^3\left(\frac{2m}{a}\right)^{3/2}\right] + \\ + N\left(\frac{kT}{a}\right)^2\frac{3}{4}(3b_1+2b_2) + \\ + \left(\frac{4\pi c_4}{c_5}\right)^2\frac{Nq^2}{4a^3}k(T-T_0)(3b_1+2b_2)(P_x^2+P_y^2+P_z^2) + \\ + \left(\frac{4\pi c_4}{c_5}\right)\frac{Nq^2}{16a^4}[b_1(P_x^4+P_y^4+P_z^4)+2b_2(P_y^2P_z^2+P_z^2P_x^2+P_x^2P_y^2)]. \quad (4.78)$$

Сравнивая это выражение с постулированным в феноменологической теории Девоншира полиномиальным выражением для свободной энергии, получающимся при разложении ее в ряд по поляризации и деформациям (см. выше), Слейтер находит

$$\chi^x = \left(\frac{4\pi c_4}{c_5}\right)^2\frac{Nq^2}{2a^3}(3b_1+2b_2)k(T-T_0), \\ \xi^x_{11} = \left(\frac{4\pi c_4}{c_5}\right)^2\frac{Nq^4}{4a^4}b_1, \quad (4.79) \\ \xi^x_{12} = \left(\frac{4\pi c_4}{c_5}\right)^4\frac{Nq^4}{4a^4}b_2,$$

а для x-компоненты поляризации

$$P_x^2 = \frac{c_5^2}{c_3c_4}Nk\frac{3b_1+2b_2}{b_1}(T-T_0). \quad (4.80)$$

Слейтер отметил, что сравнение с экспериментом полученных теоретически численных значений можно проводить двумя путями. Во-первых, по наблюдаемой температуре Кюри можно оценить величину q^2/a, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости дает $(3b_1+2b_2)/a^2$. Предполагая q равным n зарядам электрона, находим, что физические константы $BaTiO_3$ имеют разумный порядок величины, если для n взять значение, равное единице, а не четырем (см. [111, 116], а также гл. IV, § 3). Во-вторых, температурная зависимость поляризации ниже точки Кюри дает сведения о величине коэффициентов при членах четвертой степени. При понижении температуры ниже точки Кюри поляризация зажатого кристалла возрастает значительно медленнее, чем поляризация свободного кристалла. Это согласуется с теорией

Девоншира, согласно которой фазовый переход зажатого кристалла является переходом второго рода.

Слейтеровский метод вычисления свободной энергии из выражения для потенциальной энергии смещенного иона позднее был развит Трибвассером [229], включившим в выражение (4.76) члены шестого порядка.

ТЕОРИЯ МЭЗОНА И МАТТИАСА

В модельной теории, предложенной Мэзоном и Маттиасом [164], предполагается, что ион титана имеет шесть положений равновесия внутри кислородного октаэдра, смещенных от его центра, причем в кубической фазе эти положения замещаются по закону случая. Это соответствует представлению о постоянных псевдодиполях с шестью возможными ориентациями. Взаимодействие между этими диполями определяется лоренцевым внутренним полем.

В гл. I, § 4, мы уже видели, что значение константы Кюри, получающееся при подобном способе рассмотрения, по порядку величины совпадает с температурой Кюри. Чтобы получить бо́льшую величину константы Кюри, Мэзону и Маттиасу потребовалось искусственно ввести уменьшенную лоренцеву поправку (0,14 вместо значения, близкого к $4\pi/3$). Теорию Мэзона и Маттиаса можно подвергнуть критике по многим пунктам. Во-первых [71, 102], из предположения о вращающихся постоянных диполях, имеющих шесть возможных ориентаций, следует, что изменение энтропии на одну элементарную ячейку должно составлять около $k \ln 6$, т. е. $\sim 3{,}6$ *кал/моль·град*. Это не согласуется с экспериментально наблюдаемым значением, которое по порядку величины составляет 0,1 *кал/моль·град* (см. табл. 4.1). Во-вторых, предположение о постоянных диполях в свою очередь содержит сомнительное допущение о ионной поляризуемости ионов данного типа в решетке. Наконец, выполненные Коттсом и Найтом [44] эксперименты по ядерному резонансу на $KNbO_3$ (изоморфном $BaTiO_3$) четко показали, что при температурах выше точки Кюри в равновесном положении ион Nb находится в центре кислородного октаэдра. Это обстоятельство свидетельствует против существования постоянных диполей в перовскитовой структуре.

МОДЕЛЬ ДЖЕЙНСА, ОСНОВАННАЯ НА СМЕЩЕНИИ ИОНОВ КИСЛОРОДА

Интересная модель $BaTiO_3$ была качественно описана Джейнсом [103], который предположил, что смещение ионов кислорода из их положений равновесия играет по крайней мере такую же роль в возникновении поляризации, как и смещение ионов Ti.

Для такого предположения имеются следующие основания. Различие ионных радиусов Ba и O приводит к возникновению сил, которые смещают ионы кислорода из их положений на элементах симметрии. При охлаждении кристалла сначала смещается одна группа ионов кислорода и симметрия $BaTiO_3$ становится тетрагональной. В направлениях, перпендикулярных направлению полярной оси, происходит сжатие кристалла, так как ионы Ba после смещения ионов O могут теперь несколько сблизиться. При дальнейшем охлаждении смещается вторая группа ионов кислорода из их положений на элементах симметрии, причем кристалл претерпевает переход в ромбическую фазу. Наконец, при еще более низких температурах смещается третья группа ионов кислорода, так что в результате симметрия становится ромбоэдрической. Эта простая модель позволяет качественно объяснить два свойства $BaTiO_3$, а именно существование трех фазовых переходов, сопровождающихся изменением направления спонтанной поляризации, и очень большую электромеханическую связь.

ЭЛЕКТРОННАЯ ТЕОРИЯ ДЖЕЙНСА

Все описанные модели, применявшиеся для решения проблемы возникновения сегнетоэлектричества в $BaTiO_3$, имеют общую характерную черту, заключающуюся в том, что электронная поляризуемость предполагается не зависящей от температуры и поля. Чтобы при таком предположении получить точку Кюри и конечную величину поляризации, обычно приходится вводить понятия о связанных друг с другом элементах (вращающихся диполях, ионах более чем с одним положением равновесия или же ангармонически колеблющихся ионах [71]). Джейнс [102] разработал теорию, которая приводит к температурной зависимости электронной поляризуемости и не требует привлечения представления о дипольных моментах для объяснения атомных смещений. В этой теории рассматриваются электронные состояния октаэдров TiO_6 в целом, а не электронные поляризуемости отдельных ионов. Эти октаэдры считаются не зависящими друг от друга, а их взаимодействие описывается полем лоренцевского типа. Аномально большая поляризуемость объясняется существованием термически возбужденных состояний, связанных с основным состоянием оператором дипольного момента. Теория предсказывает изменение энтропии, которое согласуется с наблюдаемым экспериментально. Из этой теории также следует, что в инфракрасной области спектра вблизи 10 *мк* должно наблюдаться сильное поглощение. Однако при спектроскопических исследованиях такой линии поглощения обнаружено не было [138, 149].

СТАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ХАГЕДОРНА

Совершенно другой подход к проблеме был предложен Хагедорном [97], рассмотревшим статическую модель. Такое название объясняется тем, что в этой модели тепловое движение не учитывается, а в усредненное по времени место расположения центра тяжести заряда каждого атома помещается статический точечный заряд, на который налагается статический диполь. В неполярной фазе в точке, соответствующей положению равновесия каждого иона, кулоновское поле равно нулю, следовательно, ионы не имеют дипольного момента. Если же ионы смещаются из положений равновесия, то они оказываются в точках, в которых кулоновское поле уже не равно нулю, и становятся поляризованными. Поле, создаваемое индуцированными диполями, накладывается на кулоновское поле и изменяет индуцированные дипольные моменты.

Если заряды ионов, их поляризуемости, а также внешнее поле известны, то взаимодействия между зарядами и диполями, а также внутренние поля описываются системой уравнений, позволяющей рассчитать дипольные моменты, внутренние поля и диэлектрическую проницаемость. Считая кристалл чисто ионным соединением, т. е. приписывая ионам Ba, Ti и O соответственно заряды +2, +4 и —2, Хагедорн получил значение спонтанной поляризации, почти в 50 раз превышающее экспериментальное, тогда как диэлектрическая проницаемость, наоборот, оказалось на 20% меньше наблюдаемой. Это опять-таки убедительно показывает, что ионная поляризация в $BaTiO_3$ очень мала.

Ионный характер $BaTiO_3$ можно оценить, если ввести «эффективные» заряды и выразить через них поляризуемости. Методом последовательных приближений Хагедорну удалось найти величины эффективных зарядов и таким образом определить правильные значения спонтанной поляризации и диэлектрической проницаемости. Как оказалось, эффективные заряды имеют величину порядка 0,1—0,6, что представляется вполне разумным, коль скоро $BaTiO_3$, безусловно, не является ионным кристаллом. Эта модель позволяет качественно определить диэлектрическую проницаемость на оптических частотах, причем последняя соответствует экспериментально найденному значению[1]).

---

[1]) См. также [273, 281, 282]. О новом методе расчета внутренних полей в сегнетоэлектриках типа $BaTiO_3$, предложенном Соловьевым и др., и его применении см. [339—341]. Расчет градиентов внутреннего поля в тетрагональном $BaTiO_3$ проведен в [317].— *Прим. ред.*

РОЛЬ ГОМЕОПОЛЯРНЫХ СИЛ

Чисто качественно природа сегнетоэлектрического эффекта в $BaTiO_3$ и других кристаллах обсуждалась Мегоу [163, 165], которая особенно подчеркнула роль ковалентных связей в возникновении этого эффекта. Согласно модели Мегоу, кислородные октаэдры связаны между собой вершинами таким образом, чтобы по возможности выполнялись обычные требования к длинам связей и валентным углам, а также требования, налагаемые упаковкой. Возникновение спонтанной поляризации Мегоу связывает с изменением системы ковалентных связей в кристалле.

Несомненно, что наряду с диполь-дипольным взаимодействием, рассмотренным Слейтером и другими авторами, важную роль в возникновении сегнетоэлектрического эффекта в $BaTiO_3$ играет также тип связи между атомами. Однако концепция Мегоу приводит к определенным трудностям, поскольку, согласно этим представлениям, появление сегнетоэлектрических свойств обусловлено «внезапными» изменениями характера связи при каждом фазовом переходе [207]. В настоящее же время, по-видимому, невозможно дать достаточно правдоподобное физическое обоснование этого предположения, тем более что феноменологическая теория оперирует с постепенным и непрерывным изменением соответствующих физических величин при фазовых переходах.

Следует упомянуть, что важную роль ковалентных связей в сегнетоэлектриках перовскитового типа отмечал также Смоленский [220][1]). Краткий обзор модельных теорий $BaTiO_3$, предложенных советскими исследователями, имеется в обзорной статье Смоленского [221][2]).

§ 12. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ ТИТАНАТА БАРИЯ

За последние несколько лет много внимания уделялось разработке способов получения больших кристаллов $BaTiO_3$. Поскольку в большинстве методов выращивания кристаллов $BaTiO_3$ в качестве исходного продукта используется шихта $BaTiO_3$, то следует коротко остановиться на методах ее приготовления.

Очень подробное и плодотворное изучение фазовой диаграммы системы BaO — TiO_2 провели Рейс и Рой [194], которые проверили также полученные ранее результаты Стэттона [211]. Пожалуй, наиболее существенный вывод, который следует из фазовой

[1]) См. также [254].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [346, 303—305, 325, 298—300, 354]. В работах [289, 358] развита макроскопическая теория бездоменной неоднородной структуры кристаллов типа $BaTiO_3$.— *Прим. ред.*

диаграммы Рейса и Роя (см. также [250]), заключается в том, что $BaTiO_3$ при 1460° С переходит из кубической фазы в гексагональную и далее плавится при 1618° С. Фазовое превращение при 1460° С происходит очень медленно, поэтому кристаллы гексагональной фазы, устойчивые при комнатной температуре, могут быть получены закалкой кристалла от температур выше 1460° С до комнатной температуры [1]). Это обстоятельство объясняет появление гексагональных кристаллов в некоторых описанных в литературе опытах по выращиванию кристаллов $BaTiO_3$, и его необходимо учитывать при выращивании кристаллов из расплава. Гексагональная модификация $BaTiO_3$ не является сегнетоэлектрической. Ее структуру изучали Бербенк и Эванс [14], которые нашли, что каркас октаэдров TiO_6 в гексагональной фазе построен совершенно иначе, чем в кубической фазе.

Лучший метод синтезирования поликристаллического $BaTiO_3$ основан на реакции в твердом состоянии между BaO и TiO_2 в стехиометрических количествах при температурах ниже 1460° С. Следует также отметить метод синтеза $BaTiO_3$ из водных растворов; этот метод был предложен Флейшеном [76], который получил мелкодисперсный порошок $BaTiO_3$ (с размерами частиц 1—5 *мк*) из смеси разбавленного раствора эфира ортотитановой кислоты в пропиловом спирте и основного раствора гидрата окиси бария. В результате реакции при температурах выше 80° С непосредственно получается кристаллический продукт. Если же реакция идет при более низкой температуре, то требуется выдерживать осадок в течение нескольких часов.

Приведем краткий обзор методов, применявшихся для выращивания монокристаллов $BaTiO_3$ [2]).

1. Выращивание из расплава [120, 241] [3]). С некоторым успехом применялся как метод Стокбаргера, так и метод Вернейля. При этом удается получить достаточно большие кристаллы, но обычно они сильно сдвойникованы и имеют большие внутренние напряжения.

2. Гидротермальный синтез [195] [4]). Несмотря на многочисленные попытки получить большие кристаллы $BaTiO_3$ гидротермальным методом (сообщения о которых в большинстве случаев не публиковались), успеха в этом направлении практически пока не достигнуто.

---

[1]) См. также [349].— *Прим. ред.*

[2]) Недавно Браун и Тодт [376] вырастили сегнетоэлектрические монокристаллы $BaTiO_3$ методом зонной плавки. О получении монокристаллов $BaTiO_3$ методом рекристаллизации см. [310, 312, 390] (см. также [407]).— *Прим. ред.*

[3]) См. также [311, 411, 268].— *Прим. ред.*

[4]) См. также [383].— *Прим. ред.*

3. Выращивание из бинарного или тройного расплава. В настоящее время этот метод дает наилучшие результаты. Было обнаружено, что многие соли в расплавленном состоянии являются хорошими растворителями для $BaTiO_3$. Поскольку некоторые из этих солей имеют весьма низкие точки плавления, кристаллы $BaTiO_3$ могут быть получены из раствора в расплаве этих солей при сравнительно низких температурах почти таким же путем, как растворимые в воде кристаллы — из водных растворов. При применении этого метода необходимо знать фазовые диаграммы системы $BaTiO_3$ и используемого растворителя. Обстоятельные исследования фазовых диаграмм $BaTiO_3$ и 26 различных растворителей были выполнены Шолохович и Беляевым [212, 213]. Наиболее удачными растворителями являются (в порядке возрастания их применимости) карбонаты натрия и калия, хлорид бария и фторид калия. Довольно подробный критический обзор методов выращивания с использованием карбонатов и хлорида бария был опубликован Бенешем и др. [15] (см. также обзорную статью Новосильцева и др. [182]).

При использовании в качестве растворителей смесей Na_2CO_3 и K_2CO_3 далеко не всегда удается получить сколько-нибудь удовлетворительные результаты [16—18, 180][1]). Кэй [121], применив в качестве шихты мелкодисперсный порошок $BaTiO_3$, вырастил из раствора в расплаве кристаллы с линейными размерами от 0,01 до 2 *мм*. Если же вместо порошка $BaTiO_3$ использовалась смесь BaO или $BaCO_3$ с TiO_2, то результаты получались неудовлетворительными. Некоторое влияние на результаты оказывает выбор тигля, поскольку вещество тигля может войти как примесь в полученный кристалл. Качество полученного кристалла может также зависеть от атмосферы, в которой ведется выращивание [122]. Вообще же следует заметить, что рост кристалла $BaTiO_3$ из раствора в расплаве карбоната натрия или калия — процесс очень медленный (порядка нескольких дней) и плохо воспроизводимый. Получающиеся при этом кристаллы довольно малы и часто содержат примеси.

Применение хлорида бария в качестве растворителя имеет значительные преимущества по сравнению с использованием упоминавшихся выше карбонатов. Рост кристалла при этом происходит быстрее (в течение нескольких часов), а кристаллы получаются более крупными и более однородными. Впервые кристаллы $BaTiO_3$ удалось вырастить Блаттнеру и др. [10] в 1947 г. путем растворения $BaCO_3$ и TiO_2 в расплаве $BaCl_2$ и медленного охлаждения расплава от температуры выше 1000° С. Было установлено, что TiO_2 хорошо растворяется в $BaCl_2$ только в присутствии

[1]) См. также [255].— *Прим. ред.*

$BaCO_3$, поэтому в расплаве необходимо иметь избыток $BaCO_3$ по отношению к TiO_2 [159—161]. При использовании этой методики иногда получаются кристаллы с линейными размерами до 5 *мм* [159], хотя в первых опытах кристаллы чаще имели размеры до 2 *мм* [19, 214][1]).

Существенным обстоятельством, которое следует учитывать при выращивании кристаллов $BaTiO_3$ из расплавленного хлорида бария (или вообще из любого раствора в расплаве), является то, что при высоких температурах раствор испаряется, причем молярное отношение компонент в расплаве меняется в сторону уменьшения количества растворителя. Наиболее удачный способ выращивания кристаллов $BaTiO_3$ из расплава $BaCl_2$ при избытке $BaCO_3$ был предложен Черепановым [43]. Смесь $BaCl_2$, $BaCO_3$ и TiO_2 в молярных отношениях 1 : 1,4 : 1 нагревается в открытом корундовом тигле до температуры 1300—1450° С в течение 4—5 *час*, выдерживается при этой температуре от 0,5 до 3 *час* и далее охлаждается со скоростью 20—100 *град/час* примерно до температуры 1000—1200° С, при которой расплавленный растворитель сливается. Остающиеся в тигле кристаллы охлаждаются до 800° С со скоростью 50 *град/час*. Как указывал Черепанов, при использовании этого метода получаются тонкие пластинки треугольной формы с гипотенузой около 8 *мм*. Следует отметить, что одним из наиболее существенных моментов в этой методике является слив жидкого растворителя при высоких температурах, который применяется для того, чтобы избежать растрескивания или внутренних напряжений в выросших кристаллах.

Слив расплавленного растворителя впервые предложил Ремейка, который применил его в своем методе (см. ниже). Наконец, относительно использования $BaCl_2$ следует сделать еще одно замечание, а именно этот растворитель лучше применять вместе с компонентами $BaTiO_3$, однако его можно также использовать с уже синтезированным поликристаллическим титанатом бария. В последнем случае процесс идет довольно медленно (период выдержки при 1150° С длится около 20 *час*, а время охлаждения может достигать нескольких дней); этим методом могут быть получены кристаллы с линейными размерами около 2 *мм* [121]. Фазовая диаграмма системы $BaTiO_3$—$BaCl_2$, полезная при применении этой методики выращивания монокристаллов, была исследована Рейсом и Роем [196].

Наиболее удачный из существующих методов выращивания монокристаллов $BaTiO_3$ был предложен в 1954 г. Ремейкой [197]. Этот метод основан на использовании в качестве растворителя расплава фторида калия. Процесс выращивания кристалла начи-

[1]) См. также [347].— *Прим. ред.*

нается с того, что в платиновый тигель загружают (в порядке перечисления) 30 мол.% синтезированного $BaTiO_3$, 0,2% Fe_2O_3 и 69,8% KF. Закрытый тигель нагревается в печи до температуры 1150—1200° С, выдерживается при этой температуре около 8 *час*, затем медленно охлаждается до 850—900° С. Все еще жидкий при этой температуре растворитель сливается, и кристаллы отжигаются путем медленного охлаждения до комнатной температуры. Небольшая добавка Fe_2O_3, не существенная для процесса роста, уменьшает электропроводность кристаллов, возникающую вследствие потерь кислорода при высоких температурах. Существенными моментами в методике Ремейки являются использование в качестве растворителя KF, а также применение слива жидкого растворителя перед его затвердением.

При описанном способе выращивания обычно получаются пластинки треугольной формы с гипотенузой около 2—3 *см* и толщиной от нескольких десятых миллиметра до нескольких миллиметров в зависимости от скорости охлаждения. Гипотенуза этих треугольных пластинок параллельна псевдокубическому направлению ⟨110⟩, а стороны — псевдокубическим направлениям ⟨100⟩. Характерной особенностью кристаллов, выращенных методом Ремейки, является то, что треугольные пластинки часто оказываются сдвойникованными вдоль общей гипотенузы под острым углом, приблизительно равным 39°. Эти двойниковые конфигурации обычно называются «крылья бабочки». Кристаллографические особенности таких сдвойникованных кристаллов изучали Уайт [251], а также Кюри и Ле-Корр [45]. Обычно вдоль линии соединения пластин-крыльев имеется узкая четко выраженная грань. Она представляет собой грань (100) и связана с пластинами-крыльями двумя плоскостями двойникования (111). Иногда попадаются двойники, состоящие из пластинок, соединенных под тупым углом (около 109°). Кристаллы последнего типа имеют вдоль линии соединения не грань, а ребро и только одну плоскость двойникования (111) [66]. Эти двойники подчиняются известным законам двойникования кубических кристаллов, однако причины возникновения такой четко выраженной формы этих двойников не ясны[1]).

Фазовая диаграмма системы $BaTiO_3$ — KF была исследована Караном и Скиннером [123]. Влияние температуры на габитус кристаллов, полученных методом Ремейки, изучалось Юстаче [68]. Результаты экспериментов Юстаче показывают, что в том случае, когда кристаллизация начинается при температуре выше 1000° С, получаются уже описанные двойники. Если кристал-

[1]) Возникновение таких двойников и его причины детально изучены Нильсеном и др. [454] (см. также [391]).— *Прим. ред.*

лизация начинается при температуре между 1000 и 950° С, то образуются маленькие квадратные пластинки. Если же кристаллизация начинается ниже 950° С, то получаются прозрачные кубы и параллелепипеды (см. также работу Новосильцева и Ходакова [181]). Очень подробное исследование особенностей выращивания кристаллов методом Ремейки недавно опубликовал Деври [66], причем особое внимание было обращено на дендритные образования, часто получающиеся при этой методике выращивания[1]).

В заключение следует подчеркнуть, что наиболее существенной особенностью метода, описанного Ремейкой, является возможность непосредственного получения пластинок, толщина которых может быть различной и определяется скоростью охлаждения расплава. Во многих отношениях это является преимуществом метода, поскольку иногда оказывается очень трудным вырезать тонкие пластинки из больших монокристаллов $BaTiO_3$. Если требуется получить очень тонкие пластинки, то может быть применена методика, описанная Ластом [138] и заключающаяся в том, что пластинки травятся в фосфорной кислоте при 130° С со скоростью 1 *мк/мин*.

Если приняты меры к тому, чтобы кристалл был соответствующим образом отожжен, то выросшие пластинки состоят из довольно крупных *c*- и *a*-доменов. Значительно же чаще они состоят из большого числа мелких доменов. Эти многодоменные пластинки можно превратить в однодоменные, если поляризовать их специальным способом. Для этого пластинка сначала травится в фосфорной кислоте при температуре около 140° С, промывается водой и помещается в глицерин между двумя плоскими электродами. Затем система нагревается выше температуры Кюри, после чего к электродам прикладывается постоянное поле, которое не снимается, пока температура не упадет ниже точки Кюри. В результате пластинка будет представлять собой один *c*-домен. Другой успешно применявшийся способ поляризации, при котором не требуется нагревание кристалла, был описан Кэмпбеллом [50].

Согласно Фангу и др. [77], такое же преобразование доменной структуры можно получить, если вместо нагревания выше точки Кюри находящуюся в жидкости пластинку сначала охладить ниже 0° С, а затем, нагревая в постоянном поле, перевести из ромбической в тетрагональную фазу. В зависимости от того, в какую жидкость помещен кристалл, он может стать либо *c*-, либо *a*-доменом. Если жидкость имеет большую диэлектрическую проницаемость (порядка 40), то монодоменизированная пластинка будет *c*-доменом, в жидкости же с малой диэлектрической про-

[1]) См. также [471]. О спиральных слоях роста на кристаллах $BaTiO_3$, выращенных из раствора в расплаве $BaCl_2$ и KF, см. [278, 279]. — *Прим. ред.*

ницаемостью (порядка 5) пластинка становится a-доменом. Влияние диэлектрической проницаемости жидкости, окружающей кристалл, можно понять, если рассмотреть направления силовых линий электрической индукции, входящих в пластинку $BaTiO_3$, когда система помещена в постоянное электрическое поле[1]).

§ 13. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ ТИТАНАТА БАРИЯ

До сих пор при обсуждении свойств титаната бария мы рассматривали главным образом монокристаллы; результаты же, полученные на керамических образцах, упоминались лишь вскользь. Естественно, что измерения многих величин имеют и больший физический смысл и более надежны, если они проведены на монокристаллах. В частности, анизотропный характер многих свойств полярных фаз $BaTiO_3$ может быть установлен только на однодоменных образцах. Тем не менее очень большое число работ было выполнено и выполняется на поликристаллических керамических образцах («керамике») $BaTiO_3$ и его модификаций. Это отчасти объясняется трудностями выращивания монокристаллов, которые были преодолены лишь недавно. Главная же причина многочисленных исследований керамики $BaTiO_3$ состоит в том, что она нашла широкое применение в различных областях техники. Прочные керамические образцы легко могут быть изготовлены обычным спеканием при температурах порядка 1350—1450° С, причем таким образцам легко придать любую форму, необходимую для практики. При соответствующих условиях керамические образцы могут быть «поляризованы» в любом заданном направлении путем наложения сильного постоянного электрического поля. Эти образцы можно использовать в качестве электромеханических преобразователей в различных практических случаях.

В данном параграфе основное внимание мы будем уделять рассмотрению соотношений между физическими свойствами керамики и монокристаллов $BaTiO_3$. В частности, мы обсудим, как рассчитать диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические коэффициенты керамики, исходя из значений соответствующих коэффициентов монокристалла. Характеристики некоторых твердых растворов, содержащих $BaTiO_3$, будут рассмотрены в следующей главе. Хороший обзор опубликованных до 1956 г. работ, посвященных керамике $BaTiO_3$ и некоторых твердых растворов на его основе, можно найти в книге Саксе [201][2]).

---

[1]) См. также [397].— *Прим. ред.*

[2]) Обзор работ за последующие годы см. в книге Мартина [443].— *Прим. ред.*

При сравнении керамики и монокристаллов $BaTiO_3$ мы увидим, что часть их свойств почти одинакова, другие же свойства различны. К первым можно отнести температуру перехода, теплоемкость, параметры решетки и, вообще говоря, большинство физических характеристик, измеряемых в кубической фазе, например константу Кюри (см. § 2). Заметим, однако, что для того, чтобы при обсуждении большей части результатов, полученных на керамических образцах, можно было считать эти данные характеристиками исследуемого материала, надо учитывать поправку на пористость. В самом деле, очевидно, что, например, диэлектрическая проницаемость, измеряемая на керамических образцах, будет зависеть от числа пор, их формы и диэлектрической проницаемости. Формула для диэлектрической проницаемости керамических образцов, учитывающая их пористость, была предложена и проверена экспериментально Рашменом и Страйвенсом [198]. Робертс [199] показал на примере $BaTiO_3$ и $PbZrO_3$, что константа Кюри также зависит от пористости.

Задача об установлении соотношения между свойствами керамики $BaTiO_3$ ниже точки Кюри и свойствами монокристаллов оказывается довольно сложной, поскольку, как известно, физические константы монокристаллов в полярной фазе сильно анизотропны. Керамические образцы представляют собой совокупность кристаллитов, которые в свою очередь могут состоять из большого числа доменов. Мы пока мало знаем о силах взаимодействия между этими кристаллитами и механических деформациях, возникающих на их границах. Хотя свойства керамических материалов, несомненно, являются результатом усреднения свойств образующих их кристаллитов, однако процесс усреднения может быть проведен многими способами, и, кроме того, такое усреднение осложняется наличием взаимодействий между кристаллитами. Еще более сложным оказывается рассмотрение поляризованной керамики, так как ее диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические свойства анизотропны.

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПОЛЯРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ

Рассмотрим сначала диэлектрическую проницаемость неполяризованной керамики в тетрагональной фазе. Формула для диэлектрической проницаемости поликристалла из непьезоэлектрических кристаллитов была предложена Бруггеманом [20]. Он рассмотрел различные условия образования поликристаллов и показал, что для обеих предполагаемых форм кристаллитов — сферической и пластинчатой — получается одно и то же усредненное значение диэлектрической проницаемости. Используя формулу

Бруггемана и исходя из значений диэлектрической проницаемости монокристалла $\varepsilon_a = 4500$ и $\varepsilon_c = 250$, Марутаке [167] получил для диэлектрической проницаемости керамического $BaTiO_3$ значение $\varepsilon = 2500$. Это существенно больше экспериментальных значений, которые обычно лежат в пределах от 1400 до 2000 (см., например, [201]). Такое расхождение, по-видимому, объясняется тем, что $BaTiO_3$ ниже точки Кюри является пьезоэлектриком и, следовательно, физические константы керамики не могут быть рассчитаны без учета пьезоэлектрических взаимодействий.

Эта проблема была детально рассмотрена Марутаке [167], который при расчете ввел следующие упрощающие предположения: 1) форма каждого кристаллита является сферической, 2) каждый кристаллит состоит из одного домена, так что движением доменных стенок можно пренебречь.

Пусть данный сферический кристаллит помещен в изотропную среду, имеющую ту же самую диэлектрическую проницаемость, что и керамика. Поскольку диэлектрическая проницаемость кристаллита сильно анизотропна, электрическое поле, действующее внутри каждого отдельного сферического кристаллита, отличается от поля, существующего в окружающей среде и равного внешнему полю. Соотношение между значениями этих полей можно выразить через поляризацию внутри и вне кристаллита, причем необходимо учитывать как диэлектрический, так и пьезоэлектрический вклады в поляризацию. Определив это соотношение и используя основные уравнения пьезоэлектрического эффекта тетрагонального $BaTiO_3$, Марутаке рассчитал усредненную величину диэлектрической проницаемости керамики, которая оказалась равной $\varepsilon = 1500$, что находится в отличном согласии с экспериментальными значениями (см. ниже, табл. 4.8). При этом Марутаке подчеркивает, что главную роль в уменьшении значения диэлектрической проницаемости керамики играет большая величина пьезоэлектрического модуля d_{15} монокристаллов.

Необходимо, однако, отметить, что к согласию между экспериментальными и рассчитанными значениями диэлектрической проницаемости следует относиться с некоторой осторожностью. Во-первых, экспериментально определяемое значение диэлектрической проницаемости керамики $BaTiO_3$ может колебаться в широких пределах, так как оно зависит от большого числа параметров, например давления при прессовании перед обжигом, температуры спекания керамики и других факторов[1]). Во-вторых, предположение о существовании сферических кристаллитов представляется совершенно нереальным, хотя его приходится при-

[1]) О технологии получения сегнетоэлектрической керамики см., например, книги [296, 337].— *Прим. ред.*

пять, так как при любом другом предположении расчеты оказываются очень сложными. Доменную структуру на поверхности керамики $BaTiO_3$ исследовали многие авторы (см. [46, 62, 124, 231]). Полированная и затем протравленная поверхность керамических образцов исследовалась оптически, а также с помощью электронного микроскопа. Было найдено, что доменная структура состоит из тонких пластинчатых слоев 90°-доменов шириной от 0,5 до 2,0 *мк* и 180°-доменов неправильной формы. Хотя доменная структура очень часто оказывается чрезвычайно сложной, эти наблюдения показывают, что действительности скорее отвечают тонкие пластинчатые, а не сферические кристаллиты.

Тем не менее метод расчета, предложенный Марутаке, является очень важным шагом на пути решения задачи о вычислении физических констант керамики по константам монокристалла. Этот метод Марутаке [167] применил также для вычисления упругих констант керамики. Теоретические результаты находятся в удовлетворительном согласии с наблюдаемыми значениями, если пористость образцов пренебрежимо мала. Однако полученная теоретически зависимость физических свойств от пористости оказывается в значительно худшем согласии с экспериментальными результатами. Очевидно, это связано с предположениями, которые приходится делать относительно формы пор.

Имеются также другие характеристики керамического $BaTiO_3$, которые не поддаются расчету по методу Марутаке. Так, например, известно, что керамика $BaTiO_3$ имеет аномально большое значение диэлектрической проницаемости (около 3000), если наибольший размер зерен не превышает 1 *мк* [69, 125]. В этом случае петля гистерезиса, наблюдаемая при комнатной температуре, оказывается менее нелинейной; кроме того, возможны аномальные значения упругих констант [168][1]). Эти эффекты, по-видимому, можно объяснить аномалиями диэлектрических и упругих свойств самих кристаллитов при уменьшении их размеров в соответствии с рассмотренными в § 9 представлениями, развитыми Кенцигом и др. [1, 109].

СВОЙСТВА ПОЛЯРИЗОВАННОЙ КЕРАМИКИ

Во многих практических случаях керамические образцы $BaTiO_3$ применяются после их поляризации постоянным электрическим полем соответствующей величины и направления. Как впервые указал Робертс [200] и позднее подтвердил Мэзон [148, 169][2]), такая поляризованная керамика обладает

[1]) См. также [408, 466, 384].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [331, 332].— *Прим. ред.*

значительным пьезоэлектрическим эффектом. Впоследствии многие другие исследователи изучали диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $BaTiO_3$ как при непосредственном воздействии постоянного электрического поля, так и после его снятия [21, 170, 188][1]). В то время как неполяризованная керамика изотропна и, следовательно, не обладает пьезоэлектрическими свойствами, поляризованная керамика является анизотропной и имеет в обозначениях Шенфлиса симметрию C_{nv}, где $n = \infty$ [148], поэтому она обладает анизотропией диэлектрических и упругих свойств и пьезоэлектрическим эффектом[2]).

Наличие этих свойств было подтверждено экспериментально многими авторами. Мэзон [148] наглядно показал существование гистерезисной зависимости резонансной и антирезонансной частот поляризованных керамических образцов от приложенного постоянного смещающего поля (фиг. 4.49). Подобной гистерезисной зависимостью характеризуется и изменение размеров образца под действием приложенного постоянного поля, как это было обнаружено Такаги и Савагучи [232]. Было также найдено, что постоянное смещающее поле вызывает заметное уменьшение диэлектрической проницаемости, измеренной в слабых полях [169, 200]. После снятия постоянного смещающего поля диэлектрическая проницаемость становится несколько больше, чем в неполяризованном состоянии. Аналогичный эффект был также обнаружен [170] и для упругой податливости s^E[3]).

Мэзон [148] предложил трактовку этих явлений с точки зрения феноменологической теории электрострикции. Он рассматри-

---

[1]) См., например, также [260, 361, 367, 434, 424, 262, 379, 360].— *Прим. ред.*

[2]) Результаты детального изучения кристаллографических и физических свойств пьезоэлектрических текстур (в том числе пьезоэлектрических керамик) были опубликованы Шубниковым и др. [222, 224]. Поляризованные керамики типа керамики $BaTiO_3$ принадлежат к точечной группе $\infty \cdot m$ (в обозначениях Шубникова), т. е. обладают поворотной осью бесконечного порядка и бесконечным числом продольных плоскостей симметрии, параллельных этой оси. Если выбрать систему координат так, чтобы ось x_3 совпала с осью бесконечного порядка, то матрица пьезоэлектрического тензора такой керамики имеет вид

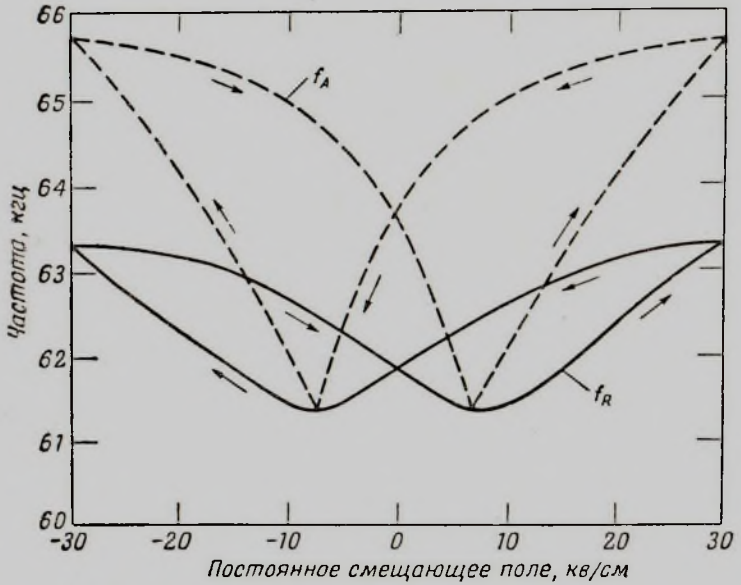
$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{31} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$$

Следует также отметить, что если поляризованную керамику подвергнуть действию гидростатического давления p, то она будет обнаруживать пьезоэлектрическую поляризацию

$$P_3 = (2d_{31} + d_{33})p.$$

[3]) См. также [351, 352].— *Прим. ред.*

нал неполяризованную керамику как однородную непьезоэлектрическую среду, в которой под действием внешнего постоянного поля возникает поляризация. Развитием этих представлений является термодинамическая континуальная теория Бирволда [22]. Такой подход, основанный на очевидной аналогии с явлением магнитострикции, несомненно, является очень удобным



Фиг. 4.49. Резонансная (f_R) и антирезонансная (f_A) частоты радиальных колебаний круглого диска из керамического $BaTiO_3$ (по Мэзону [148]).

и в общем приводит к результатам, достаточно хорошо согласующимся с экспериментальными данными. Однако следует иметь в виду, что термодинамическое описание сегнетоэлектрической керамики не обязательно является однозначным, поскольку различная по конфигурации доменная структура может приводить к одинаковой макроскопической поляризации, но к совершенно различным макроскопическим свойствам.

Прекрасное описание свойств пьезоэлектрической керамики дано в статье Яффе [104][1]). Величину спонтанной поляризации пьезокерамики можно измерить, например, баллистическим методом, переводя образец при нагревании через точку Кюри[2]). Полу-

[1]) О свойствах пьезоэлектрической керамики на основе $BaTiO_3$ в сильных переменных полях см. [439, 403, 272, 288, 326, 362, 271].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [306].— *Прим. ред.*

ченные этим методом значения для комнатных температур лежат в интервале $(5 \div 8)\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, т. е. гораздо меньше, чем у монокристаллов $BaTiO_3$ ($P_s = 26\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}). Это означает, что, хотя в процессе поляризации и изменяется относительная ориентация доменов, только сравнительно небольшое число доменов оказывается ориентированным вдоль направления поляризующего поля после его снятия. Путем непосредственного усреднения можно найти, что спонтанная поляризация керамики будет равна $\langle P_s\rangle_{ср} = 0{,}84\,P_s$, если возможны как 180°-, так и 90°-повороты полярных осей доменов; если же разрешены лишь 180°-повороты, то $\langle P_s\rangle_{ср} = 0{,}5\,P_s$[1]). Однако действительное значение спонтанной поляризации керамического $BaTiO_3$, если ее определять из петель гистерезиса на частоте 60 *гц*, по порядку величины равно лишь $5\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Это не должно вызывать особого удивления, так как мы знаем, что даже монокристаллы плохого качества обычно обладают сравнительно небольшой спонтанной поляризацией [$(15—18)\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}].

С другой стороны, значения пьезоэлектрических модулей поляризованной керамики оказываются довольно большими. Как видно из табл. 4.8, модули d_{31} и d_{33} имеют тот же порядок величины, что и соответствующие модули монокристаллов $BaTiO_3$. Анизотропию диэлектрических и упругих свойств керамики измеряли Бехман [23], Мозли [171], Марутаке и Икеда [170]; в результате было установлено, что анизотропия мала. Для диэлектрической проницаемости, например,

$$\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_0} = 1{,}12, \qquad \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = 1{,}03,$$

где ε_3 — диэлектрическая проницаемость в направлении поляризующего поля, ε_1 — в направлении, перпендикулярном полю, а ε_0 относится к неполяризованной керамике.

Отсюда можно сделать вывод, что диэлектрическая проницаемость поляризованной керамики на 10—15% больше диэлектрической проницаемости неполяризованной керамики. Конечно, изменения имели бы другую величину, если бы процесс поляризации состоял просто в ориентировании *c*-доменов параллельно полю,— в этом случае диэлектрическая проницаемость должна была бы уменьшиться. Если, однако, предположить, что поляризующее поле не только изменяет ориентацию 180°-доменов на противоположную, но приводит хотя бы к частичному ослаблению зажатия кристаллитов, то тогда можно ожидать увеличения диэлектрической проницаемости. Такой эффект напоминает

[1]) Ограничения, налагаемые симметрией на угловое распределение полярных осей доменов и результирующую поляризацию керамики, подробно рассмотрены в [464].— *Прим. ред.*

обсуждавшийся в § 5 эффект зажатия доменов, обнаруженный Драугардом и Янгом [59][1]).

Перейдем теперь к количественной стороне проблемы. Первый вопрос, который при этом должен быть рассмотрен, заключается в следующем: каково распределение ориентаций доменов под влиянием поляризующего поля? Мэзон [169] установил, что под действием поля напряженностью около 30 *кв/см* приблизительно 10% доменов претерпевают 90°-поворот. Суббарао и др. [216] нашли, что число таких доменов составляет приблизительно 12%. Берлинкур и Крюгер [27] установили, что 90°-поворот в процессе поляризации испытывают 17% доменов, а после снятия поля это число уменьшается до 12%. Эти значения, по-видимому, более реальны, чем установленное Даниэльсоном [63] по рентгеновским измерениям значение, составляющее 80%. Следовательно, поляризующее поле главным образом изменяет на противоположную ориентацию 180°-доменов и в то же время не влияет на большинство 90°-доменов. Этот вывод качественно подтвердили Деври и Бурке [62] при непосредственном наблюдении доменной структуры поляризованной керамики.

Первым шагом к установлению соотношения между свойствами поляризованной керамики и свойствами монокристаллов опять-таки является прямое усреднение свойств кристаллитов. При этом задаются определенным распределением ориентаций доменов а взаимодействием между кристаллитами пренебрегают. Такие расчеты были проведены Богдановым и др. [24, 25], Холоденко и Широбоковым [126] и Шуваловым [217] для диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих свойств керамического $BaTiO_3$ во всех трех его сегнетоэлектрических фазах. Иногда такой расчет дает положительные результаты, однако, как мы уже видели при рассмотрении неполяризованной керамики, предположение о том, что поликристалл является идеальным, может оказаться совершенно недостаточным, если нельзя пренебречь пьезоэлектрическими взаимодействиями, как это имеет место для таких материалов, как $BaTiO_3$.

Марутаке и Икеда [167, 170] смогли показать, что анизотропия поляризованной керамики действительно обусловлена главным образом пьезоэлектрическими взаимодействиями между кристаллитами. В этих расчетах по-прежнему предполагалось, что кристаллиты имеют сферическую форму, а сохранение измененной ориентации 90°-доменов после снятия поля не учитывалось. Несмотря на все эти упрощающие предположения, вычисленные значения физических констант керамики оказываются в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными.

[1]) См. также [258, 392].— *Прим. ред.*

В табл. 4.8 представлены значения пьезоэлектрических модулей. Здесь, так же как и в случае диэлектрической проницаемости, сравнительно большие значения d_{11} и d_{33} обусловлены главным

Таблица 4.8

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства поликристаллического $BaTiO_3$

По данным Марутаке [167].

Диэлектрическая проницаемость неполяризованной керамики

$\langle\varepsilon\rangle_{ср}$	$1/\langle 1/\varepsilon\rangle_{ср}$	Расчет по формуле Бруггемана [20]	Данные Марутаке [167]	Экспериментальное значение
3100	680	2500	1500	1600

Пьезоэлектрические модули (10^{-6} эл. стат. ед.) поляризованной керамики *

	Прямое усреднение $\langle d\rangle_{ср}$	Данные Марутаке [167]	Экспериментальное значение	Значение для монокристалла, использованное при расчете Марутаке [167]
d_{31}	−3,8	−2,1	−2,0 (−2,3)	−2,0
d_{33}	8,5	5,1	5,4 (5,7)	6,0
d_{15}	9,5	6,0	8,0	30,0

* В круглых скобках указаны значения, приводимые Яффе [104].

образом большой величиной d_{15} у монокристаллов. Анизотропия диэлектрической проницаемости характеризуется следующими значениями:

$$\frac{\varepsilon_3}{\varepsilon_0} = 1{,}10, \qquad \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_0} = 1{,}04,$$

что находится в отличном согласии с экспериментальными данными.

В заключение следует еще раз отметить, что метод расчета, предложенный Марутаке, позволяет объяснить некоторые эффекты, наблюдаемые в керамическом $BaTiO_3$, несмотря на то что основные допущения метода мало обоснованы, а согласие с экспериментами не всегда оказывается количественным. Заметим также, что подход к задаче, принятый Марутаке и советскими исследователями, противоположен подходу Мэзона, так как первые припи-

сывают керамике «усредненные свойства» монокристалла, тогда как Мэзон считает керамику однородной электрострикционной средой.

Следует также упомянуть, что Мак-Куори [172] пришел к результатам, аналогичным результатам Марутаке, но другим, независимым методом. Мак-Куори считает, что вклад 90°-доменов в диэлектрическую проницаемость, измеренную в слабых полях, мал. Процесс поляризации керамики рассматривается как исчезновение 180°-стенок и временный поворот 90°-доменов. После снятия поля большинство 90°-доменов возвращаются в первоначальное положение, но, вероятно, небольшая их часть все же остается ориентированной в направлении поля. Это как будто подтверждается дилатометрическими измерениями Суббарао и др. [216]. Эти авторы измерили тепловое расширение поляризованных и неполяризованных керамических образцов при переходе через точку Кюри и нашли, что поляризованные образцы при фазовом переходе в неполярную фазу обнаруживают большее сокращение размеров, чем неполяризованные. Согласно этим измерениям, максимальное количество доменов, испытавших 90°-поворот, не превышает после снятия поляризующего поля ~5%.

ЭФФЕКТ СТАРЕНИЯ

Было обнаружено, что пьезоэлектрические модули, диэлектрическая проницаемость и упругие константы поляризованной керамики в течение нескольких лет постепенно уменьшаются со временем. Этот эффект, так называемое старение, проявляется также (в значительно меньшей степени) и в диэлектрических свойствах неполяризованной керамики. Первые систематические исследования этих эффектов были выполнены Мэзоном [173], Мак-Куори и Бюссемом [174]. Было ясно показано, что старение наблюдается только в сегнетоэлектрической фазе.

Это наводит на мысль, что главную роль в явлении старения играют процессы реориентации доменов. Мэзон считает ответственным за этот эффект медленное перемещение доменных стенок в результате температурных воздействий. Мак-Куори [172] подчеркивает роль уменьшения со временем вклада, даваемого 90°-стенками. Наоборот, Марутаке и Икеда [170] предполагают, что старение диэлектрических и упругих свойств керамики может быть объяснено изменениями пьезоэлектрического взаимодействия между кристаллитами. Хотя эффект старения частично и может обусловливаться пьезоэлектрическими взаимодействиями, однако необходимо учитывать и другие причины, особенно в случае неполяризованной керамики. Так, например, можно допустить, что образец оказался неоднородно напряженным при

первоначальном охлаждении ниже температуры Кюри. Тогда старение может быть следствием медленного снятия внутренних напряжений со временем. Для более полного выяснения этого вопроса требуются дополнительные экспериментальные данные[1]).

Савагучи и Чартерс [218] исследовали эффект старения керамических образцов твердого раствора $(Pb_{0,5},Ca_{0,5})\,TiO_3$, точка Кюри которых лежит вблизи комнатных температур. Они нашли, что эффект может быть объяснен медленным распадом твердого раствора с течением времени на две фазы. Однако это лишь особый случай старения. Старение было также обнаружено в тонких пленках (толщиной около 1 *мк*) [78, 79][2]). В этом случае ответственной за большинство наблюдаемых эффектов опять-таки считают реориентацию доменов.

Приведенное обсуждение свойств керамического $BaTiO_3$, конечно, не претендует на полноту. Имеется много важных проблем, относящихся к керамическому $BaTiO_3$, которые мы здесь не затронули. Обзор свойств и применений сегнетоэлектрической керамики читатель может найти в статье Мэзона [175].

ЛИТЕРАТУРА

1. Anliker M., Brugger H. R., Känzig W., Helv. Phys. Acta, **27**, 99 (1954).
2. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 633 (1959).
3. Arend H., Czech. Journ. Phys., **9**, 124 (1959).
4. Anderson J. R., Brady G. W., Merz W. J., Remeika J. P., Journ. Appl. Phys., **26**, 1387 (1955).
5. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 795 (1960).
6. Bond W. L., Mason W. P., McSkimin H. J., Phys. Rev., **82**, 442 (1951).
7. Benedict T. S., Durand J. L., Phys. Rev., **109**, 1091 (1958).
8. Busch G., Flury H., Merz W., Helv. Phys. Acta, **21**, 212 (1948).
9. Blattner H., Känzig W., Merz W., Helv. Phys. Acta, **22**, 35 (1949).
10. Blattner H., Matthias B., Merz W., Helv. Phys. Acta, **20**, 225 (1947).
11. Блохин М. А., ДАН СССР, **95**, 965 (1954).
12. Блохин М. А., ДАН СССР, **95**, 1165 (1954).
13. Blattner H., Känzig W., Merz W., Sutter H., Helv. Phys. Acta, **21**, 207 (1948).
14. Burbank R. D., Evans H. T., Jr., Acta Cryst., **1**, 330 (1948).
15. Beneš J., Bednarova V., Safrata S., Czech. Journ. Phys., **6**, 56 (1956).
16. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., Фесенко Е. Г., ДАН СССР, **78**, 875 (1951).
17. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., ДАН СССР, **77**, 51 (1951).

---

[1]) См. также [461, 457, 456, 320].— *Прим. ред.*

[2]) О получении и исследовании тонких монокристаллических пленок $BaTiO_3$ см. также [450, 389, 459, 486, 451, 267].— *Прим. ред.*

18. Беляев И. Н., Новосильцев Н. С., Фесенко Е. Г., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **23**, 211 (1952).
19. Беляев И. Н., Шолохович М. Л., Журн. прикл. химии, **25**, 818 (1952).
20. Bruggeman D. A. G., Zs. Phys., **92**, 561 (1934).
21. Berlincourt D., Krueger H. H. A., Phys. Rev., **105**, 56 (1957).
22. Baerwald H. G., Phys. Rev., **105**, 480 (1957).
23. Bechmann R., Journ. Acoust. Soc. Am., **28**, 347 (1956).
24. Богданов С. В., Вул Б. М., Тимонин М. М., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 374 (1957).
25. Богданов С. В., Вул Б. М., Разбаш Р. Я., Кристаллография, **2**, 115 (1957).
26. Berlincourt D., Jaffe H., Phys. Rev., **111**, 143 (1958).
27. Berlincourt D., Krueger H. A., Journ. Appl. Phys., **30**, 1804 (1959).
28. Burfoot J. C., Proc. Phys. Soc., **73**, 641 (1959).
29. Burfoot J. C., Peacock R. V., Proc. Phys. Soc., **73**, 973 (1959).
30. Chynoweth A. G., Journ. Appl. Phys., **27**, 78 (1956).
31. Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1946. (Имеется перевод: В. Кэди, Пьезоэлектричество, ИЛ, 1949.)
32. Cross L. E., Phil. Mag., **44**, 1161 (1953).
33. Caspari M. E., Merz W. J., Phys. Rev., 80, 1082 (1950).
34. Cohen M. H., Phys. Rev., **84**, 369 (1951).
35. Cross L. E., Dennison A. T., Nicholson M. M., Proc. Leeds Phil. Lit. Soc., Sci. Sect., **5**, 199 (1949).
36. Campbell D. S., Phil. Mag., **46**, 1261 (1955).
37. Campbell D. S., Stirland D. J., Brit. Journ. Appl. Phys., **7**, 62 (1956).
38. Cameron D. P., IBM Journ. Res. Developm., **1**, 2 (1957).
39. Cohen M. H., Phys. Rev., **84**, 368 (1951).
40. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **110**, 1316 (1958).
41. Chynoweth A. G., Journ. Appl. Phys., **30**, 280 (1959).
42. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **102**, 705 (1956).
43. Черепанов А. М., ЖТФ, **27**, 2280 (1957).
44. Cotts R. M., Knight W. D., Phys. Rev., **96**, 1285 (1954).
45. Curien H., Le Corre Y., Bull. Soc. Franç. Minéral. et Crist., **78**, 604 (1955).
46. Cook W. R., Jr., Journ. Am. Ceram. Soc., **39**, 17 (1956).
47. Campbell D. S., Journ. Electr. Contr., **3**, 330 (1957).
48. Casella R. C., Keller S. P., Phys. Rev., **116**, 1469 (1959).
49. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **117**, 1235 (1960).
50. Campbell D. S., Journ. Brit. Inst. Radio Engr., **17**, 385 (1957).
51. Drougard M. E., Young D. R., Phys. Rev., **95**, 1152 (1954).
52. Danielson G. C., Matthias B. T., Richardson J. M., Phys. Rev., **74**, 986 (1948).
53. Devonshire A. F., Phil. Mag., **40**, 1040 (1949). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
54. Devonshire A. F., Phil. Mag., **42**, 1065 (1951). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
55. Devonshire A. F., Phil. Mag. Suppl. **3**, 85 (1954).
56. Drougard M. E., Landauer R., Young D. R., Phys. Rev., **98**, 1010 (1955).
57. Drougard M. E., Journ. Appl. Phys., **27**, 1559 (1956).
58. Drougard M. E., Huibregtse E. J., IBM Journ. Res. Developm., **1**, 318 (1957).

59. Drougard M. E., Young D. R., Phys. Rev., **94**, 1561 (1954).
60. Drougard M. E., Journ. Appl. Phys., **31**, 352 (1960).
61. Drougard M. E., Landauer R., Journ. Appl. Phys., **30**, 1663 (1959).
62. De Vries R. C., Burke J. E., Journ. Am. Ceram. Soc., **40**, 200 (1957).
63. Danielson G. C., Acta Cryst., **2**, 90 (1949).
64. Drougard M. E., Funk H. L., Young D. R., Journ. Appl. Phys., **25**, 1166 (1954).
65. Drougard M. E., Schlosser H., Journ. Appl. Phys., **32**, 1227 (1961).
66. De Vries R. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 547 (1959).
67. Evans H. T., Techn. Report. No. 58, Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology (1953).
68. Eustache H., Compt. rend., **244**, 1029 (1957).
69. Egerton L., Koonce S. E., Journ. Am. Ceram. Soc., **38**, 412 (1955).
70. Forsbergh P. W., Jr., Phys. Rev., **93**, 686 (1954).
71. Forsbergh P. W., Jr., Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956.
72. Frazer B. C., Danner H., Pepinsky R., Phys. Rev., **100**, 745 (1955).
73. Forsbergh P. W., Jr., Phys. Rev., **76**, 1187 (1949).
74. Fousek J., Brezina B., Czech. Journ. Phys., **9**, 265 (1959).
75. Fousek J., Czech. Journ. Phys., 8, 254 (1958).
76. Flaschen S. S., Journ. Am. Chem. Soc., **77**, 6194 (1955).
77. Fang P. H., Marzullo S., Brower W. S., Phys. Rev., **108**, 242 (1957).
78. Feldmann C., Rev. Sci. Instr., **26**, 463 (1955).
79. Feldmann C., Journ. Appl. Phys., **27**, 870 (1956).
80. Fatuzzo E., Merz W. J., Phys. Rev., **116**, 61 (1959).
81. Gränicher H., Helv. Phys. Acta, **22**, 395 (1949).
82. Geller M., Phys. Rev., **101**, 1685 (1956).
83. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **15**, 739 (1945); Journ. of Phys. (СССР), **10**, 107 (1946).
84. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **19**, 36 (1949).
85. Huibregtse E. J., Young D. R., Phys. Rev., **103**, 1705 (1956).
86. Huibregtse E. J., Drougard M. E., Young D. R., Phys. Rev., **98**, 1562 (1956).
87. Huibregtse E. J., Bessey W. H., Drougard M. E., Journ. Appl. Phys., **30**, 899 (1959).
88. Hilsum C., Journ. Opt. Soc. Am., **45**, 771 (1955).
89. Horie T., Kawabe K., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, 8, 823 (1954).
90. Hornig A. W., Jaynes E. T., Weaver H. E., Phys. Rev., **96**, 1703 (1954).
91. Hornig A. W., Rempel R. C., Waever H. E., Phys. Rev. Lett., **1**, 284 (1958).
92. Hooton J. A., Merz W. J., Phys. Rev., **98**, 409 (1955).
93. Husimi K., Kataoka K., Journ. Appl. Phys., **29**, 1247 (1958).
94. Husimi K., Kataoka K., Rev. Sci. Instr., **31**, 418 (1960).
95. Husimi K., Journ. Appl. Phys., **29**, 1379 (1958).
96. Harman G. G., Phys. Rev., **111**, 27 (1958).
97. Hagedorn R., Zs. Phys., **133**, 394 (1952).
98. Hornig A. W., Rempel R. C., Weaver H. E., Journ. Phys. Chem. Solids, **10**, 1 (1959).
99. Husimi K., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 731 (1960).

100. Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **105**, 861 (1957).
101. Janovec V., Czech. Journ. Phys., 8, 3 (1958).
102. Jaynes E. T., Ferroelectricity, Princeton, 1953.
103. Jaynes E. T., Phys. Rev., **79**, 1008 (1950).
104. Jaffe H., Journ. Am. Ceram. Soc., **41**, 494 (1958).
105. Janovec V., Czech. Journ. Phys., **9**, 468 (1959).
106. Känzig W., Maikoff N., Helv. Phys. Acta, **24**, 343 (1951).
107. Kittel C., Phys. Rev., **83**, 458 (1951).
108. Känzig W., Meier R., Helv. Phys. Acta, **21**, 585 (1949).
109. Känzig W., Phys. Rev., **98**, 549 (1955).
110. Kay H. F., Vousden P., Phil. Mag., **40**, 1019 (1949).
111. Kinase W., Takahashi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 942 (1955).
112. Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, v. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
113. Kay H. F., Rep. Progr. Phys., **43**, 230 (1955).
114. Känzig W., Helv. Phys. Acta, **24**, 175 (1951).
115. Kinase W., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **13**, 529 (1955).
116. Kinase W., Takahashi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 464 (1957).
117. Kibblewhite A. C., Proc. Inst. Elec. Engrs., **B102**, 59 (1955).
118. Kinase W., Busseiron-Kenkyu, **4**, 721 (1958).
119. Kiyasu Z., Husimi K., Kataoka K., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 432 (1957).
120. Kremers H. C., Williams H. D., Hacskaylo M., Harshaw Chem. Co., Contract No. DA-36-039-sc-15493, Final Report (1 July, 1946—31 October, 1954).
121. Kay H. F., Acta Cryst., **1**, 229 (1948).
122. Kawabe K., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 218 (1957).
123. Karan C., Skinner B., Journ. Chem. Phys., **21**, 2225 (1953); **22**, 957 (1954).
124. Kulcsar F., Journ. Am. Ceram. Soc., **39**, 13 (1956).
125. Kniepkamp H., Heywang H., Zs. angew. Phys., **6**, 385 (1954).
126. Холодецко Л. П., Широбоков М. Я., ЖТФ, **27**, 929 (1957).
127. Холодецко Л. П., ЖЭТФ, **31**, 244, 1034 (1956).
128. Kinase W., Kobayashi J., Yamada N., Phys. Rev., **116**, 348 (1959).
129. Kinase W., Progr. Theoret. Phys. (Kyoto), **22**, 736 (1959).
130. Landauer R., Young D. R., Drougard M. E., Journ. Appl. Phys., **27**, 752 (1956).
131. Last J. T., Phys. Rev., **105**, 1740 (1957).
132. Low W., Shaltiel D., Phys. Rev. Lett., **1**, 51 (1958).
133. Low W., Shaltiel D., Phys. Rev. Lett., **1**, 286 (1958).
134. Little E. A., Phys. Rev., **98**, 978 (1955).
135. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М., Physik. Zs. Sowjetunion, 8, 153 (1935).
136. Landauer R., Journ. Appl. Phys., **28**, 227 (1957).
137. Lefkowitz I., Mitsui T., Journ. Appl. Phys., **30**, 269 (1959).
138. Last J. T., Rev. Sci. Instr., **28**, 720 (1957).
139. Luttinger J. M., Tisza L., Phys. Rev., **70**, 954 (1946); **72**, 257 (1947).
140. Lefkowitz I., Journ. Phys. Chem. Solids., **10**, 169 (1959).
141. Lurio A., Stern E., Journ. Appl. Phys., **31**, 1805 (1960).
142. Merz W. J., Phys. Rev., **76**, 1221 (1949).
143. Merz W. J., Phys. Rev., **91**. 513 (1953).

144. Merz W. J., Journ. Appl. Phys., **27**, 938 (1956).
145. Meyerhofer D., Phys. Rev., **112**, 413 (1958).
146. Megaw H. D., Proc. Roy. Soc., **189**, 261 (1947).
147. Merz W. J., Phys. Rev., **78**, 52 (1950).
148. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, New York, 1950. (Имеется перевод: У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применение в ультраакустике, ИЛ, 1952.)
149. Mara R. T., Sutherland G. B. B. M., Tyrell H. V., Phys. Rev., **96**, 801 (1954).
150. Matthias B. T., von Hippel A., Phys. Rev., **73**, 1378 (1948).
151. Merz W. J., Phys. Rev., 88, 421 (1952).
152. Merz W. J., Phys. Rev., **95**, 690 (1954).
153. Miller R. C., Savage A., Phys. Rev. Lett., **2**, 294 (1959).
154. Meitzler A. H., Stadler H. L., Bell System Tech. Journ., **37**, 719 (1958).
155. Miller R. C., Phys. Rev., **111**, 736 (1958).
156. Miller R. C., Savage A., Phys. Rev., **112**, 755 (1958).
157. Miller R. C., Savage A., Journ. Appl. Phys., **30**, 808 (1959).
158. Merz W. J., Anderson J. R., Bell Labs. Record, **33**, 335 (1955).
159. Matthias B. T., Breckenridge R. G., Beaumont D. W., Phys. Rev., **72**, 532 (1947).
160. Matthias B. T., Phys. Rev., **73**, 808 (1948).
161. Matthias B. T., Nature, **161**, 325 (1948).
162. McKeehan L. W., Phys. Rev., **43**, 913 (1933); **72**, 78 (1947).
163. Megaw H. D., Ferroelectricity in Crystals, London, 1957.
164. Mason W. P., Matthias B. T., Phys. Rev., **74**, 1622 (1948).
165. Megaw H. D., Acta Cryst., **5**, 739 (1952); **7**, 187 (1954).
166. Miller R. C., Savage A., Phys. Rev., **115**, 1176 (1959).
167. Marutake M., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 807 (1956).
168. Marutake M., Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 814 (1956).
169. Mason W. P., Phys. Rev., **74**, 1134 (1948).
170. Marutake M., Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 233 (1957).
171. Moseley D. S., Journ. Acoust. Soc. Am., **27**, 947 (1955).
172. McQuarrie M.C., Journ. Am. Ceram. Soc., **39**, 54 (1956).
173. Mason W. P., Journ. Acoust. Soc. Am., **27**, 73 (1955).
174. McQuarrie M. C., Buessem W. R., Journ. Am. Ceram. Soc., **34**, 402 (1955).
175. Mason W. P., в книге Piezoelectric and Ferroelectric Devices, Molecular Science and Molecular Engineering, ed. by A. von Hippel, New York, 1959, ch. 17.
176. Miller R. C., Savage A., Journ. Appl. Phys., **31**, 662 (1960).
177. Miller R. C., Weinreich G., Phys. Rev., **117**, 1460 (1960).
178. Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **9**, 425 (1954).
179. Newton R. R., Ahearn A. J., McKay K. G., Phys. Rev., **75**, 103 (1949).
180. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ЖЭТФ, **27**, 94 (1954).
181. Новосильцев Н. С., Ходаков А. Л., ДАН СССР, **85**, 1263 (1952).
182. Новосильцев Н.С., Ходаков А.Л., Шолохович М.Л., Фесенко Е. Г., Крамеров О. П., Кристаллография, **4**, 101 (1959).
183. Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1379 (1960).
184. Nakamura E., Furuichi J., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1955 (1960).
185. Powles J. G., Jackson W., Proc. Inst. Elec. Engrs., **96**, No. 3, 383 (1949).

186. Pearson G. L., Feldman W. L., Journ. Phys. Chem. Solids, **9**, 28 (1959).
187. Prutton M., Proc. Phys. Soc., **72**, 307 (1958).
188. Pipes L. A., Journ. Appl. Phys., **23**, 818 (1952).
189. Roberts S., Phys. Rev., **75**, 989 (1949).
190. Rabenhorst H., Melichercik J., Ann. Phys., **1**, 261 (1958).
191. Roberts S., Phys. Rev., **85**, 925 (1952).
192. Rhodes R. G., Acta Cryst., **4**, 105 (1951).
193. Rogers E. T., Jr., Journ. Appl. Phys., **27**, 1066 (1956).
194. Rase D. E., Roy R., Journ. Am. Ceram. Soc., **38**, 102 (1955).
195. Roy R., The Pennsylvania State University, 1st and 4th Quarterly Reports, U. S. A. Signal Corps Contract DA-36-039-sc-5594 (1951—1952).
196. Rase D. E., Roy R., Journ. Phys. Chem., **61**, 744 (1957).
197. Remeika J. P., Journ. Am. Chem. Soc., **76**, 940 (1954).
198. Rushman D. F., Strivens M. A., Proc. Phys. Soc., **59**, 1011 (1947).
199. Roberts S., Journ. Am. Ceram. Soc., **33**, 63 (1950).
200. Roberts S., Phys. Rev., **71**, 890 (1947).
201. Sachse H., Ferroelektrika, Berlin, 1956.
202. Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE., **43**, 1738 (1955).
203. Schmitt H. J., Zs. angew. Phys., **9**, 107 (1957).
204. Shirane G., Takeda A., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 1 (1952).
205. Shirane G., Sato K., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 20 (1951).
206. Schmidt G., Naturwiss., **45**, 8 (1958).
207. Shirane G., Danner H., Pepinsky R., Phys. Rev., **105**, 856 (1957).
208. Sawaguchi E., Charters M. L., Phys. Rev., **117**, 465 (1960).
209. Stadler H. L., Journ. Appl. Phys., **29**, 1485 (1958).
210. Stadler H. L., Journ. Appl. Phys., **29**, 743 (1958).
211. Statton W. O., Journ. Chem. Phys., **19**, 33 (1951).
212. Шолохович М. Л., Беляев И. Н., Журн. общей химии, **24**, 218 (1954).
213. Шолохович М. Л., Беляев И. Н., Журн. общей химии, **24**, 1118 (1954).
214. Safrata S., Bednarova V., Benes J., Czech. Journ. Phys., **6**, 185 (1956).
215. Slater J. C., Phys. Rev., **78**, 748 (1950). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
216. Subbarao E. C., McQuarrie M. C., Buessem W. R., Journ. Appl. Phys., **28**, 1194 (1957).
217. Шувалов Л. А., Кристаллография, **2**, 119 (1957).
218. Sawaguchi E., Charters M. L., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 157 (1959).
219. Смоленский Г. А., Пасынков Р. Е., ЖЭТФ, **24**, 69 (1953).
220. Смоленский Г. А., ЖТФ, **27**, 1778 (1957).
221. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 233 (1957).
222. Шубников А. В., Желудев И. С., Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Исследование пьезоэлектрических текстур, Изд-во АН СССР, 1955.
223. Savage A., Miller R. C., Journ. Appl. Phys., **31**, 1546 (1960).
224. Шубников А. В., Пьезоэлектрические текстуры, Изд-во АН СССР, 1946.
225. Todd S. S., Lorenson R. E., Journ. Am. Chem. Soc., **74**, 2043 (1952).
226. Triebwasser S., IBM Journ. Res. Develop., **2**, 212 (1958).

227. Turlier P., Eyraud L., Eyraud C., Compt. rend., **243**, 659 (1956).
228. Takagi Y., Proc. Internat. Conference Theor. Phys. (Kyoto and Tokyo), September, 1953, p. 824.
229. Triebwasser S., Journ. Phys. Chem. Solids, **3**, 53 (1957).
230. Takagi Y., Sawaguchi E., Akioki T., Journ. Phys. Soc. Japan, **3**, 270 (1948).
231. Tennery V. J., Anderson F. R., Journ. Appl. Phys., **29**, 755 (1958).
232. Takagi Y., Sawaguchi E., Journ. Phys. Soc. Japan, **4**, 363 (1949).
233. Triebwasser S., Phys. Rev., **118**, 100 (1960).
234. Von Hippel A., Breckenridge R. G., Chesley F. G., Tisza L., Ind. Eng. Chem., **38**, 1097 (1946).
235. Van Santen J. H., Jonker G. H., Nature, **156**, 717 (1945).
236. Von Hippel A., Rev. Mod. Phys., **22**, 221 (1950). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
237. Volger J., Philips Res. Rep., **7**, 21 (1952).
238. Вайнштейн Э. Е., Старый И. Б., Бриль М. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **20**, 798 (1956).
239. Вайнштейн Э. Е., Васильев Ю. Н., ДАН СССР, **114**, 55 (1957).
240. Вайнштейн Э. Е., Бриль М. Н., Старый И. Б., ДАН СССР, **117**, 597 (1957).
241. Von Hippel A., Massachusetts Institute of Technology, Tech. Rep. 51 (1950).
242. Von Hippel A., Zs. Phys., **133**, 158 (1952).
243. Von Hippel A., Dielectric and Waves, New York, 1954.
244. Вул Б. М., Гольдман И. М., ДАН СССР, **46**, 154 (1945); **49**, 177 (1945); **51**, 21 (1946).
245. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **26**, 1479 (1955).
246. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **28**, 367 (1957).
247. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **27**, 413 (1956).
248. Wieder H. H., White D. J., NOL Corona, Tech. Memo No. 42-28, May (1959).
249. Wittels M. C., Sherill F. A., Journ. Appl. Phys., **28**, 606 (1957).
250. Wood E. A., Journ. Chem. Phys., **19**, 976 (1951).
251. White E. A. D., Acta Cryst., **8**, 845 (1955).
252. Жирнов В. А., ЖЭТФ, **35**, 1175 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

253. Андерсон П., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 290.
254. Беляев И. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1436 (1958).
255. Беляев И. Н., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 447.
256. Блохин М. А., Шуваев А. Т., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1453 (1958).
257. Бобович Я. С., Бурсиан Э. В., Оптика и спектроскопия, **11**, 131 (1961).
258. Богданов С. В., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1353 (1960).
259. Богданов С. В., Кристаллография, **7**, 755 (1962).
260. Богданов С. В., Вул Б. М., Разбаш Р. Я., ЖТФ, **26**, 958 (1956).

261. Богданов С. В., Вул Б. М., Разбаш Р. Я., Кристаллография, **6**, 72 (1961).
262. Бородин В. З., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1264 (1960).
263. Бржезина Б., Фоусек Я., Физика твердого тела, **4**, 1400 (1962).
264. Бриль М. Н., ДАН СССР, **131**, 535 (1960).
265. Булаевский Л. Н., Физика твердого тела, **5**, 3183 (1963).
266. Булаевский Л. Н., Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **45**, 772 (1963).
267. Бурсиан Э. В., Смирнов Н. П., Физика твердого тела, **4**, 1675 (1962); **6**, 1818 (1964).
268. Бурсиан Э. В., Смирнов Н. П., Кристаллография, 8, 799 (1963).
269. Вайнштейн Э. Е., Бриль М. Н., Копелев Ю. Ф., ДАН СССР, **126**, 744 (1959).
270. Вайнштейн Э. Е., Бриль М. Н., Старый И. Б., ДАН СССР, **122**, 201 (1958).
271. Велюханова Г. А., Позерн В. И., Пасынков Р. Е., Попов В. П., Физика твердого тела, **5**, 506 (1963).
272. Велюханова Г. А., Позерн В. И., Пасынков Р. Е., Эльгард А. М., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1362 (1960).
273. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. А., Кристаллография, **3**, 473 (1958).
274. Водопьянов Л. К., Сканави Г. И., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 253 (1960).
275. Вотинов М. П., Демиденко Н. И., Физика твердого тела, **4**, 3211 (1962).
276. Вул Б. М., Богданов С. В., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 281.
277. Гинзбург В. Л., Физика твердого тела, **2**, 2031 (1960).
278. Глики Н. В., Плетенева И. А., Тимофеева В. А., Кристаллография, **1**, 607 (1956).
279. Глики Н. В., Тимофеева В. А., Кристаллография, 4, 908 (1959).
280. Данилюк Ю. Л., Харитонов Е. В., Физика твердого тела, **6**, 322 (1964).
281. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, **2**, 639 (1957); **4**, 575 (1959).
282. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Иванова В. В., Кристаллография, 4, 855 (1959).
283. Желудев И. С., Филимонов А. А., Юрин В. А., Романюк Н. А., Кристаллография, **6**, 676 (1961).
284. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Кристаллография, **1**, 681 (1956).
285. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 264 (1957).
286. Жирнов В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1431 (1958).
287. Жуков О. К., Изв. высших учебных заведений, **2**, 66 (1964).
288. Зайцева В. И., Пасынков Р. Е., Позерн В. И., Эльгард А. М., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1357 (1960).
289. Иванчик И. И., Физика твердого тела, **3**, 3731 (1961).
290. Играс Э., Спивак Г. В., Желудев И. С., Кристаллография, 4, 121 (1959).
291. Ижак И. А., ЖЭТФ, **32**, 160 (1957).
292. Ижак И. А., ЖТФ, **27**, 953 (1957).
293. Ижак И. А., Шугуров О. А., ЖТФ, **28**, 518 (1958).
294. Исмаилзаде И. Г., ДАН СССР, **115**, 479 (1957).

295. Кабалкина С. С., Верещагин Л. Ф., Шуленин Б. М., ДАН СССР, **144**, 1019 (1962).
296. Казарновский Д. М., Сегнетокерамические конденсаторы, М., 1956.
297. Карчевский А. И., Физика твердого тела, **3**, 3092 (1961).
298. Клячкин В. И., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 359 (1957); **24**, 1176 (1960).
299. Клячкин В. И., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 297.
300. Клячкин В. И., Физика твердого тела, **1**, 1874 (1959); **3**, 373 (1961).
301. Коджеспиров Ф. Ф., Физика твердого тела, **3**, 781 (1961).
302. Козловский В. Х., ЖТФ, **23**, 296 (1953).
303. Козловский В. Х., ЖТФ, **26**, 963 (1956).
304. Козловский В. Х., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 352 (1957).
305. Козловский В. Х., Физика твердого тела, **2**, 1733 (1960).
306. Коломойцев Ф. И., Ижак И. А., Физика твердого тела, **1**, 1791 (1959).
307. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1187 (1960).
308. Крайник Н. Н., Физика твердого тела, **2**, 993 (1960).
309. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 643 (1964).
310. Крамаров О. П., Кристаллография, **4**, 109 (1959).
311. Крамаров О. П., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1251 (1960).
312. Крамаров О. П., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 451.
313. Ксендзов Я. М., Ротенберг Б. А., Физика твердого тела, **1**, 637 (1959).
314. Леонидова Г. Г., Паландов И. Н., Физика твердого тела, **4**, 2613 (1962).
315. Липаева Г. А., Сканави Г. И., Физика твердого тела, **2**, 506 (1960).
316. Лурье М. С., Игнатьева И. В., в сборнике «Физика твердого тела», вып. 1, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 190.
317. Любимов В. Н., Веневцев Ю. Н., Койранская Е. Ю., Кристаллография, **7**, 949 (1962).
318. Мерц В., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 286.
319. Миллер Р., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 329.
320. Мисарова А., Физика твердого тела, **2**, 1276 (1960).
321. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Физика твердого тела, **4**, 2980 (1962), **5**, 2339 (1963).
322. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Физика твердого тела, **6**, 182 (1964).
323. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 695 (1964).
324. Некрасов М. М., Поплавко Ю. М., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 714 (1964).
325. Пасынков Р. Е., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 340 (1957); **22**, 1422 (1958).
326. Пасынков Р. Е., Физика твердого тела, **3**, 1587 (1961).
327. Петров В. М., Физика твердого тела, **2**, 997 (1960).
328. Поландов И. Н., ДАН СССР, **150**, 779 (1963).
329. Поландов И. Н., Мылов В. А., Физика твердого тела, **6**, 499 (1964).
330. Поплавко Ю. С., Физика твердого тела, **6**, 58 (1964).
331. Ржанов А. В., ЖЭТФ, **19**, 502 (1949).

332. Ржанов А. В., Успехи физич. наук, **38**, 486 (1949).
333. Рой Н. А., Акуст. журнал, **1**, 352 (1955).
334. Ротенберг Б. А., Физика твердого тела, **1**, 1777 (1959).
335. Санников Д. Г., ЖЭТФ, **41**, 133 (1961).
336. Санников Д. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 703 (1964).
337. Серова И. Л., Случевский В. С., Стрелец П. Л., Производство керамических пьезоэлементов, М., 1959.
338. Смоленский Г. А., Козловский В. Х., ЖЭТФ, **26**, 684 (1954).
339. Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, **5**, 718 (1960).
340. Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Иванова В. В., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1191 (1960).
341. Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Иванова В. В., Кристаллография, **6**, 78 (1961).
342. Спивак Г. В., Играс Э., Желудев И. С., ДАН СССР, **122**, 54 (1958).
343. Спивак Г. В., Играс Э., Прямкова И. А., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, 123 (1959).
344. Стародубцев С. В., Азизов С. А., Доморад И. А., Пешиков Е. В., Хизниченко Л. П., в сборнике «Действие ядерных излучений на материалы», Изд-во АН СССР, 1962, стр. 347.
345. Стауэр Э. В., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1350 (1960).
346. Сыркин Л. Н., Кристаллография, **1**, 274 (1956).
347. Тимофеева В. А., Плетенева И. А., Кристаллография, **3**, 214 (1958).
348. Тошев С. Д., Кристаллография, 8, 114, 680 (1963).
349. Трифонов И. А., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1462 (1958).
350. Турик А. В., Физика твердого тела, **5**, 2402 (1963).
351. Федотов И. И., в сборнике «Применение ультраакустики к исследованию вещества», вып. 14, М., 1961, стр. 201.
352. Федотов И. И., Физика твердого тела, **6**, 593 (1964).
353. Фоусек Я., Бржезина Б., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 717 (1964).
354. Хозяинов В. Т., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 620 (1964).
355. Холоденко Л. П., Кристаллография, **1**, 393 (1956).
356. Холоденко Л. П., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 368 (1957).
357. Холоденко Л. П., Физика твердого тела, **3**, 3142 (1961).
358. Холоденко Л. П., Физика твердого тела, **5**, 897, 2090 (1963).
359. Хучуа Н. П., Лычкатая Л. Ф., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 708 (1964).
360. Шамро З. А., Физика твердого тела, **2**, 2085 (1960).
361. Шувалов Л. А., Качкачева М. М., Русаков Л. З., Желудев И. С., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1516 (1958).
362. Эльгард А. М., Физика твердого тела, **3**, 1331, 1485, 1515 (1961); **4**, 1312, 1320 (1962); **6**, 2502 (1964).
363. Яценко А. Ф., Учен. записки Ростовского-на-Дону гос. университета, т. 46, вып. 7, 1959, стр. 87.
364. Яценко А. Ф., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1456 (1958); **24**, 1308 (1960).
365. Яценко А. Ф., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 314.
366. Яценко А. Ф., Рабкин Л. М., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1314 (1960).
367. Allsopp H. L., Gibbs D. F., Phyl. Mag., **4**, 359 (1959).
368. Bhide V. G., Bapat N. J., Physica, **27**, 531 (1961).

369. Bhide V. G., Bapat N. J., Journ. Appl. Phys., **34**, 181 (1963).
370. Blank H., Amelinckx S., Appl. Phys. Lett., **2**, 140 (1963).
371. Bousquet C., Lambert M., Quittet A. M., Guimer A., Acta Cryst., **16**, 989 (1963).
372. Březina B., Fotčenkov A. A., Czech. Journ. Phys., **14**, 21 (1964).
373. Březina B., Fousek J., Glanc A., Czech. Journ. Phys., **11**, 595 (1961).
374. Březina B., Janovec V., Czech. Journ. Phys., **14**, 44 (1964).
375. Brown F., Bull. Am. Phys. Soc., 8, 62 (1963).
376. Brown F., Todt W. H., Journ. Appl. Phys., **35**, 1594 (1964).
377. Brown R. F., Canad. Journ. Phys., **39**, 741 (1961).
378. Brown R. F., McMahon G. W., Canad. Journ. Phys., **40**, 672 (1962).
379. Bullinger G., Zs. angew. Phys., **12**, 410 (1960).
380. Burfoot J. C., Proc. Phys. Soc., **75**, 312 (1960).
381. Burfoot J. C., Latham R. V., Brit. Journ. Appl. Phys., **14**, 933 (1963).
382. Časlavsky J., Polcarova M., Czech. Journ. Phys., **14**, 454 (1964).
383. Christensen A. N., Acta Cryst., **16**, Suppl., A136 (1963).
384. Ciarrapico J. O., Compt. rend., **254**, 1219 (1962).
385. Cochran W., Advances in Physics, **9**, 387 (1960); **10**, 401 (1961).
386. Cook W. R., Berlincourt D. A., Scholz F. J., Journ. Appl. Phys., **34**, 1392 (1963).
387. Coufova P., Arend H., Czech. Journ. Phys., **10**, 663 (1960).
388. Coufova P., Arend H., Czech. Journ. Phys., **12**, 308 (1962).
389. De Vries R. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 225 (1962).
390. De Vries R. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **47**, 134 (1964).
391. De Vries R. C., Sears G. W., Journ. Chem. Phys., **34**, 616 (1961).
392. Diamond H., Journ. Appl. Phys., **32**, 909 (1961).
393. Dvořak V., Czech. Journ. Phys., **9**, 710 (1959).
394. Dvořak V., Jonovec V., Czech. Journ. Phys., **12**, 461 (1962).
395. Dvořak V., Phys. Stat. Sol., **3**, 2235 (1963).
396. Evans H. T., Acta Cryst., **14**, 1019 (1961).
397. Fang P. H., Brower W. S., Journ. Appl. Phys., **34**, 1516 (1963).
398. Fatuzzo E., Journ. Appl. Phys., **33**, 2588 (1962).
399. Fatuzzo E., Merz W. Y., Journ. Appl. Phys., **32**, 1685 (1961).
400. Fontaine G., Phys. Stat. Sol., **5**, 203 (1964).
401. Fousek J., Březina B., Czech. Journ. Phys., **10**, 511 (1960).
402. Fousek J., Březina B., Czech. Journ. Phys., **11**, 261 (1961).
403. Gerson R., Journ. Acoust. Soc. Amer., **32**, 1297 (1960).
404. Glogar P., Janovec V., Czech. Journ. Phys., **13**, 261 (1963).
405. Glower D. D., Wallace D. C., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 679 (1963).
406. Hayakawa S., Ikushima H., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1198 (1962).
407. Herczog A., Journ. Am. Ceram. Soc., **47**, 107 (1964).
408. Heywang W., Schöfer R., Zs. angew. Phys., 8, 209 (1956).
409. Hilczer B., Bull. Acad. Polon. Sci., **10**, 353 (1962).
410. Hilczer B., Phys. Stat. Sol., **2**, 447 (1962).
411. Horn F. H., Journ. Appl. Phys., **33**, 1615 (1962).
412. Ikegami S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1203 (1963).
413. Ikegami S., Ueda I., Kisaka S., Mitsuishi A., Yoshinaga H., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 46 (1964).
414. Ikegami S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1210 (1962).

415. Janovec V., Březina B., Glanc A., Czech. Journ. Phys. **10**, 690 (1960).
416. Janovec V., Dvořak V., Czech. Journ. Phys., **13**, 905 (1963).
417. Jaskiewicz A., Acta Phys. Polon., **16**, 227 (1957).
418. Jaskiewicz A., Acta Phys. Polon., **16**, 169 (1957).
419. Jaskiewicz A., Acta Phys. Polon., **20**, 281 (1961).
420. Jaskiewicz A., Acta Phys. Polon., **22**, 489 (1962).
421. Jaskiewicz A., Acta Phys. Polon., **22**, Suppl., 165 (1962).
422. Jaskiewicz A., Konwent H., Bull. Acad. Polon. Sci., 8, 699 (1960).
423. Jaskiewicz A., Konwent H., Bull. Acad. Polon. Sci., **9**, 553 (1961).
424. Jaskiewicz A., Terpilowski J., Acta Phys. Polon., **23**, 407 (1963).
425. Johnson D. A., Mallory K. B., Miller R. H., Pantell R. H., Szente P. A., Proc. IEEE, **51**, 332 (1963).
426. Kawabe K., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1755 (1959).
427. Keller S. P., Pettite G. D., Journ. Chem. Phys., **31**, 1272 (1959).
428. Keyston J., Macpherson J., Guptill E., Rew. Sci. Instr., **30**, 246 (1959).
429. Kinase W., Ishibashi Y., Matuura K., Journ. Phys Soc. Japan, **19**, 264 (1964).
430. Kinase W., Suzuki K., Kazami A., Progr. Theor. Phys., **30**, 266 (1963).
431. Klimowski J., Pietrzak J., Acta Phys. Polon., **19**, 369 (1960).
432. Klimowsky J., Phys. Stat. Sol., **2**, 456 (1962).
433. Kobayashi J., Jamada N., Nakamura T., Phys. Rev. Lett., **11**, 410 (1963).
434. Koch W., Zs. Naturforsch., **13a**, 303 (1958).
435. Krueger A., Berlincourt D., Journ. Acoust. Soc. Amer., **33**, 1339 (1961).
436. Kurosawa T., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 1298 (1961).
437. Lefkowitz I., Proc. Phys. Soc., 80, 868 (1962).
438. Lefkowitz I., Nature, **198**, 657 (1963).
439. Lewis B., Proc. Phys. Soc., **73**, 17 (1959).
440. Link G. L., Journ. Appl. Phys., **32**, 2566 (1961).
441. Makishima S., Hasegawa K., Shionoya S., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 749 (1962).
442. Marks G. W., Monson L. A., Trans. Amer. IEE, **77**, 64 (1958).
443. Martin H. J., Die Ferroelektrika, Leipzig, 1964.
444. Megaw H. D., Acta Cryst., **15**, 972 (1962).
445. Miller R. C., Journ. Phys. Chem. Solids, **17**, 93 (1960).
446. Miller R. C., Kleinman D. A., Savage A., Phys. Rev. Lett., **11**, 146 (1963).
447. Miller R. C., Savage A., Journ. Appl. Phys., **32**, 714 (1961).
448. Misařova A., Janoušek V., Czech. Journ. Phys., **11**, 465 (1961).
449. Motegi H., Mitsui T., Journ. Phys. Chem. Solids, **25**, 253 (1964).
450. Müller E. K., Nicholson B. J., Turner G., Brit. Journ. Appl. Phys., **13**, 486 (1962).
451. Müller E. K., Nicholson B. J., Francombe M. H., Electrochem. Technol., **1**, 158 (1963).
452. Nakamura T., Ogihara H., Kobayshi J., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1716 (1963).
453. Niizeki N., Hasegawa M., Journ. Phys. Soc. Amer., **19**, 550 (1964).

454. Nielsen J. W., Linares R. C., Koonce S. E., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 12 (1962).
455. Odehnal M., Czech. Journ. Phys., **13**, 566 (1963).
456. Pajak Z., Acta Phys. Polon., **18**, 507 (1959).
457. Pajak Z., Stankowski J., Proc. Phys. Soc., **72**, 1144 (1958).
458. Perls T. A., Diesel T. J., Dobrov W. I., Journ. Appl. Phys., **29**, 1297 (1958).
459. Pfisterer H., Fuchs E., Liesk W., Naturwiss., **49**, 178 (1962).
460. Pietrzak J., Acta Phys. Polon., **20**, 855 (1961).
461. Plessner K. W., Proc. Phys. Soc., **B69**, 1261 (1956).
462. Pulvari C. F., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 355 (1959).
463. Rao K. V., Rose H. V., Proc. Nat. Inst. Sci. India, **A28**, 573 (1962).
464. Redin R. D., Marks G. W., Antoniak C. E., Journ. Appl. Phys., **34**, 600 (1963).
465. Richard M., Ann. der Phys., 8, 333 (1961).
466. Richard M., Eyraud L., Compt. rend., **225**, 2917 (1962).
467. Sakudo T., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1626 (1963).
468. Sakudo T., Unoki H., Maekawa S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 913 (1963).
469. Schenk M., Phys. Stat. Sol., 4, K25 (1964).
470. Schoijet M., Phys. Stat. Sol., 4, 639 (1964).
471. Seidensticker R. C., Hamilton D. R., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 385 (1960).
472. Shibata H., Toyoda H., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 404 (1962).
473. Sicard L., Eyraud L., Elston J., Compt. rend., **249**, 642 (1959).
474. Snitzer E., Mingins C., Journ. Chem. Phys., **29**, 1187 (1958).
475. Spitzer W. G., Miller R. C., Kleinman D. A., Howarth L. E., Phys. Rev., **126**, 1710 (1962).
476. Šroubek Z., Zdansky K., Czech. Journ. Phys., **13**, 309 (1963).
477. Šroubek Z., Zdansky K., Simanen E., Phys. Stat. Sol., **3**, K1 (1963).
478. Stadler H. L., Journ. Appl. Phys., **33**, 2141 (1962).
479. Stadler H. L., Journ. Appl. Phys., **33**, 3487 (1962).
480. Stadler H. L., Zachmanidis P. Y., Journ. Appl. Phys., **34**, 3255 (1963); **35** 2895 (1964).
481. Stanford A. L., Phys. Rev., **124**, 408 (1961).
482. Stern E., Lurio A., Phys. Rev., **123**, 117 (1961).
483. Suchan H. L., Balchan A. S., Drickamer H. G., Journ. Phys. Chem. Solids, **10**, 343 (1959).
484. Takahasi H., Nakamura T., Ishibashi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 853 (1960).
485. Takahasi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 1685 (1961).
486. Tanaka M., Kitamura N., Honjo G., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1197 (1962); **19**, 954 (1964).
487. Taylor G. W., Austral. Journ. Phys., **15**, 549 (1962).
488. Toyoda H., Itakura M., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 924 (1962).
489. Toyoda H., Shisata H., Japan. Journ. Appl. Phys., **2**, 556 (1963).
490. Toyoda H., Waku S., Niizeki N., Acta Cryst., **16**, A110 (1963).
491. Waku S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1068 (1962).
492. White D. J., Journ. Appl. Phys., **32**, 1169 (1961).
493. Wieder H. H., Parkerson C. R., Journ. Phys. Chem. Solids, **25**, 241 (1964).
494. Yoshida I., Nomura S., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 1550 (1958).

Глава V

ОКИСЛЫ ТИПА ПЕРОВСКИТА

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Титанат бария, подробно рассмотренный нами в предыдущей главе, относится к многочисленной группе соединений, называемой семейством перовскита. Свое название эта группа получила от минерала $CaTiO_3$ — перовскита. Общая формула соединений, относящихся к данной группе, имеет вид ABO_3, где A — одно-, двух- или трехвалентный металл, а B — соответственно пяти-, четырех- или трехвалентный элемент. Мы включаем в семейство перовскита не только соединения, обладающие идеальной кубической перовскитовой структурой, но и все те соединения, структура которых может быть получена из идеальной перовскитовой решетки путем небольших ее искажений или пропуска некоторых атомов. Из общей формулы ABO_3 видно, что соединения, объединяемые ею, представляют собой двойные окислы; однако надо заметить, что многие двойные фториды, например $KMgF_3$, $KZnF_3$ и др., также относятся к семейству перовскита. До настоящего времени среди двойных фторидов не обнаружено ни одного сегнетоэлектрика, и поэтому мы ограничимся рассмотрением лишь двойных окислов. Общее кристаллохимическое рассмотрение соединений типа перовскита можно найти в работах Нарай-Сабо [76, 77], Мегоу [56] и Рота [86].

Ввиду необычайной структурной чувствительности явления сегнетоэлектричества поиск новых сегнетоэлектриков после открытия сегнетоэлектрических свойств у $BaTiO_3$, естественно, проводился главным образом среди соединений перовскитового семейства. Это вскоре привело к открытию ряда новых сегнетоэлектриков: $PbTiO_3$, $KNbO_3$ и $KTaO_3$. Из табл. 5.1 видно, что точки Кюри этих соединений лежат в широком диапазоне температур, а структура фаз, существующих при комнатной температуре, характеризуется весьма различными искажениями исходной кубической перовскитовой решетки. В табл. 5.1 приведены данные и о ряде других соединений ABO_3 с интересными диэлектрическими свойствами, например об антисегнетоэлектриках $PbZrO_3$ и $NaNbO_3$ — единственных антисегнетоэлектрических кристаллах, которые будут подробно рассматриваться в этой книге. Имеется также несколько искаженных перовскитовых соедине-

Таблица 5.1

Характеристики соединений семейства перовскита

Звездочка перед значением параметров решетки означает, что имеется кратная ячейка. Ромбическое искажение описывается в моноклинных осях, крестиком (†) в последнем столбце отмечены те случаи, когда точка перехода в кубическую фазу является сегнетоэлектрической точкой Кюри.

Соединение	Структура при 20° С				Температура перехода в кубическую фазу, °С
	симметрия	параметры элементарной ячейки			
		$a=b$	c/a	γ	
$BaTiO_3$	Тетрагон.	3,992	1,010		120†
$SrTiO_3$	Кубич.	3,905	—		—220
$CaTiO_3$	Ромбич.	*3,827	0,999	90° 40′	1260
$PbTiO_3$	Тетрагон.	3,905	1,063		490†
$CdTiO_3$	Ромбич.	*3,791	1,004	91° 10′	—
$PbZrO_3$	»	*4,159	0,988	90°	230
$PbHfO_3$	»	*4,136	0,991	90°	215
$KNbO_3$	»	4,038	0,983	90° 15′	435†
$NaNbO_3$	»	*3,914	0,991	90° 41′	640
$AgNbO_3$	»	*3,944	0,993	90° 34′	550
$KTaO_3$	Кубич.	3,989	—		—260†
$NaTaO_3$	Ромбич.	*3,890	0,998	90° 29′	470
$AgTaO_3$	»	*3,931	0,992	90° 21′	485

ний, таких, как $CaTiO_3$ и $CaZrO_3$, где при некоторых температурах обнаруживаются фазовые переходы, но при этом нет значительных аномалий диэлектрической проницаемости. Эти последние соединения характеризуются относительно малым размером ионов A; искажения, возникающие в них ниже температуры перехода, в основном могут быть отнесены за счет стерических эффектов. Поэтому природа этих переходов и переходов, наблюдающихся у $BaTiO_3$, совершенно различна. Имеются предельные случаи, когда переход, по-видимому, вызван обеими причинами: стерическими эффектами и характерным для $BaTiO_3$ кооперативным эффектом. Хотя соединения, претерпевающие подобные переходы, и могут быть интересны с точки зрения общей теории диэлектриков, в данной книге мы не будем их рассматривать. Структурные характеристики различных двойных окислов типа перовскита читатель может найти в книге Мегоу [57].

При систематическом изучении и поиске сегнетоэлектриков с перовскитовой структурой необходимо рассмотреть два карди-

нальных вопроса. Первый из них — каким условиям должны удовлетворять ионы A и B, чтобы кристаллы соединения ABO_3 обладали перовскитовой структурой? Второй вопрос состоит в том, какие специфические факторы играют определяющую роль в возникновении сегнетоэлектрических свойств у кристаллов с перовскитовой решеткой.

Ответ на первый вопрос в известной мере может быть получен при рассмотрении ионных радиусов. В табл. 5.2 указаны ионные радиусы тех ионов A и B, которые могут образовывать перовскитовую структуру. Мы ограничимся рассмотрением соединений типа $A^{2+}B^{4+}O_3$ и $A^{+}B^{5+}O_3$. Как уже было отмечено выше, семейство перовскита содержит также большое число соединений с общей формулой $A^{3+}B^{3+}O_3$, однако в этой подгруппе к настоящему времени не обнаружено ни одного сегнетоэлектрика. Следует отметить также, что не все мыслимые комбинации ABO_3, полученные с помощью табл. 5.2, в действительности обладают

Таблица 5.2

Ионные радиусы некоторых ионов A и B в соединениях типа перовскита (ABO_3)

Использованы данные Аренса (см. [86]).

Ион A	Радиус, Å	Ион B	Радиус, Å
Na^+	0,94	V^{5+}	0,59
Ag^+	1,26	Nb^{5+}	0,69
K^+	1,33	Ta^{5+}	0,68
Rb^+	1,47		
Cs^+	1,67	Ti^{4+}	0,68
		Sm^{4+}	0,71
Cd^{2+}	0,97	Hf^{4+}	0,78
Ca^{2+}	0,99	Zr^{4+}	0,79
Sr^{2+}	1,12	Ce^{4+}	0,94
Pb^{2+}	1,20	Th^{4+}	1,02
Ba^{2+}	1,34		

структурой типа перовскита. Оказалось, что некоторые соединения, которые, как сообщил Нарай-Сабо [76], имеют перовскитовую структуру, не могли быть получены с такой структурой другими авторами. Так, Рот [86] указал, что $PbSnO_3$ и $PbCeO_3$ после обычной процедуры обжига не имеют перовскитовой структуры. Что же касается всех остальных соединений, которые кристаллизуются с решеткой типа перовскита, то, как видно из табл. 5.2, значения ионных радиусов и для ионов A и для ионов B

колеблются в весьма широких пределах. Вместе с тем даже данные табл. 5.1 показывают, что диэлектрические свойства этих соединений также весьма различны. Это обстоятельство, отчасти связанное со вторым из поставленных выше вопросов, подчеркивает необходимость уяснения роли, которую играют конкретные ионы в диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков типа $BaTiO_3$.

Геометрическая упаковка ионов в решетке является существенным фактором, определяющим ее структурный тип. Как мы уже отмечали (см. гл. IV, § 6), структура перовскита фактически представляет собой трехмерный каркас из октаэдров BO_6 (см. также фиг. 4.32), но ее можно также рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку ионов A и O, где ионы B заселяют октаэдры, образованные ионами кислорода. Упаковка структуры может быть охарактеризована «толеранц-фактором» t, который определяется из соотношения

$$R_A + R_O = t\sqrt{2}\,(R_B + R_O), \qquad (5.1)$$

где R_A, R_B и R_O — соответственно ионные радиусы ионов A, B и O. Когда фактор t в точности равен единице, упаковка «идеальная». Если t больше единицы, то расстояние B — O оказывается несколько большим, чем сумма ионных радиусов B и O, поэтому ион B может «перемещаться» внутри своего октаэдра. Как видно из табл. 5.3, этот случай как раз и имеет место для $BaTiO_3$, так как, используя гольдшмидтовские значения ионных радиусов, мы получаем для t величину 1,02. На первых стадиях исследования казалось, что именно такое перемещение ионов Ti может быть основной причиной сегнетоэлектрических свойств $BaTiO_3$. В пользу этого предположения свидетельствовало то, что при частичном замещении Ba на Sr температура Кюри и температура остальных фазовых переходов понижаются по мере увеличения содержания Sr. Размер иона Sr меньше, чем иона Ba, и поэтому атомы Ti уже менее свободно могут перемещаться в кислородном октаэдре. К такому же результату приводит замещение титана в $BaTiO_3$ цирконием или оловом. Ионы Zr и Sn больше, чем ион Ti, и поэтому такое замещение уменьшает эффективный объем, в пределах которого перемещается ион B: температура Кюри опять-таки снижается при увеличении концентрации Zr или Sn.

Вскоре, однако, стало ясным, что одним лишь влиянием упаковки нельзя объяснить результаты, полученные для твердых растворов системы $(Ba,Pb)TiO_3$. Ион Pb, так же как ион Sr, меньше иона Ba, однако оказалось, что при увеличении содержания Pb температура Кюри возрастает[1]). После этого стало

[1]) О влиянии различных факторов на температуру Кюри сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита см. [185].— *Прим. ред.*

Таблица 5.3

Значения фактора t для различных перовскитоподобных соединений типа $A^{2+}B^{4+}O_3$

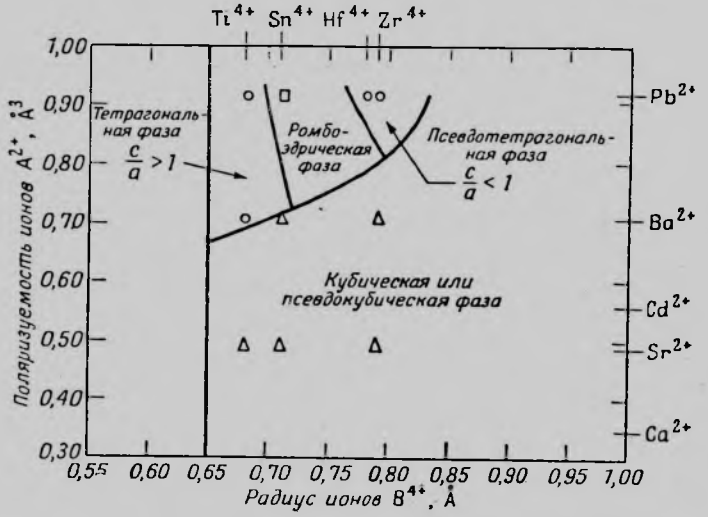
R_A и R_B — гольдшмидтовские радиусы ионов A и B в ангстремах, фактор t рассчитывался при введении поправки в R_A на координационное число $K=12$. Скобки означают, что для данного вещества перовскитовая структура не обнаружена; $R_O=1{,}32$Å. (По Мегоу [56].)

Ион B			Ti^{4+}	Sn^{4+}	Zr^{4+}	Th^{4+}
	R_B ($K=6$)		0,64	0,74	0,77	1,10
Ион A	R_A ($K=6$)	R_A ($K=12$)	t			
Ca^{2+}	1,06	1,16	0,89	0,85	0,84	(0,72)
Sr^{2+}	1,27	1,37	0,97	0,92	0,91	(0,78)
Ba^{2+}	1,43	1,52	1,02	0,97	0,96	0,83
Pb^{2+}	1,32	1,40	0,98	(0,92)	0,93	(0,79)
Cd^{2+}	1,03	1,11	0,88	(0,83)	(0,82)	(0,71)

очевидным, что роль разных ионов в структуре сегнетоэлектриков не может определяться только их размерами. Следовательно, и классификация соединений типа ABO_3 не может быть последовательно проведена при учете одних только ионных радиусов [165]. Необходимо принимать во внимание и другие факторы, прежде всего поляризуемость и характер химической связи. Более последовательная классификация соединений $A^{2+}B^{4+}O_3$ была дана Ротом [86][1]), который учитывал значения поляризуемости ионов A^{2+} и радиусов ионов B^{4+} (фиг. 5.1). Значения поляризуемости ионов A^{2+} были ранее найдены Робертсом [87], который в основном применял тот же способ, что и все исследователи, рассчитывающие ионные радиусы разных элементов. Робертс вычислял *полную* поляризуемость (т. е. ионную плюс электронную) каждой системы ионов так, чтобы сумма поляризуемостей всех ионов данного соединения во всех случаях

[1]) О кристаллохимической классификации перовскитовых сегнето- и антисегнетоэлектриков см. также [182, 229, 183, 185, 196, 188, 210].— *Прим. ред.*

соответствовала наблюдаемым значениям поляризуемости соединения. Аналогичный подход применили Тессман и др. [157] для расчета электронной поляризуемости. Робертсу удалось показать, что каждая система ионов обладает почти одинаковой величиной



Фиг. 5.1. Классификация соединений $A^{2+}B^{4+}O_3$ типа перовскита (по Роту [86]).

полной поляризуемости в различных кристаллах типа перовскита. Гренихер и Жаки [23] попытались применить метод Робертса для описания диэлектрических свойств твердых растворов. Однако оказалось, что таким способом нельзя получить количественного согласия с экспериментом.

Мегоу [60, 61] применила совершенно иной подход для выяснения роли ковалентных связей в двойных окислах этого типа. Поскольку характер связи и углы между связями зависят от природы рассматриваемого иона, то не удивительно, что два разных иона с одинаковой поляризуемостью могут образовывать соединения с совершенно различными диэлектрическими характеристиками. Аналогичную идею высказал Орджл [83] в ходе более широкого кристаллохимического анализа окислов, содержащих ионы переходных металлов. Однако такие общие утверждения не позволяют еще в настоящее время проводить количественные оценки тех или иных сегнетоэлектрических свойств кристаллов, хотя существенная роль ковалентных связей в их возникновении всем достаточно ясна.

Следует также отметить, что независимо от принятой конкретной модели весьма важную роль в возникновении сегнетоэлектрической активности в рассматриваемом типе соединений играет решетка октаэдров BO_6. Впервые на это указали Маттиас [58] и независимо от него Смоленский и Кожевникова [99]. Маттиас нашел следующее эмпирическое правило, которому подчиняются сегнетоэлектрики соединений типа перовскита: ион B должен иметь электронную конфигурацию инертного газа[1]). Это справедливо, в частности, для таких ионов, как Ti, Zr, Nb и Ta. Найденное правило оказалось весьма полезным при поиске новых сегнетоэлектриков; благодаря ему был найден целый ряд перовскитовых сегнетоэлектриков. Кроме того, наличие каркаса из октаэдров BO_6, по-видимому, весьма существенно для сегнетоэлектрической активности и других окислов неперовскитового типа, например $Cd_2Nb_2O_7$ и $PbNb_2O_6$ (см. гл. VI). Общие вопросы возникновения спонтанной поляризации в окислах типа перовскита рассматривались рядом советских исследователей. Обзор этих работ дан Смоленским [131].

В настоящей главе мы рассмотрим свойства наиболее типичных перовскитовых сегнетоэлектриков, а именно $KNbO_3$ и $PbTiO_3$, а также родственные им двухкомпонентные твердые растворы. Число публикаций, относящихся к твердым растворам, весьма велико; это объясняется важными техническими применениями многих сегнетоэлектриков такого типа. Дать классификацию различных систем твердых растворов практически невозможно; мы располагаем их в нижеследующих параграфах таким образом, что каждая бинарная система рассматривается в параграфе, посвященном тому из компонентов, который имеет точку Кюри при более высокой температуре. Например, твердые растворы $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ рассматриваются в параграфе, посвященном $PbTiO_3$. Исключение, однако, составляют растворы $(K,Na)NbO_3$, рассматриваемые в параграфе, посвященном $NaNbO_3$. Выбор того или иного расположения материала — это, конечно, вопрос удобства, и мы исходили из того, что изучение систем твердых растворов обычно начинается с высокотемпературной стороны, за исключением системы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$. Что касается антисегнетоэлектриков, то мы рассмотрим подробно $PbZrO_3$ и $NaNbO_3$ и некоторые их твердые растворы с соответствующими сегнетоэлектриками. Материал, излагаемый в настоящей главе, частично перекрывается с другими работами (см. [59, 100, 101]), где изложение ведется с несколько иной точки зрения[2]).

[1]) См. также [273, 229].— *Прим. ред.*

[2]) Обзор работ, посвященных кислородно-октаэдрическим сегнетоэлектрикам и их твердым растворам, за последние годы см. в книге Мартина [331].— *Прим. ред.*

В отношении выбора кристаллографических осей для различных фаз перовскитоподобных соединений полезно повторить (см. гл. IV, § 3), что в ромбической псевдокубической ячейке ось a_r принято направлять вдоль полярной оси, а ось c_r — вдоль ребра исходной кубической ячейки.

Из этого следует

$$a_r \gg b_r \approx a_c\sqrt{2}, \qquad c_r \approx na_c,$$

где n — целое число. Когда описание ромбической фазы проводится в моноклинных осях, то ромбическая ось c_r направляется вдоль моноклинной особенной оси c_m и $a_m = b_m \approx a_c$. Индексы r и m мы будем часто опускать, если это не может вызвать недоразумений.

§ 2. НИОБАТ КАЛИЯ, ТАНТАЛАТ КАЛИЯ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

НИОБАТ КАЛИЯ

Сегнетоэлектрический эффект в кристаллах $KNbO_3$ был открыт Маттиасом [63] в 1949 г., после чего это соединение подвергалось подробным диэлектрическим, оптическим и рентгеновским исследованиям [63, 102, 103, 154, 165][1]. Точка Кюри кристаллов $KNbO_3$ находится вблизи 435° С; в процессе охлаждения эти кристаллы обнаруживают ту же последовательность фазовых переходов, что и $BaTiO_3$. Полярная фаза ниже 435° С обладает тетрагональной симметрией, при 225° С симметрия становится ромбической и, наконец, при —10° С — ромбоэдрической [102]. Все эти фазовые переходы являются переходами первого рода и обнаруживают заметный температурный гистерезис (фиг. 5.2).

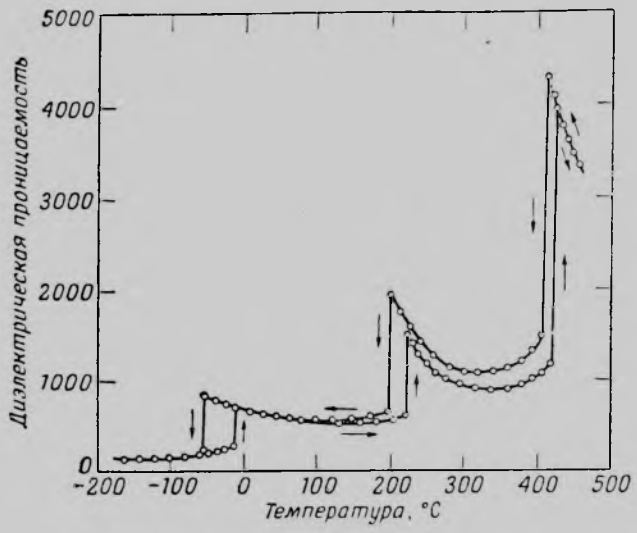
Вначале для выращивания монокристаллов $KNbO_3$ использовалась двухкомпонентная система Nb_2O_5 — K_2CO_3 с избытком K_2CO_3 в качестве растворителя [165]. Однако получаемые таким способом кристаллы обычно имели весьма малые размеры и, кроме того, обладали довольно значительной электропроводностью, что объясняется некоторым химическим восстановлением, имевшим место в процессе роста кристаллов. Миллер [64] вырастил крупные без трещин кристаллы $KNbO_3$ размером до 2,5 *см* путем вытягивания затравки из расплавленной смеси 1,2 *моль* K_2CO_3 и 1,0 *моль* Nb_2O_5 [2]. Методика выращивания больших монокристаллических пластинок $KNbO_3$ к настоящему времени еще не разработана.

---

[1] См. также [324].— *Прим. ред.*

[2] См. также [240, 241].— *Прим. ред.*

В большинстве исследований $KNbO_3$ использовался в виде поликристаллических образцов. В противоположность $BaTiO_3$ приготовление хорошо спеченных керамических образцов $KNbO_3$ оказалось достаточно трудным прежде всего из-за довольно низкой температуры плавления $KNbO_3$ (1050° С). Фазовая диаграмма

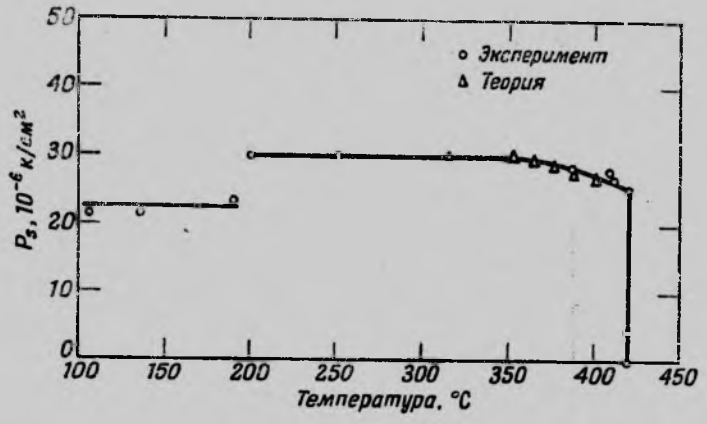


Фиг. 5.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $KNbO_3$ (по Ширане и др. [103]).

системы K_2CO_3 — Nb_2O_5, знать которую весьма полезно при получении поли- и монокристаллов $KNbO_3$, была изучена Райсменом и Хольцбергом [88, 89].

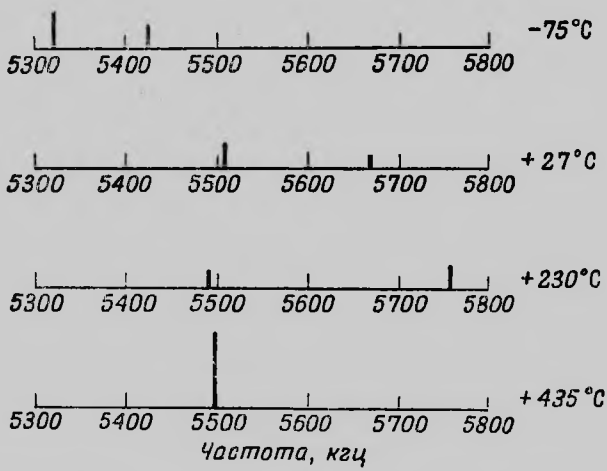
Температурная зависимость диэлектрической проницаемости полидоменного кристалла $KNbO_3$ представлена на фиг. 5.2. Эта кривая очень похожа на приведенную на фиг. 4.3 верхнюю из кривых, полученную Мерцем для $BaTiO_3$; отсюда следует, что в тетрагональной фазе кристалл состоит главным образом из *a*-доменов. Трибвассер [154] определил температурную зависимость спонтанной поляризации $KNbO_3$ (фиг. 5.3). Величина P_s при температуре Кюри оказалась равной $26 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. На фиг. 5.3 приведены и теоретические значения, рассчитанные путем вычисления свободной энергии из данных, полученных выше температуры Кюри и непосредственно при температуре Кюри.

Вуд [165], а затем Ширане и др. [103] изучали температурную зависимость параметров ячейки кристаллов $KNbO_3$. Общий вид этих кривых опять-таки весьма схож с аналогичными кривы-



Ф и г. 5.3. Температурная зависимость спонтанной поляризации $KNbO_3$ (по Трибвассеру [154]).

Теоретические значения рассчитывались из выражения для свободной энергии с использованием значений коэффициентов, определенных выше точки Кюри.



Ф и г. 5.4. Ядерный квадрупольный резонанс Nb^{93} в кристаллах $KNbO_3$ при различных температурах (по Коттсу и Найту [7]).

Магнитные спектры отражают влияние изменения кристаллической структуры на квадрупольное расщепление.

ми для $BaTiO_3$, однако спонтанная деформация у $KNbO_3$ во всех трех фазах больше, чем у $BaTiO_3$. Это не удивительно, так как точка Кюри у $KNbO_3$ лежит при более высокой температуре, чем у $BaTiO_3$, а более высокая температура Кюри в общем случае свидетельствует о более сильном взаимодействии. Так, например, максимальное значение тетрагональности c/a в случае $KNbO_3$ равно 1,017, в то время как для $BaTiO_3$ эта величина не превосходит 1,010. Соответственно и энергии перехода при всех фазовых переходах у $KNbO_3$ значительно больше, чем у $BaTiO_3$ [103, 155].

Стоит отметить, что $KNbO_3$ — это *единственный* сегнетоэлектрический кристалл, который имеет ту же самую симметрию фаз и ту же самую последовательность фазовых переходов, что и $BaTiO_3$. В табл. 5.4 приведены соответствующие данные, относящиеся к обоим кристаллам. Невольно возникает желание попытаться объяснить такое сходство между двумя соединениями на основе сравнения размеров и поляризуемостей входящих в их состав атомов. Однако, к сожалению, такое простое сопоставление провести не удается. Разумеется, феноменологически свойства $KNbO_3$ могут быть описаны выражениями (1.1) и (4.13) для свободной энергии, т. е. точно так же, как и в случае $BaTiO_3$, если приписать коэффициентам в этом выражении соответствующие

Таблица 5.4

Сравнение $KNbO_3$ и $BaTiO_3$

Большинство данных, относящихся к $KNbO_3$, взято из работы Трибвассера [154], за исключением значений энергий перехода [103]. Трибвассер [29, 155] приводит меньшее значение (110—135 *кал/моль*), чем указанное в таблице значение энергии перехода $KNbO_3$ в точке Кюри.

	$KNbO_3$	$BaTiO_3$
Температуры переходов, °C	435, 225, —10	120, 5, —90
Энергии переходов, *кал/моль*	190, 85, 32	49, 21, 11
Максимальное тетрагональное искажение c/a	1,017	1,010
Спонтанная поляризация в точке Кюри, 10^{-6} *к/см*^{2}	26	18
Константа Кюри (°K), определяемая из формулы $\varepsilon = C/(T-T_0)$	$2{,}4\cdot10^5$	$1{,}7\cdot10^5$
Разность $T_c - T_0$, °C	58	11
Коэффициенты ξ_{11}^X и ζ_{111}^X (*эл. стат. ед.*) в разложении свободной энергии: $A = {}^1/_2\chi^X P^2 + {}^1/_4\xi_{11}^X P^4 + {}^1/_6\zeta_{111}^X P^6$	$\xi_{11}^X = -10\cdot10^{-13}$; $\zeta_{111}^X = 54\cdot10^{-23}$	$-20\cdot10^{-13}$; $25\cdot10^{-23}$

значения. Для $KNbO_3$ Трибвассер [154] определил значения коэффициентов, которые также приведены в табл. 5.4.

Коттс и Найт [7] исследовали ядерный квадрупольный резонанс Nb^{93} для всех четырех фаз $KNbO_3$. В результате этих экспериментов получены данные о градиенте электрического поля и асимметрии градиента поля в местах расположения ядер Nb. Однако количественная интерпретация этих данных через параметры поля в кристалле весьма затруднительна. Вместе с тем чисто качественно симметрия резонансных линий может быть использована как весьма чувствительный признак различных фазовых переходов (фиг. 5.4) [1]).

ТАНТАЛАТ КАЛИЯ

Сегнетоэлектрические свойства $KTaO_3$ были открыты Маттиасом [63]. Фаза, существующая при комнатной температуре, имеет кубическую симметрию, а параметры решетки почти идентичны параметрам центросимметричной фазы $KNbO_3$, существующей при температурах выше 435° С. Несмотря на это сходство, температура Кюри $KTaO_3$ равна 13° К, т. е. в этом случае наблюдается одна из двух самых низких температур сегнетоэлектрических переходов, известных в настоящее время (другое такое вещество — литийталлийтартрат моногидрат — будет рассмотрено в гл. IX).

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $KTaO_3$ измерена вплоть до 1,3° К [26]. Полученные данные показывают, что диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри — Вейсса лишь до 52° К; ниже этой температуры ε хотя и возрастает, но уже значительно медленнее, чем требует закон Кюри — Вейсса. В точке Кюри имеется слабо выраженный максимум диэлектрической проницаемости; при дальнейшем понижении температуры кривая плавно спадает [2]). Пока еще нет данных о симметрии полярной фазы. Отклонение от закона Кюри — Вейсса при низких температурах характерно для сегнетоэлектриков с очень низкими температурами Кюри. Баррет [1] показал, что при низких температурах важную роль играют квантовые эффекты и что этими эффектами можно объяснить наблюдаемые на опыте отклонения от закона Кюри — Вейсса.

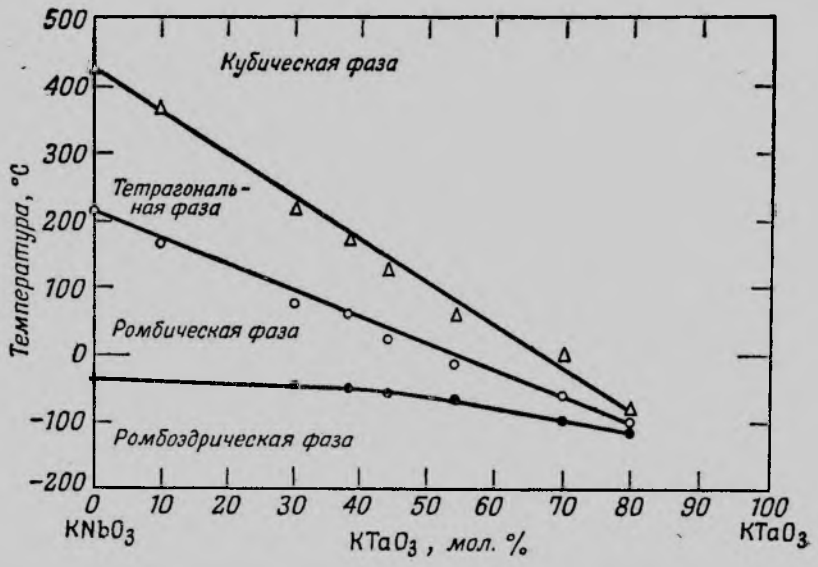
---

[1]) Хьюит [30] недавно исследовал температурную зависимость градиента электрического поля в месте расположения Nb^{93}.

[2]) О влиянии электрического поля на спектр ЭПР $KTaO_3$ сообщается в работе [368]; дисперсия диэлектрической проницаемости в далекой инфракрасной области изучена Миллером и Спитцером [333]; о квадратичном электрооптическом эффекте и нелинейных диэлектрических свойствах вблизи точки Кюри см. [302, 303].— *Прим. ред.*

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА КАЛИЯ

Первые выполненные Райсменом и др. [90, 91] исследования системы твердых растворов $K(Nb,Ta)O_3$ проводились рентгенографически и методом дифференциального термического анализа. Позднее Трибвассер [156] подробно изучал эту систему, причем особое внимание он уделял диэлектрическим свойствам.



Ф и г. 5 5. Фазовая диаграмма системы $KNbO_3$ — $KTaO_3$ (по Трибвассеру [156]).

Его измерения были выполнены на монокристаллах твердых растворов различных составов. Оказалось, что температура Кюри изменяется с концентрацией компонентов почти линейно во всем интервале составов (фиг. 5.5). При исследовании диэлектрических свойств обнаружилось интересное явление: сегнетоэлектрический переход, представляющий собой в чистом $KNbO_3$ переход первого рода, становится переходом второго рода, когда содержание Та превышает 55%[1]).

При анализе результатов своих диэлектрических измерений Трибвассер исходил из теории Слейтера для $BaTiO_3$ (см. гл. IV,

[1]) Недавно обнаружено [303], что $KTa_{0,65}Nb_{0,35}O_3$ обладает при комнатных температурах чрезвычайно большим квадратичным электрооптическим эффектом.— *Прим. ред.*

§ 11). Оказалось, что зависимость лоренцевой поправки от объема элементарной ячейки (который изменяется очень мало в этой системе твердых растворов) играет основную роль при возникновении сегнетоэлектричества. Как известно, объем элементарной ячейки может играть очень важную роль при возникновении спонтанной поляризации (см. гл. I, § 2). Однако не ясно, можно ли непосредственно применять к твердым растворам теорию Слейтера без дальнейшего уточнения. Несомненно, что пока эта теория наилучшим образом объясняет сегнетоэлектрические эффекты в $BaTiO_3$; основное принятое в ней допущение (учет ионной поляризуемости только ионов Ti) оказывается достаточным для вполне удовлетворительного объяснения диэлектрических свойств $BaTiO_3$. Сомнительно, однако, чтобы на основе того же самого допущения можно было количественно объяснить *различие* в поведении двух соединений, в нашем случае $KNbO_3$ и $KTaO_3$.

§ 3. НИОБАТ НАТРИЯ, ТАНТАЛАТ НАТРИЯ И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

НИОБАТ НАТРИЯ

Диэлектрические свойства и структурные изменения в кристаллах $NaNbO_3$ оказываются весьма сложными в противоположность вполне четкой и определенной картине, имеющей место у $KNbO_3$. Маттиас и Ремейка [62] в 1951 г. сообщили, что $NaNbO_3$ является сегнетоэлектриком, но вскоре Вусден [158], исследуя структуру этого соединения при комнатной температуре, показал, что она неполярная; это, разумеется, несовместимо с наличием сегнетоэлектрической активности. Указанное противоречие было впоследствии выяснено Кроссом и Никольсоном [8] в ходе тщательного изучения диэлектрических свойств $NaNbO_3$. Оказалось, что фаза, существующая при комнатных температурах, неполярна в отсутствие внешнего электрического поля, но, приложив сильное поле, можно индуцировать сегнетоэлектрическое состояние. Другими словами, при комнатной температуре $NaNbO_3$ представляет собой истинный антисегнетоэлектрик.

В табл. 5.5 приведены данные о последовательности переходов, имеющих место при понижении температуры. Выше 640° С симметрия кубическая (α-фаза типа перовскита); ниже этой температуры симметрия становится тетрагональной или псевдотетрагональной с отношением осей $c/a = 1{,}0015$ (β-фаза). При 562° С имеет место новый переход; ниже этой температуры симметрия может быть только псевдотетрагональной [отношение осей $c/a = 1{,}0023$; истинная симметрия этой (фазы γ-фазы) — ромбическая].

Таблица 5.5

Последовательность фазовых переходов в $NaNbO_3$ при понижении температуры

Фаза	α	β	γ	δ	ε
Температура, °С	640	562	354		—200
Симметрия	Кубическая	Тетрагональная $c/a=1{,}0015$	Псевдотетрагональная $c/a=1{,}0023$	Ромбическая	Моноклинная
Свойства	Неполярная фаза	Неполярная фаза	Неполярная фаза	Антисегнетоэлектрическая фаза	Сегнетоэлектрическая фаза

Третий переход происходит при 354° С, симметрия остается ромбической, и эта фаза (δ-фаза) является антисегнетоэлектрической. Наконец, при —200° С четвертый переход переводит кристалл в полярную сегнетоэлектрическую ε-фазу, которая обладает моноклинной симметрией.

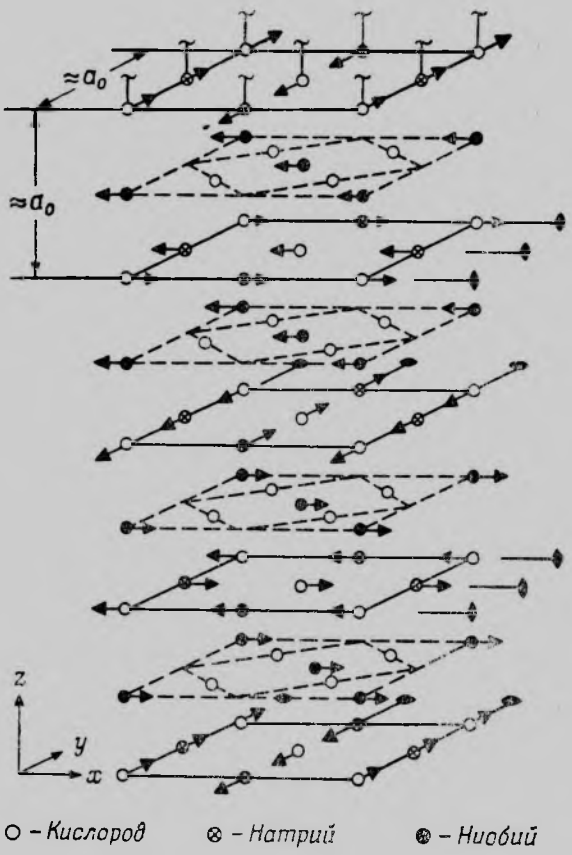
Структура кристаллов $NaNbO_3$ весьма детально исследовалась при комнатной температуре [159, 165]. Пространственная группа этой фазы $P222_1$; в элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц; параметры ячейки следующие:

$$a=5{,}568\ \text{Å}; \qquad b=5{,}505\ \text{Å}; \qquad c=15{,}518\ \text{Å}.$$

Оси a и b лежат вдоль направлений ⟨110⟩ исходной кубической фазы, поэтому a и b приблизительно равны $a_c\sqrt{2}$, где a_c — постоянная кубической решетки ячейки. Параметр c примерно в 4 раза больше, чем a_c. Результаты Вусдена [158] показывают, что атомы Nb антипараллельно смещены (на 0,11 Å) вдоль оси a (фиг. 5.6). Мегоу и Уэллс [65] недавно вновь исследовали эту структуру, причем основные детали, которые получил Вусден, были подтверждены, хотя правильность определения пространственной группы была взята под сомнение.

Фазовые переходы в $NaNbO_3$ изучались целым рядом исследователей, применявшими диэлектрические, оптические и рентгеновские методы. На первых стадиях исследования возникла известная путаница в отношении симметрии различных фаз [165]. Позже ситуация частично прояснилась благодаря серии тщательных рентгеновских и оптических исследований [8, 17, 103] и подробному изучению фазовой диаграммы, выполненному

Райсменом и др. [92], а также Шефером и Роем [112]. Температуры трех переходов (354, 562 и 640° С), приведенные в табл. 5.5, были получены Райсменом и др. [92], которые исправили погрешности

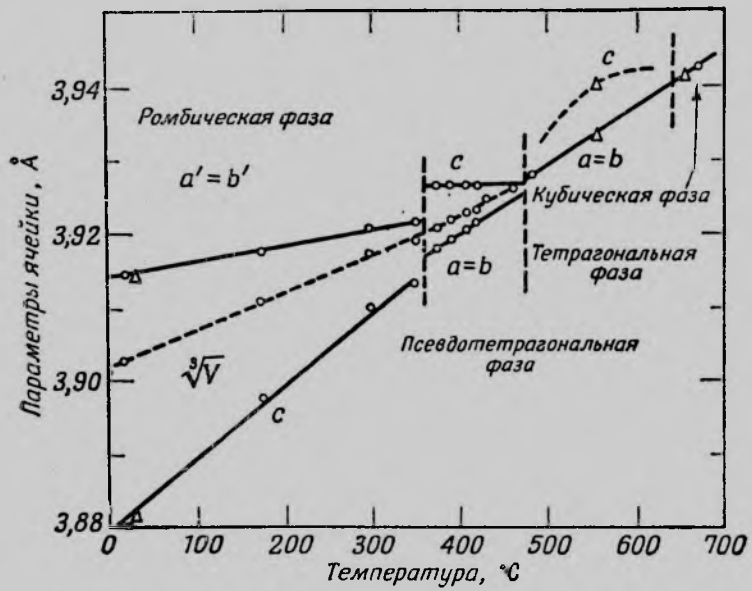


Ф и г. 5.6. Схематическое изображение структуры $NaNbO_3$ (по Вусдену [158]).

Стрелки указывают направления смещения атомов из положений в центрах симметрии; a_0 соответствует параметру псевдокубической ячейки.

прежних публикаций, где указывается, что температура перехода между β- и γ-фазой равна 480° С. Райсмен обнаружил, что температура этого перехода очень чувствительна к напряжениям в образце и что лишь после повторного отжига воспроизводимо наблюдается резкий переход при 562° С.

Структура β- и γ-фазы пока не определена; в обоих случаях симметрия, по-видимому, псевдотетрагональная, а истинная симметрия ромбическая (см. фиг. 5.11, *б*). Температурная зависимость параметров ячейки для температур выше комнатной представлена на фиг. 5.7, ниже комнатной — на фиг. 5.8[1]).

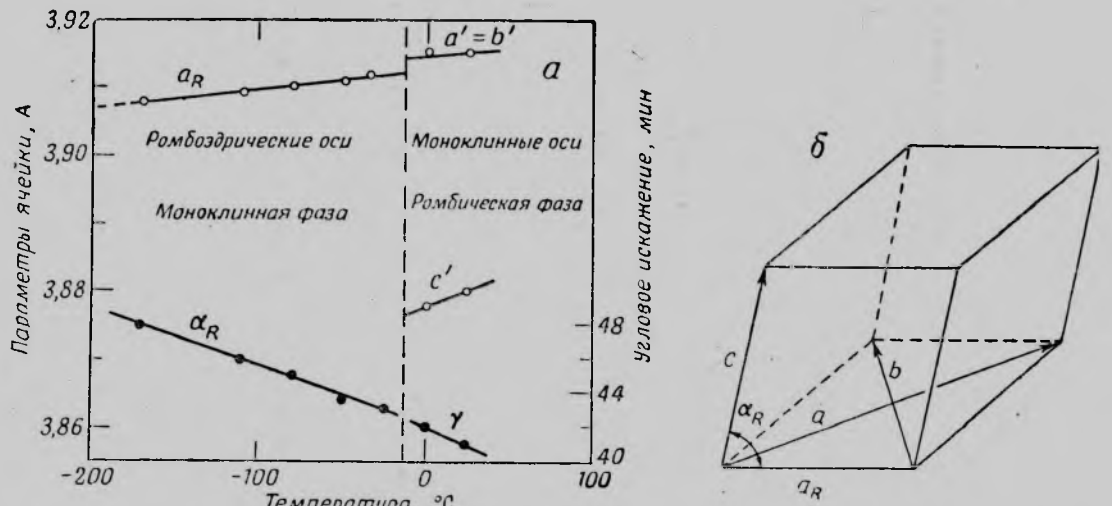


Ф и г. 5.7. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $NaNbO_3$.
Кружки — данные Ширане и др. [103], треугольники— данные Френкомба [17].

Исследование структуры ε-фазы было выполнено Джонсом и др. [36] (см. также [110]), получившими вайсенбергограммы монокристаллов этой фазы. Переход между δ- и ε-фазами при —200° С (в процессе охлаждения) обнаруживает заметный температурный гистерезис [8, 63]: обратный переход имеет место при значительно более высокой температуре, а именно —10° С. Симметрия ε-фазы моноклинная, параметры ячейки (при —160° С в процессе нагревания) следующие:

$$a = 5{,}564\ \text{Å}; \qquad b = 5{,}548\ \text{Å}; \qquad c = 2 \cdot 3{,}906\ \text{Å}; \qquad \beta = 91°09',$$

[1]) Рентгенографические исследования последних лет, выполненные на поликристаллах [186, 237, 201] и монокристаллах [328], свидетельствуют о наличии у $NaNbO_3$ в этой области температур еще ряда фаз. Однако результаты этих работ не во всем согласуются друг с другом.— *Прим. ред.*



Ф и г. 5.8. Низкотемпературный фазовый переход в кристаллах $NaNbO_3$ (по Джонсу и др. [36]; см. также [110]).

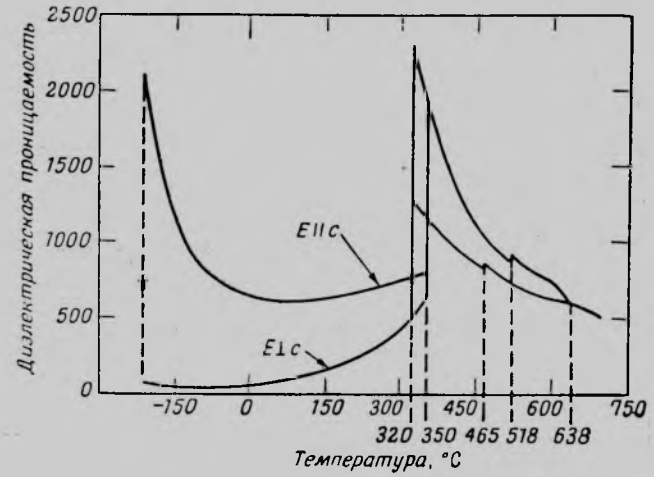
а — температурная зависимость параметров элементарной ячейки. (Для облегчения сравнения ромбическая фаза, существующая при комнатной температуре, описана в моноклинной установке $a' = b'$, c' и γ, а низкотемпературная моноклинная фаза — в ромбоэдрической установке a_R и α_R.) *б* — связь между ромбическими и ромбоэдрическими параметрами.

где b — особенная моноклинная ось. Параметр c равен удвоенному параметру псевдокубической решетки, однако если не принимать этого во внимание, то можно заметить, что элементарная ячейка имеет ромбоэдрическую геометрию (см. фиг. 5.8, *б*). Параметры этой псевдоромбоэдрической ячейки:

$$a_R = 3{,}906\ \text{Å}; \qquad \alpha_R = 89°11',$$

т. е. в этом случае опять имеет место удлинение в направлении пространственной диагонали, как и в низкотемпературных фазах $BaTiO_3$ и $KNbO_3$.

Наиболее полное исследование диэлектрических свойств всех фаз $NaNbO_3$ осуществили Кросс и Никольсон [8]; полученные

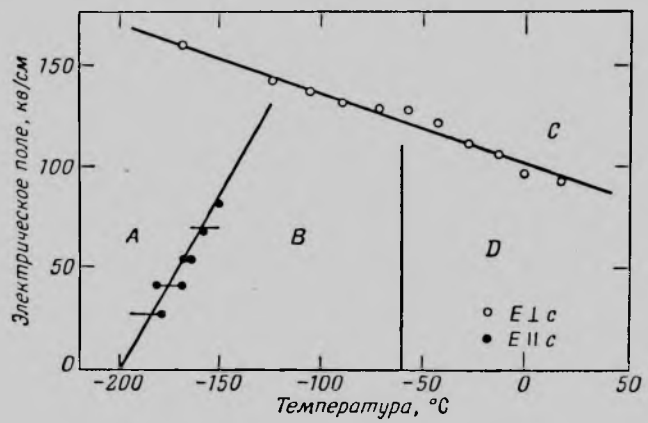


Фиг. 5.9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $NaNbO_3$ (по Кроссу и Никольсону [8]). Оси обозначены так же, как на фиг. 5.7. Штриховая линия в левой части графика указывает на фазовый переход при низких температурах. Температуры переходов несколько отличаются от значений, приведенных в табл. 5.5.

данные приведены на фиг. 5.9. Измерения проводились на монокристаллах, выращенных из раствора системы Na_2CO_3 — N_2O_5 в расплаве NaF. Оказалось, что только переход при 354° С связан с сильной аномалией диэлектрической проницаемости, в то время как два других перехода (при 562 и 640° С) сопровождаются относительно небольшими диэлектрическими аномалиями. Это можно рассматривать как доказательство того, что фазовый переход при 354° С имеет характер антисегнетоэлектрического превращения, а два других фазовых перехода вызваны не диэлек-

трическими факторами, а чем-то иным. Здесь следует отметить, что $NaNbO_3$ принадлежит к числу тех соединений, в которых стерические эффекты (вызванные малым размером иона Na) могут играть такую же важную роль, как и взаимодействия, имеющие диэлектрическую природу (см. § 1).

Переход $NaNbO_3$ в сегнетоэлектрическую фазу (при —200° С) существенно отличается от всех сегнетоэлектрических фазовых переходов в других перовскитовых сегнетоэлектриках. В этих



Фиг. 5.10. Диэлектрические свойства монокристаллов $NaNbO_3$ в сильных электрических полях при различных температурах (по Кроссу и Никольсону [8]).

A — область нормальной петли гистерезиса; *B* — область, где наблюдается нормальная петля гистерезиса, но лишь после перехода из области *A*; *C* — область двойной петли гистерезиса; *D* — область, где кристалл ведет себя как линейный диэлектрик. Оси обозначены так же, как на фиг. 5.7.

сегнетоэлектриках имеют место переходы в полярную (сегнетоэлектрическую) фазу из неполярной (или полярной) фазы, в то время как в $NaNbO_3$ переход в полярную фазу происходит из антисегнетоэлектрической фазы. Спонтанная поляризация ε-фазы $NaNbO_3$ вдоль оси *c* составляет примерно $12 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} [8]. Если измерительное внешнее поле направлено перпендикулярно оси *c*, то спонтанная поляризация оказывается очень малой (или вообще равна нулю). Это свидетельствует о том, что в $NaNbO_3$ в отличие от $BaTiO_3$ и $KNbO_3$ ось *c* не может поворачиваться в направлении приложенного поля.

Влияние сильных электрических полей на диэлектрические свойства $NaNbO_3$ изучали Кросс и Никольсон [8]. Результаты их исследования схематически представлены на фиг. 5.10. В свете сказанного выше линия между областями *A* и *B* на фиг. 5.10

представляет собой просто зависимость температуры перехода от величины поля. Нормальные петли гистерезиса, возникшие в области A, могут наблюдаться в области B. Иными словами, это означает, что ширина температурного гистерезиса этого перехода равна ширине области B. Эти явления наблюдаются для полей, направленных вдоль оси c. Если же электрическое поле направлено перпендикулярно оси c, то в существующей при комнатной температуре антисегнетоэлектрической фазе наблюдаются двойные петли гистерезиса. Двойные петли сохраняются и в низкотемпературной области, если приложены достаточно сильные поля. Двойные петли гистерезиса в общем случае указывают на то, что сегнетоэлектрическая фаза индуцирована полем. Правда, необходимо еще раз отметить, что рассматриваемый нами сейчас случай отличен от того, с которым мы сталкиваемся у $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 4), поскольку здесь сегнетоэлектрическая фаза возникает из антисегнетоэлектрической, а не из неполярной фазы. Такая индуцированная полем сегнетоэлектрическая фаза [1]), очевидно, должна отличаться от фазы, спонтанно возникающей ниже —200° С, так как в первой поле приложено перпендикулярно оси c, в то время как во второй оно параллельно оси c. Возможно, что индуцированная полем фаза идентична фазе, наблюдаемой в твердых растворах (Na, K) NbO_3 при малых концентрациях K (см. ниже) [2]). Это предположение основывается на данных, полученных при изучении подобной ситуации у $PbZrO_3$, для которого были найдены более прямые экспериментальные доказательства (см. § 6). Соответственно следует ожидать, что критическое поле для такой индуцированной полем фазы окажется весьма чувствительным к примесям и температуре.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НИОБАТА КАЛИЯ И НИОБАТА НАТРИЯ

Диэлектрические свойства и структурные характеристики системы твердых растворов $KNbO_3$ и $NaNbO_3$ впервые исследовали Ширане и др. [103]. Можно сказать, что большинство твердых растворов этой системы имеют сегнетоэлектрические фазы, если исключить область, непосредственно примыкающую к $NaNbO_3$. Интересно отметить, что, несмотря на большую разницу между ионными радиусами и поляризуемостями K и Na, температура Кюри остается почти неизменной для всей системы твердых рас-

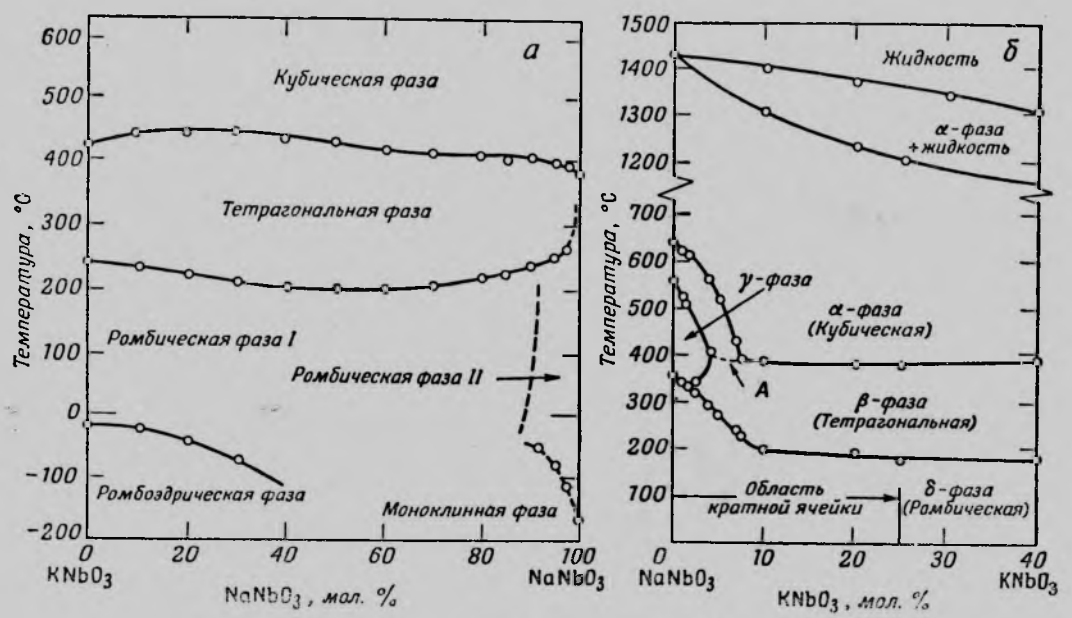
[1]) Относительно структуры и свойств этой фазы см. [372, 334, 294].— *Прим. ред.*

[2]) Позднейшие исследования [367, 372, 334] подтверждают это предположение.— *Прим. ред.*

творов, исключая, разумеется, область в непосредственной близости к $NaNbO_3$ (фиг. 5.11).

Прежде всего мы видим, что существующие при комнатных температурах модификации $NaNbO_3$ и $KNbO_3$ не изоструктурны, т. е. между этими двумя ромбическими фазами должна существовать фазовая граница (штриховая линия на фиг. 5.11, *а*). Пока еще точно не выяснено, где именно на диаграмме должна проходить эта линия фазовой границы. Из диэлектрических измерений следует, что сегнетоэлектрические свойства возникают в твердых растворах, содержащих 90% [103] и даже 98% [16] $NaNbO_3$. С другой стороны, рентгеновские исследования показывают, что слабые рефлексы, связанные с кратной элементарной ячейкой $NaNbO_3$ при комнатной температуре, обнаруживаются и при содержании $NaNbO_3$ около 75% [90]. Поскольку эти слабые рентгеновские отражения обычно связывают с антисегнетоэлектрическим характером фазы $NaNbO_3$, существующей при комнатной температуре, то может показаться, что рентгеновские данные в известной мере противоречат результатам диэлектрических измерений. Однако это противоречие может быть объяснено так же, как и обнаружение сегнетоэлектрических свойств наряду с антисегнетоэлектрическими у чистого $NaNbO_3$: твердые растворы с большим содержанием $NaNbO_3$, по-видимому, являются антисегнетоэлектриками, но в сильных электрических полях, которые используются при диэлектрических измерениях, у них могут возникать сегнетоэлектрические фазы. Интересно отметить, что ромбические фазы чистого $KNbO_3$ и чистого $NaNbO_3$ растворяются друг в друге в любых концентрациях. Это следует из непрерывного изменения параметров решетки [90, 103] и плотности [90] во всем интервале составов.

Более сложной является трактовка результатов для составов, непосредственно примыкающих к чистому $NaNbO_3$. Диаграммы, полученные различными исследователями, несколько отличаются друг от друга [8, 90, 103]. На фиг. 5.11, *б* представлена диаграмма Райсмена и Бэнкса [90]. В оригинальной работе этих авторов штриховая линия, обозначенная через A, отсутствует. Однако имеются серьезные основания полагать, что такая линия должна существовать. Если бы этой линии не было, то из диаграммы следовало бы, что β-фаза $NaNbO_3$ представляет собой такую же сегнетоэлектрическую тетрагональную фазу, которая наблюдается у $KNbO_3$ между 225 и 435° С. Это, однако, противоречит данным Френкомба [17], обнаружившего, что β-фаза имеет кратную элементарную ячейку. Кроме того, отсутствие линии A должно означать, что переход при 640° С представляет собой сегнетоэлектрическую точку Кюри. Тогда было бы логичным ожидать при этой температуре большой аномалии диэлектрической про-



Ф и г. 5.11. Фазовая диаграмма системы $NaNbO_3$ — $KNbO_3$.

а — по данным Ширане и др. [102] (самая нижняя линия на диаграмме со стороны $NaNbO_3$ добавлена по данным Джонса [36]); б — по данным Райсмена и Бэнкса [90] [штриховая линия *A* в оригинальной работе отсутствует (см. текст)].

ницаемости, чего на самом деле не наблюдается. На фазовых диаграммах, которые приводят Ширане и др. [103] и Кросс [9], имеется фазовая граница, примерно соответствующая линии A.

Нужно подчеркнуть, что при рассмотрении диэлектрических свойств этой системы твердых растворов нет необходимости точно знать положение каждой фазовой границы. Для характеристики системы гораздо более важен тот факт, что сегнетоэлектрическая фаза существует в области составов, достаточно близкой к чистому $NaNbO_3$.

Экспериментальные исследования диэлектрических свойств этой системы твердых растворов усложняются трудностью получения плотных керамических образцов. Эта трудность отчасти связана с низкими температурами плавления $NaNbO_3$ и $KNbO_3$. Эджертон и Диллон [16] недавно преодолели это затруднение, проведя обжиг при температуре, чуть меньшей температуры плавления образцов. При этом для твердых растворов с содержанием Na около 50% было получено весьма удовлетворительное значение коэффициентов электромеханической связи при довольно низком значении диэлектрической проницаемости.

Теоретически эта система подробно рассматривалась Кроссом [10], который применил как к $NaNbO_3$, так и к системе $(NaK)NbO_3$ термодинамическую теорию, развитую Девонширом для $BaTiO_3$. Эта теория достаточно хорошо объясняет диэлектрические свойства и различные температуры переходов, наблюдающиеся у $NaNbO_3$. Для рассмотрения же антисегнетоэлектрической фазы необходимо знать большее число параметров, чем требуется теорией Девоншира для $BaTiO_3$, поскольку в первом случае величина спонтанной поляризации подрешеток не может быть определена экспериментально.

ТАНТАЛАТ НАТРИЯ

Как впервые сообщил Маттиас [63], $NaTaO_3$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами, причем точка Кюри лежит вблизи 480° С. Кросс [10] в ходе оптических исследований обнаружил еще два фазовых перехода — при 580 и 630° С. Из этого вытекает, что диэлектрические свойства $NaTaO_3$ могут оказаться очень близкими к свойствам $NaNbO_3$. Однако Смоленский и др. [104] не обнаружили каких-либо аномалий диэлектрической проницаемости и коэффициента теплового расширения в интервале температур от —180 до +510° С [1]).

Фаза, существующая при комнатной температуре, обладает ромбической симметрией [159]. Кэй и Майлс [42] нашли, что

[1]) См. также [218, 200].— *Прим. ред.*

параметр c этой фазы только в 2 раза превосходит параметр исходной кубической ячейки в противоположность $NaNbO_3$, у которого параметр c при комнатной температуре в 4 раза превосходит параметр псевдокубической ячейки. Параметры ячейки $NaTaO_3$:

$$a = 5{,}513\ \text{Å}, \quad b = 5{,}494\ \text{Å}, \quad c = 2 \cdot 3{,}875\ \text{Å}.$$

Из этих данных видно, что $NaTaO_3$ и $NaNbO_3$ не строго изоморфны.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА НАТРИЯ

Система твердых растворов $Na(Nb,Ta)O_3$ была исследована Смоленским и др. [104]. Сопровождающийся большой диэлектрической аномалией переход, наблюдающийся у чистого $NaNbO_3$ при 354° С (см. табл. 5.5), при увеличении содержания Ta заметно смещается в сторону низких температур. Для твердого раствора $Na(Nb_{0,25}Ta_{0,75})O_3$ пик диэлектрической проницаемости имеет место при —150° С. В этом же твердом растворе при —193° С наблюдались петли диэлектрического гистерезиса. К сожалению, пока еще не получено других данных об этой системе [1]).

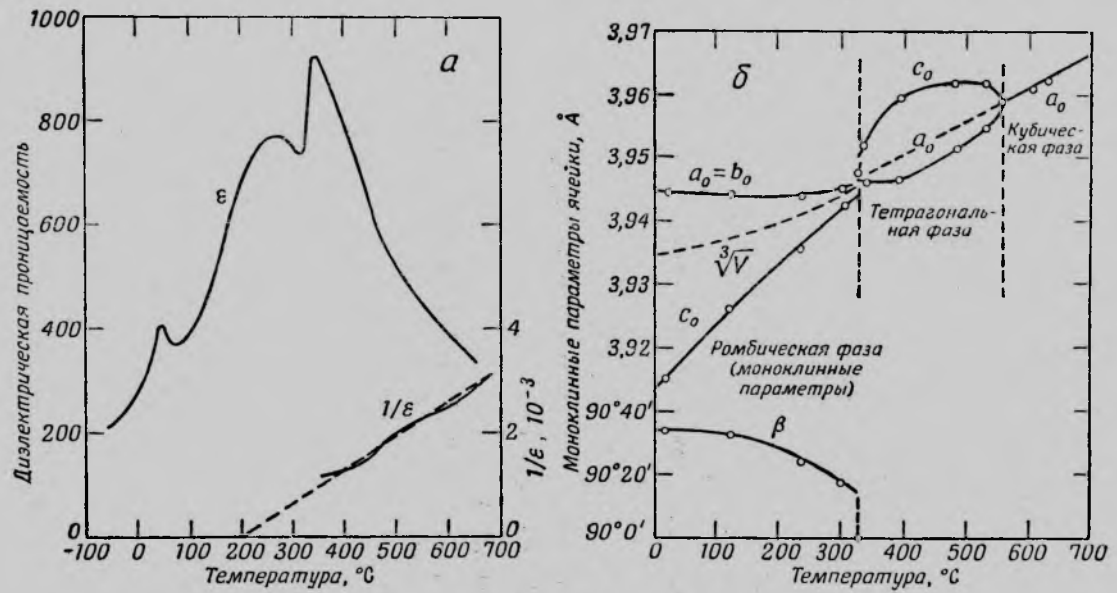
§ 4. НИОБАТ СЕРЕБРА, ТАНТАЛАТ СЕРЕБРА И ТАНТАЛАТ РУБИДИЯ

НИОБАТ СЕРЕБРА

Френкомб и Льюис [21] сообщили, что $AgNbO_3$ имеет при комнатной температуре ромбически искаженную перовскитовую решетку. Параметры ячейки этой фазы приведены в табл. 5.1; они очень близки к параметрам $NaNbO_3$. Их температурная зависимость, как видно из сравнения фиг. 5.7 и 5.12, *б*, также напоминает соответствующую зависимость для $NaNbO_3$. Рентгенографически был обнаружен переход от ромбической симметрии к тетрагональной при 325° С и от тетрагональной к кубической при 550° С.

На фиг. 5.12, *а* представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамического образца $AgNbO_3$. Выше 325° С приближенно выполняется закон Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$, где $C = 1{,}8 \cdot 10^5$ *град*. Самый высокий пик диэлектрической проницаемости наблюдается при переходе между ромбической и тетрагональной фазами, в то время как при переходе от тетрагональной симметрии к кубической каких-либо диэлектрических аномалий не обнаружено. Это опять же весьма

[1]) Эта система недавно подробно изучена [322, 202] (см. также [203]). В ряде работ изучались другие системы на основе $NaNbO_3$, содержащие $KTaO_3$ [320], $NaSbO_3$ или $KSbO_3$ [321], $NaVO_3$ [340, 334], $LiNbO_3$, $CaTiO_3$ или $CaNb_2O_6$ [207], $PbZrO_3$ [209, 286], $PbTiO_3$ [286], $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ или $Sr_2Ta_2O_7$ [304].— *Прим. ред.*



Ф и г. 5.12. Свойства $AgNbO_3$ (по Френкомбу и Льюису [21]).

а — температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамических образцов; *б* — температурная зависимость параметров элементарной ячейки.

похоже на поведение $NaNbO_3$. В умеренных электрических полях зависимость между поляризацией и напряженностью поля у $AgNbO_3$ оказывается слегка нелинейной, хотя петли гистерезиса и не наблюдаются. Исходя из близости ряда свойств $AgNbO_3$ и $NaNbO_3$, можно предположить, что в $AgNbO_3$ при наложении весьма сильных электрических полей или введении изоморфных добавок может возникнуть сегнетоэлектрическая фаза, т. е. что $AgNbO_3$, возможно, является антисегнетоэлектриком.

Как видно из фиг. 5.12, *а*, имеются еще две аномалии диэлектрической проницаемости: при 50 и 250 °С. Природа этих аномалий, которые не проявляются при рентгенографическом исследовании, пока еще не ясна. Райсмен и Хольцберг [97] провели изучение фазовой диаграммы системы Ag_2O — Nb_2O_5 и с помощью дифференциального термического анализа обнаружили у $AgNbO_3$ две аномалии — при 292 и 578° С. Эти аномалии соответствуют двум фазовым переходам, выявленным рентгенографически.

ТАНТАЛАТ СЕРЕБРА

Температурная зависимость параметров ячейки $AgTaO_3$ весьма близка к соответствующей зависимости для $AgNbO_3$ [21]. Фазовые переходы имеют место при 370 и 485° С (см. табл. 5.1). Диэлектрические свойства не были изучены из-за относительно высокой электропроводности образцов.

ТАНТАЛАТ РУБИДИЯ

Смоленский и Кожевникова [99] сообщили, что $RbTaO_3$ является сегнетоэлектриком с температурой Кюри около 250° С и при комнатной температуре обладает тетрагональной симметрией. Независимого подтверждения принадлежности данного соединения к перовскитовому типу получено не было. Это соединение, по-видимому, невозможно получить обычными методами, основанными на использовании реакции в твердой фазе. В своих последующих обзорных статьях Смоленский [100, 101] не включает танталат рубидия в список известных сегнетоэлектриков. Поэтому до получения новых данных вопрос о его сегнетоэлектрических свойствах остается открытым.

§ 5. ТИТАНАТ СВИНЦА И ЕГО ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

ТИТАНАТ СВИНЦА

Титанат свинца $PbTiO_3$ обнаруживает сегнетоэлектрическую активность при комнатной температуре и имеет точку Кюри при 490° С, что впервые было показано Ширане и др. [107] и незави-

симо Смоленским [105, 106]. Дальнейшие исследования свойств этого соединения позволили провести интересное сравнение с поведением $BaTiO_3$ [108—110].

Основные экспериментальные данные были получены при исследовании керамических образцов. Монокристаллы $PbTiO_3$ могут быть получены выращиванием из раствора в расплаве, но не столь просто, как в случае $BaTiO_3$, прежде всего из-за летучести PbO при высоких температурах. Этим методом Роджерс [93] получил монокристаллы размером в несколько миллиметров, причем в качестве растворителя использовался PbO. Недавно Кобаяши [43], используя в качестве растворителя KF, вырастил монокристаллические пластинки с размером ребра до 1 *см*. Успешные результаты получены и советскими исследователями [18, 111] при использовании таких растворителей, как $Pb(BO_2)_2$ и Na_2SiO_3 [1]).

При комнатной температуре структура $PbTiO_3$ представляет собой тетрагонально искаженную перовскитовую решетку, изоморфную структуре тетрагонального $BaTiO_3$. Параметры ячейки имеют следующую величину [56]:

$$a = 3{,}904\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}150\ \text{Å}, \qquad \frac{c}{a} = 1{,}063,$$

что свидетельствует о значительно большем тетрагональном искажении, чем в случае $BaTiO_3$, где $c/a = 1{,}01$. Такое сильное искажение обусловливает довольно существенное изменение кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе, что подтверждается температурной зависимостью отношения c/a, показанной на фиг. 5.13. Переход является переходом первого рода, и скачок отношения c/a в точке Кюри составляет примерно 2%.

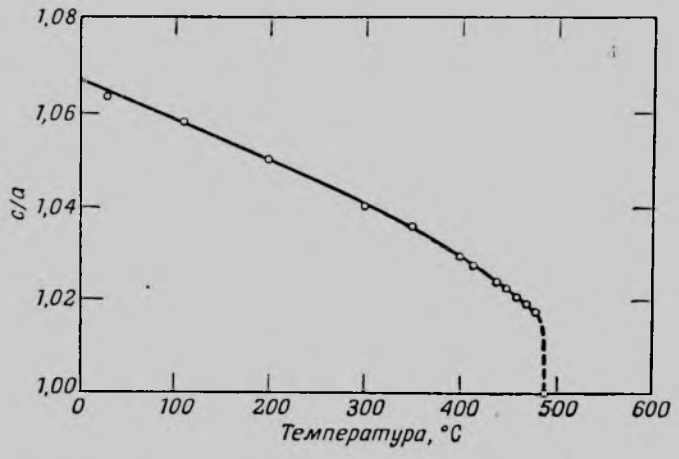
Удельная теплоемкость и удельный объем обнаруживают при переходе сильные аномалии [108]. Аномалия теплоемкости размазана в широком температурном интервале от 340 до 540° С в соответствии с температурной зависимостью отношения c/a; интегральная теплота перехода равна 1150 *кал/моль*.

Измерения диэлектрической проницаемости при различных температурах проводились только для керамических образцов [145] [2]). Общий ход полученных зависимостей весьма близок к кривым для тетрагонального и кубического $BaTiO_3$. Выше точки Кюри выполняется закон Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$, где $C = 1{,}1 \cdot 10^5$ *град*. Для спонтанной поляризации P_s еще не получено точных значений, хотя известно, что она значительно пре-

[1]) См. также [269, 259].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [360, 363] (в этих работах изучены и другие свойства керамического $PbTiO_3$). Диэлектрические свойства и доменная структура монокристаллов $PbTiO_3$ изучались в [281].— *Прим. ред.*

вышает соответствующую величину у $BaTiO_3$. Некоторые данные о температурной зависимости P_s могут быть получены из фиг. 5.13. Действительно, если записать параметр c как $c = a + \Delta a$, то легко видеть, что величина $(c/a - 1)$ представляет собой спонтанную деформацию вдоль тетрагональной оси; эта деформация в случае $BaTiO_3$, как было показано, пропорциональна P_s^2. По этой причине мы вправе ожидать и для $PbTiO_3$ заметной температурной зависимости спонтанной поляризации.



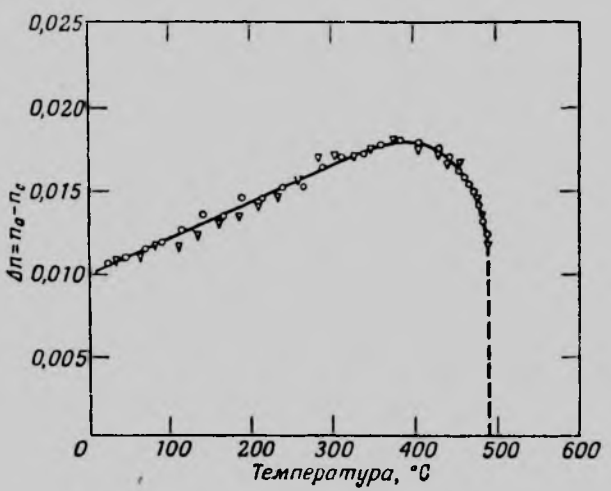
Фиг. 5.13. Температурная зависимость осевого отношения c/a для $PbTiO_3$ (по Ширане и Хошино [108]).

Однако характер этой зависимости, по-видимому, противоречит данным, полученным из измерений двойного лучепреломления [1]). На фиг. 5.14 изображена температурная зависимость двулучепреломления $\Delta n = n_a - n_c$ (n_a и n_c — показатели преломления соответственно вдоль осей a и c). Если бы величина Δn была пропорциональна P_s^2 (спонтанный эффект Керра), то ход кривой был бы совершенно иным. В случае же $BaTiO_3$ это соотношение подтверждено экспериментально. Кенциг [44] предположил, что необычное поведение двойного лучепреломления в $PbTiO_3$ может быть вызвано увеличением перекрытия ионов при росте поляризации. В связи с этим следует заметить, что двойное лучепреломление очень сильно зависит от длины световой волны [93].

Оптическое изучение монокристаллов показало, что $PbTiO_3$ характеризуется такой же геометрией сегнетоэлектрических доменов, как и тетрагональный $BaTiO_3$. В большинстве свежевыра-

[1]) См. также [251].— *Прим. ред.*

щенных кристаллов видны c-домены, хотя они обычно невелики и имеют неправильную форму. После нагревания кристалла выше точки Кюри c-домены исчезают почти полностью и преобладают a-домены [43]. Влияние постоянного электрического поля на доменную структуру изучено очень слабо [19, 20] [1]), а о динамике движения границ доменов практически ничего неизвестно.



Ф и г. 5.14. Температурная зависимость величины двулучепреломления в кристаллах $PbTiO_3$ для линии Na (по Ширане и др. [109, 110]).

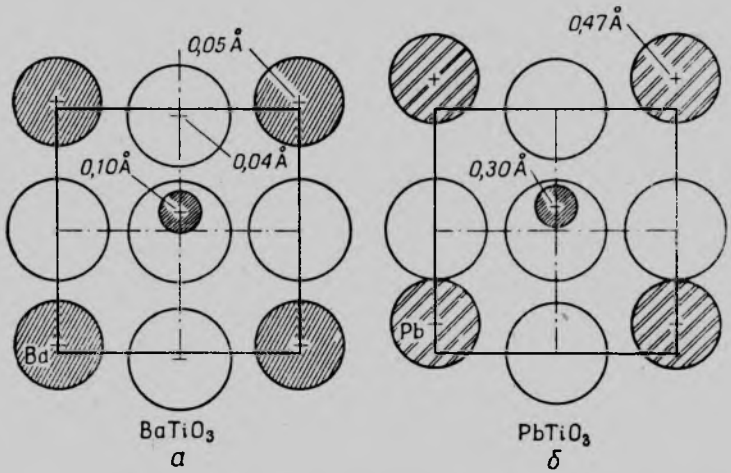
Ширане и др. [109] определили положение атомов в тетрагональном $PbTiO_3$, используя и рентгено- и нейтронографические методы. В этой работе приводятся смещения ионов δz из их положений на элементах симметрии, причем величина δz выражена в долях параметра ячейки. Если выбрать начало отсчета в месте расположения иона Pb, то эти данные имеют следующий вид:

$$\delta z_{Ti} = +0{,}040, \qquad \delta z_{O_I} = +0{,}112, \qquad \delta z_{O_{II}} = +0{,}112,$$

где, как и в случае $BaTiO_3$, O_I обозначает атом кислорода, расположенный над или под Ti на тетрагональной оси, а O_{II} обозначает другие кислородные атомы (см. фиг. 4.1). Отметим сразу же, что смещения кислородов O_I и O_{II} оказываются одинаковыми; следовательно, кислородный октаэдр в $PbTiO_3$ не искажается. Кроме того, кислороды смещаются в том же направлении, что и титан, в противоположность ситуации, имеющей место для $BaTiO_3$. Однако, как мы уже отмечали в гл. IV, § 6, эта структура

[1]) См. также [251]. — *Прим. ред.*

может рассматриваться с различных точек зрения в зависимости от выбора начала отсчета, а этот выбор совершенно произволен. Более наглядным в этом случае оказывается выбор начала отсчета не в месте расположения свинца, а на тетрагональной оси, так чтобы система кислородов оставалась фиксированной. При таком выборе начала Ti и Pb смещаются в одном и том же направлении, а именно: Ti на 0,30 Å и Pb на 0,47 Å. При подобном рассмотрении



Ф и г. 5.15. Схематические модели структур $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$.
Размеры ионов выбраны произвольно.

выявляется целый ряд черт структуры $PbTiO_3$, общих с $BaTiO_3$; в то же время имеются и некоторые существенные различия, главным образом в длинах связей Pb — O (Ba — O). На фиг. 5.15 схематически изображены модели структуры $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ (при втором способе выбора начала координат).

Сильное смещение ионов, наблюдаемое в $PbTiO_3$, вызывает заметное изменение длин связей, как видно из данных, приведенных в табл. 5.6. Расстояние между Ti и более близким к нему атомом O_I, равное 1,78 Å, значительно меньше, чем сумма соответствующих гольдшмидтовских радиусов (1,96 Å). Сильное смещение атома Pb вдоль тетрагональной оси приводит к заметному изменению системы связей Pb — O. Наименьшее расстояние Pb — O, равное 2,53 Å (имеется четыре таких расстояния), оказывается опять-таки много меньше суммы гольдшмидтовских радиусов (2,72 Å).

Предложенная Мегоу качественная трактовка сегнетоэлектрического эффекта в $BaTiO_3$, в которой подчеркивается определяющая роль ковалентных связей в фазовом переходе, была развита

Таблица 5.6

Параметры ячейки и длины связей (в ангстремах) в тетрагональном и кубическом $PbTiO_3$

O_I (близк.) — атом кислорода, более близкий к Ti, O_{II} (удал.)— атом, более удаленный от него; в третьем столбце приведены длины связей для некоторой фиктивной центросимметричной тетрагональной структуры, в которой все смещения δz равны нулю (по Ширане и др. [109]).

Параметр или связь	Фаза		
	тетрагональная $\delta z_{Ti}=0,040$ $\delta z_O=0,112$	тетрагональная $\delta z=0$	кубическая при 490° С
a	3,90	3,90	3,97
c	4,15	4,15	
Ti—O_I(близк.)	1,78	2,08	1,98
Ti—O_I(удал.)	2,38	1,95	
Ti—O_{II}	1,98		
Pb—O_I	2,80		
Pb—O_{II}(близк.)	2,53	2,76	2,80
Pb—O_{II}(удал.)	3,20	2,85	

ею и для случая $PbTiO_3$ [61]. В частности, отмечается, что система связей Pb — O может оказаться весьма существенной, особенно ввиду ее сходства со связями в кристалле окиси свинца PbO, в котором четыре атома кислорода и один свинец образуют почти плоскую тетрагональную пирамиду (с атомом свинца, расположенным в вершине) с расстояниями Pb — O, равными 2,33 Å.

Советские ученые уже в какой-то мере количественно рассмотрели сегнетоэлектрический эффект в $PbTiO_3$. Они обратили внимание, в частности, на тот факт, что из-за сильного смещения атомов в этом кристалле лоренцева поправка к внутреннему полю в смещенных положениях может значительно отличаться от рассчитанной для кубической структуры. Жданов и др. [168] установили, что лоренцева поправка в смещенных положениях Pb на 75% больше, чем в положениях, строго отвечающих кубической симметрии. Кроме этого, на лоренцеву поправку влияет и другой фактор — тетрагональное искажение решетки. Расчет показывает, что влияние тетрагональности на лоренцеву поправку противоположно влиянию смещения ионов, так что эти два эффекта взаимно компенсируют друг друга. Поэтому, несмотря на

значительное тетрагональное искажение и сильное смещение ионов в $PbTiO_3$, различие между истинной лоренцевой поправкой и этой же поправкой для кубической структуры меньше 20%.

Недавно Веневцев и др. [163, 164], используя метод Козловского [53], провели расчет электронной и ионной поляризаций в $PbTiO_3$ (и $BaTiO_3$). В принятой этими авторами модели рассматривались точечные заряды и наложенные на них диполи, закрепленные в положениях, занимаемых ионами. Начало элементарной ячейки было выбрано в месте расположения Ti, так что этот ион обладал только электронной поляризуемостью, в то время как Pb и O приписывалась и ионная и электронная поляризуемости. Эффективный заряд каждого иона был принят равным половине того, который соответствовал бы чисто ионной структуре, поскольку такое предположение при расчете спонтанной поляризации $BaTiO_3$ привело к хорошему согласию с экспериментальным значением P_s. Расчет показывает, что внутренние поля в $PbTiO_3$ и $BaTiO_3$ имеют одинаковое распределение, но в первом случае поля сильнее. Рассчитанная величина спонтанной поляризации $PbTiO_3$ при комнатной температуре оказалась равной $81 \cdot 10^{-6} к/см^2$, что примерно в 3 раза превосходит величину спонтанной поляризации для $BaTiO_3$.

Заканчивая краткое рассмотрение свойств $PbTiO_3$, следует упомянуть, что в этом кристалле обнаружен еще один фазовый переход — вблизи —100° С [45,46]. Этот фазовый переход происходит лишь при очень медленном охлаждении кристалла до низких температур; при быстром охлаждении перехода не наблюдается. Низкотемпературная фаза не является сегнетоэлектрической и обладает кратной тетрагональной ячейкой. Других сведений о свойствах этой низкотемпературной фазы пока нет [1]).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТИТАНАТ СВИНЦА

Титанат свинца $PbTiO_3$ имеет самую высокую температуру Кюри среди известных перовскитовых сегнетоэлектриков. Почти любое замещение Pb или Ti подходящими атомами, которые могут образовывать перовскитовую решетку, приводит к снижению точки Кюри. Исследовано большое число систем твердых растворов, содержащих $PbTiO_3$. Для удобства читателей ссылки на соответствующие публикации собраны в табл. 5.7 [2]).

---

[1]) См. также [337].— *Прим. ред.*

[2]) Перечень систем в таблице дополнен и приведены ссылки на позднейшие работы, а также на некоторые не упомянутые авторами работы, опубликованные до 1960 г.— *Прим. ред.*

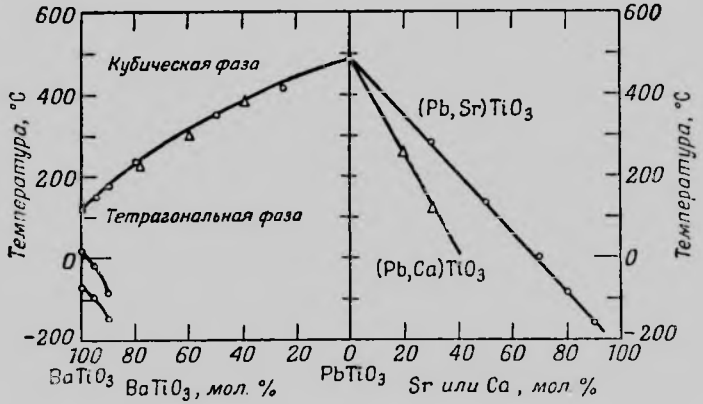
Таблица 5.7

Литература по твердым растворам соединений типа перовскита

Бóльшая часть работ посвящена структуре и температуре переходов твердых растворов. Исследования, проведенные на монокристаллах, отмечены звездочкой.

Система	Литература
$PbTiO_3$—$BaTiO_3$	[18, 37, 78, 111*, 113—115, 96, 265, 206, 267*, 174*, 264*, 186, 187, 205]
—$SrTiO_3$	[79, 80, 106]
—$CaTiO_3$	[116—118]
—$PbZrO_3$	[38, 39, 50, 119—122, 268, 277, 280, 290, 319, 343, 299, 301, 300, 274, 291, 293, 305, 306, 316*, 297*, 318, 288, 278]
—«$PbSnO_3$»	[81, 160, 184, 181, 337]
—$SrSnO_3$	[248]
—$CaSnO_3$	[245]
—$CaZrO_3$	[245]
—$BiFeO_3$	[242, 249, 250]
—$LaAlO_3$	[246]
—$KNbO_3$	[364]
—$PbFeO_3$	[228]
$PbZrO_3$—$BaZrO_3$	[94, 132, 133]
—$SrZrO_3$	[43, 132, 133]
—$CaZrO_3$	[47, 132]
—«$PbSnO_3$»	[48, 123, 160]
$BaTiO_3$—$SrTiO_3$	[5, 23, 51*, 54*, 88, 95, 96, 137, 161, 116, 177, 178, 3, 4, 262*, 338, 359, 329, 313, 351, 239, 298]
—$CaTiO_3$	[2, 12—14, 66, 335]
—$BaZrO_3$	[31, 49, 66, 134, 135, 177, 178, 3, 4, 96, 190, 191]
—$BaSnO_3$	[13, 81, 136, 174*, 259*, 264*, 269*, 177, 178, 3, 4, 96, 190, 227, 172, 189]
—$BaHfO_3$	[253, 260, 261]
—$BaFeO_3$	[228, 252]
—$LaAlO_3$	[198, 231]
—«$CoZrO_3$»	[266]
$Ba(Ti,Zr,Sn)O_3$	[226]
$(Ba,Pb,Ca)TiO_3$	[70]
$(Ba,Sr,Ca)TiO_3$	[13, 69]
$(Ba,Pb)(Ti,Zr)O_3$	[31, 84, 138, 244, 247, 285]
$(Ba,Pb)(Ti,Sn)O_3$	[34, 67, 123, 162, 175, 174*]
$(Ba,Sr)(Ti,Sn)O_3$	[68, 220]
$(Ba,Ca)(Ti,Zr)O_3$	[66]
$(Pb,Sr)(Ti,Zr)O_3$	[34, 243]

На фиг. 5.16 представлена зависимость температуры Кюри от состава для случая, когда Pb замещается на Ba, Sr или Ca. Во всех трех случаях температура Кюри почти линейно снижается с увеличением концентрации замещающих атомов. Соответственно уменьшается и отношение c/a для тетрагональных твердых растворов при комнатной температуре. Интересно, между прочим, отметить, что при увеличении содержания Pb температура двух низкотемпературных фазовых переходов в $BaTiO_3$ снижается [113].



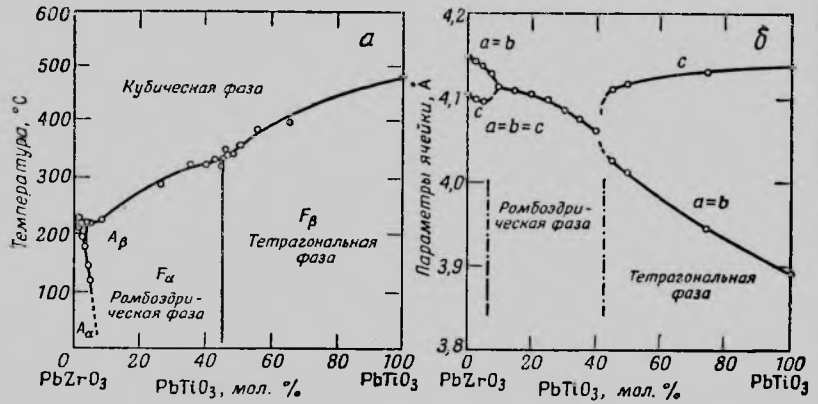
Ф и г. 5.16. Твердые растворы с $PbTiO_3$.

Слева: фазовая диаграмма системы $PbTiO_3$ — $BaTiO_3$ (по Ширане и Сузуки [113]); треугольниками изображены данные Номура и Савада [78]. Справа: фазовые диаграммы систем $PbTiO_3$— $SrTiO_3$ (по Номура и Савада [80]) и $PbTiO_3$— $CaTiO_3$ (по Смоленскому [105]).

В системе $(Pb,Ca)TiO_3$ были исследованы образцы состава $(Pb_{0,5}Ca_{0,5})TiO_3$ главным образом с целью изучения процесса старения сегнетоэлектрической керамики [117, 118]. Результаты этих исследований уже упоминались нами в гл. IV, § 13.

Большой интерес представляет также система твердых растворов $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$. Антисегнетоэлектрические свойства $PbZrO_3$ (см. следующий параграф) привлекли интерес прежде всего к диэлектрическим свойствам соединений этой системы. Ширане и др. [119—121] и Савагучи [122] провели подробные рентгенографические и диэлектрические исследования твердых растворов этой системы. На фиг. 5.17 приведены результаты этих исследований, из которых видно существование ромбоэдрической сегнетоэлектрической фазы. Можно предполагать, что эта ромбоэдрически искаженная решетка типа перовскита изоморфна фазе, возникающей в кристаллах $BaTiO_3$ при температурах ниже — 90° С. В твердом растворе $Pb(Ti_{0,4}Zr_{0,6})O_3$ ромбоэдрический угол отличается от 90° на 20′.

Были проведены также подробные исследования пьезоэлектрических свойств поляризованных керамических образцов соединений этой системы [38, 39, 50]. Выяснилось, что твердые растворы с составами, близкими к морфотропной границе между ромбоэдрической и тетрагональной фазами (фиг. 5.17), обладают очень большим коэффициентом электромеханической связи и очень большим пьезоэлектрическим модулем d_{33} [1]). Недавно Берлинкур и Крюгер [6] подробно исследовали процесс изменения ориентации доменов в керамических образцах твердого раствора



Ф и г. 5.17. Твердые растворы $PbTiO_3$ и $PbZrO_3$.
а — фазовая диаграмма (по Савагучи [122]); *б* — зависимость параметров ячейки от состава (по Ширане и Сузуки [120]).

$Pb(Zr_{0,43}Ti_{0,57})O_3$ с тетрагональной симметрией ($c/a = 1{,}022$). Они показали, что 44% общего числа 90°-доменов и почти все 180°-домены остаются ориентированными после выключения поляризующего поля. Более полное изложение свойств пьезоэлектрической керамики можно найти в превосходной обзорной статье Яффе [40].

Твердые растворы $Pb(Ti, Sn)O_3$ изучали Номура [81], Смоленский и др. [123] и Веневцев и Жданов [160] [2]). Фазовая диаграмма этой системы очень похожа на диаграмму системы $PbTiO_3$ — $PbZrO_3$. Сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая фаза обнаружена в интервале концентраций Sn от 60 до 80%. Соединений с решеткой типа перовскита с бо́льшим содержанием Sn

[1]) В связи с этим твердые растворы системы цирконата — титаната свинца (сокращенное название PZT или ЦТС) получили широкое практическое применение и продолжают интенсивно изучаться (см. [268, 277, 280, 290, 319, 299, 301, 300, 274, 291, 293, 305, 306, 316, 297, 318, 288, 278, 369]).— *Прим. ред.*

[2]) См. также [184, 181].— *Прим. ред.*

получить не удалось. Это противоречит более ранним результатам Нарай-Сабо [76, 77], который сообщил о существовании соединения $PbSnO_3$ с перовскитовой структурой, но согласуется с недавними исследованиями Рота [86], который показал, что соединений «$PbSnO_3$» типа перовскита не существует [1]). Точка Кюри $PbTiO_3$ снижается при добавлении Sn и доходит примерно до 200° С для соединения $Pb(Ti_{0,2}Sn_{0,8})O_3$, которое находится уже на границе существования твердых растворов этой системы. В связи с этим интересно отметить, что ион Sn не обладает (в противоположность ионам Ti и Zr) электронной конфигурацией инертных газов. Как уже упоминалось в § 1, Маттиас [58] предположил, что такая электронная конфигурация иона B является существенным условием наличия сегнетоэлектрических свойств у соединений ABO_3 типа перовскита [2]).

§ 6. ЦИРКОНАТ СВИНЦА, ЕГО ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ГАФНАТ СВИНЦА

ЦИРКОНАТ СВИНЦА

Заметную аномалию диэлектрических свойств у $PbZrO_3$ обнаружили впервые Робертс [94] и Смоленский [106] при изучении керамических образцов. Диэлектрическая проницаемость достигает своего максимального значения при 230° С (фиг. 5.18). Выше этой температуры соединение имеет кубическую перовскитовую структуру, а диэлектрическая проницаемость следует закону Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$, где $C = 1{,}6 \cdot 10^5$ *град*. Хотя характер диэлектрической аномалии при фазовом переходе у $PbZrO_3$ подобен аномалии, имеющейся у $BaTiO_3$, сегнетоэлектрические петли гистерезиса ниже температуры перехода у $PbZrO_3$ не наблюдаются. Другая характерная особенность $PbZrO_3$ — знак спонтанного изменения объема при переходе: при охлаждении объем уменьшается [124, 125], тогда как $BaTiO_3$ при этом расширяется. В ходе тщательных исследований Савагучи и др. [128, 129] установили, что фаза, возникающая ниже 230° С, является антисегнетоэлектрической; вблизи температуры перехода сильное электрическое поле может индуцировать сегнетоэлектрическую фазу.

Сначала по дебаеграммам было определено, что антисегнетоэлектрическая фаза имеет тетрагональную симметрию и следую-

---

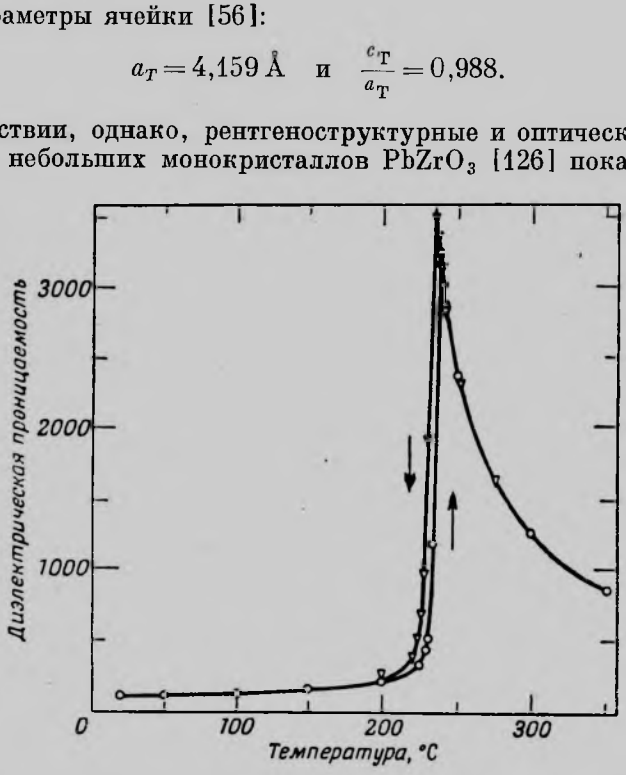
[1]) Это было раньше установлено Веневцевым и Ждановым [160, 184, 181].— *Прим. ред.*

[2]) В ряде работ изучались не указанные в табл. 5. 7 тройные системы, включающие $PbTiO_3$ [258, 292, 312, 279].— *Прим. ред.*

щие параметры ячейки [56]:

$$a_T = 4{,}159\ \text{Å} \quad \text{и} \quad \frac{c_T}{a_T} = 0{,}988.$$

Впоследствии, однако, рентгеноструктурные и оптические исследования небольших монокристаллов $PbZrO_3$ [126] показали, что



Ф и г. 5.18. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамического $PbZrO_3$ (по Робертсу [94]).

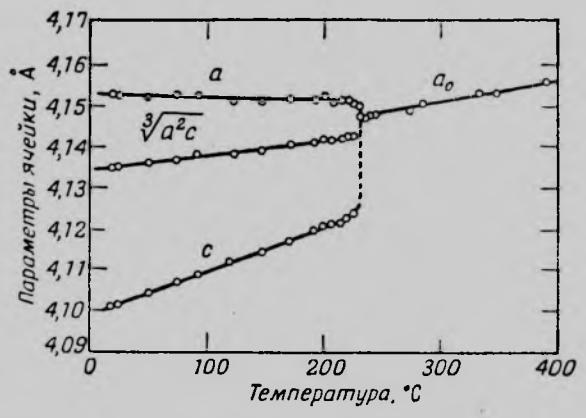
истинная симметрия этой фазы ромбическая; оси a и b ромбической ячейки направлены вдоль псевдокубических направлений ⟨110⟩, а параметры ячейки

$$a = a_T\sqrt{2} = 5{,}88\ \text{Å}, \qquad b = 2a, \qquad c = 2c_T = 8{,}20\ \text{Å}.$$

На фиг. 5.19 приведена температурная зависимость параметров ячейки $PbZrO_3$ [127]; для антисегнетоэлектрической фазы используются псевдотетрагональные оси, что удобно при сравнении с параметрами ячейки кубической фазы (выше 230° С).

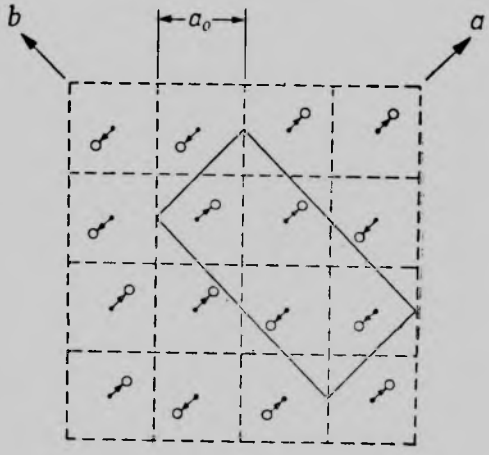
Рентгенографические исследования Савагучи и др. [126] показали, что структура ромбической фазы $PbZrO_3$ отличается от кубической перовскитовой структуры антипараллельным смещением ионов Pb вдоль одного из исходных ⟨110⟩-направлений, которое принимается за ось a. Такое искажение схематически изображено

на фиг. 5.20. В дальнейшем рентгеноструктурный анализ монокристаллов и нейтронографическое исследование поликристаллов



Фиг. 5.19. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $PbZrO_3$ (по Савагучи [127]). Для антисегнетоэлектрической фазы выбраны псевдотетрагональные оси a и c; a_0—параметр кубической ячейки.

показали (см. работу [41]), что кислородные атомы также смещены антипараллельно друг другу в плоскости (001) [1]). Если сравнить



Фиг. 5.20. Схематическая проекция на плоскость (001) антисегнетоэлектрической структуры $PbZrO_3$ (по Савагучи и др. [126]).
Стрелками указаны направления смещения атомов Pb из центров симметрии. Штриховыми линиями обведены элементарные ячейки исходной перовскитовой решетки, сплошной линией показана ромбическая элементарная ячейка; a_0 — параметр псевдокубической ячейки.

структуру $PbZrO_3$ со структурой $NaNbO_3$ (см. фиг. 5.6), то можно видеть, что для обеих структур характерно антипараллельное сме-

[1]) Расчеты внутренних полей в $PbZrO_3$ недавно проведены Любимовым и др. [219].— *Прим. ред.*

щение атомов в плоскости (001). Отсюда можно понять, почему псевдотетрагональное осевое отношение c/a меньше единицы, поскольку, как нам известно (на примере $BaTiO_3$), спонтанная деформация, перпендикулярная направлению поляризации, всегда представляет собой сжатие. То обстоятельство, что в $PbZrO_3$ ромбический параметр b точно в 2 раза больше параметра a (из-за чего эта фаза кажется псевдотетрагональной), может быть просто случайным совпадением, обусловленным соответствием между смещениями кислорода вдоль оси b и смещениями свинца вдоль оси a.

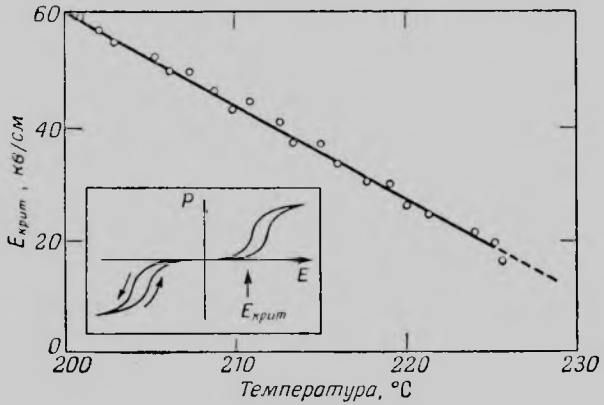
Нейтронографический анализ показывает, что у $PbZrO_3$ в противоположность $NaNbO_3$, кроме рассмотренных смещений атомов, имеется еще нескомпенсированное смещение атомов кислорода вдоль оси [001]. Вследствие этого ось [001] оказывается полярной, а истинная пространственная группа антисегнетоэлектрической фазы $Pba2$. Следовательно, эта фаза должна обнаруживать пьезоэлектрический эффект, что подтверждается результатами Робертса [98]. Возникает естественный вопрос, почему эта фаза не обладает сегнетоэлектрическими свойствами вдоль оси c. Хотя этот вопрос еще полностью не решен, анализ структурных данных позволяет считать, что переполяризация под действием внешнего электрического поля, по-видимому, очень затруднена [41].

Диэлектрические свойства $PbZrO_3$ были подробно исследованы Савагучи и др. [128—130] [1]). Они показали, что при приложении постоянного электрического поля температура Кюри $PbZrO_3$ понижается (в противоположность $BaTiO_3$); для 20 *кв/см* это снижение составляет 1,5°. Как уже отмечалось выше, при комнатной температуре петли гистерезиса у $PbZrO_3$ не наблюдаются: зависимость между поляризацией P и напряженностью электрического поля E оказывается строго линейной. Однако вблизи температуры перехода, когда напряженность поля достигает критического значения, возникает сегнетоэлектрическая фаза. Как видно из фиг. 5.21, величина критического поля возрастает при понижении температуры. Наблюдающиеся двойные петли гистерезиса оказываются похожими на петли у $NaNbO_3$ при комнатной температуре. Подобные же результаты получены Смоленским [100].

Небезынтересно отметить, что исторически $PbZrO_3$ был первым веществом, у которого наблюдались двойные петли гистерезиса. Нелишне также напомнить, что рассматриваемые сейчас двойные петли возникают по совершенно другой причине, чем в $BaTiO_3$. В последнем случае двойные петли гистерезиса наблюдаются *выше* точки Кюри и сегнетоэлектрический эффект возникает в фазе, которая была неполярной; у $PbZrO_3$ двойные петли

[1]) См. также [311, 307].— *Прим. ред.*

наблюдаются *ниже* температуры перехода и сегнетоэлектрические свойства индуцируются в антисегнетоэлектрической фазе. Рентгеноструктурные исследования Ширане и Хошино [133] показали, что сегнетоэлектрическая фаза, возникающая в $PbZrO_3$, обладает ромбоэдрической симметрией, как это и следовало ожидать на основе фазовой диаграммы $PbZrO_3$ и $PbTiO_3$ (см. фиг. 5.17).



Фиг. 5.21. Температурная зависимость критического поля $E_{крит}$ для $PbZrO_3$ (по Савагучи и Киттака [130]). Слева внизу изображена двойная петля гистерезиса и пояснен физический смысл величины $E_{крит}$.

Как показывают данные диэлектрических измерений, фазовый переход в $PbZrO_3$ представляет собой переход первого рода. Калориметрические измерения обнаруживают большую аномалию удельной теплоемкости: интегральная величина теплоты перехода равна 440 *кал/моль* [128]. Оптические исследования небольших монокристаллов были проведены Иона и др. [35], которые изучали геометрию антисегнетоэлектрических доменов (законы их двойникования) и температурную зависимость двойного лучепреломления. Упругие свойства керамических образцов исследовали Марутаке и Икеда [73], которые обнаружили аномалию константы упругости вблизи температуры перехода.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ЦИРКОНАТ СВИНЦА

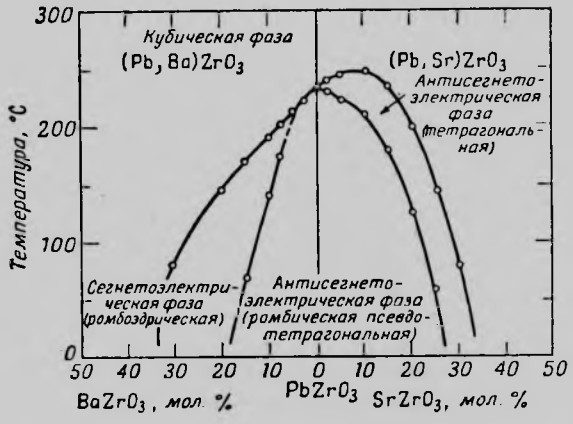
Несколько систем твердых растворов, содержащих $PbZrO_3$ и ряд других соединений типа перовскита, были исследованы достаточно широко. Особое внимание при этом было обращено на диэлектрические свойства и искажения структуры возникающих новых фаз.

Система $PbZrO_3$ — $PbTiO_3$ уже рассматривалась нами в § 5 (см. фиг. 5.17). Появление сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы в области составов, примыкающей к чистому $PbZrO_3$, находится в соответствии с ромбоэдрической симметрией сегнетоэлектрической фазы, возникающей в чистом $PbZrO_3$ при приложении сильного электрического поля. Изучение твердых растворов $(Pb,Ba)ZrO_3$ показало [94, 132, 133], что при частичном замещении Pb на Ba образуются те же самые фазы, что и в предыдущей системе (фиг. 5.22).

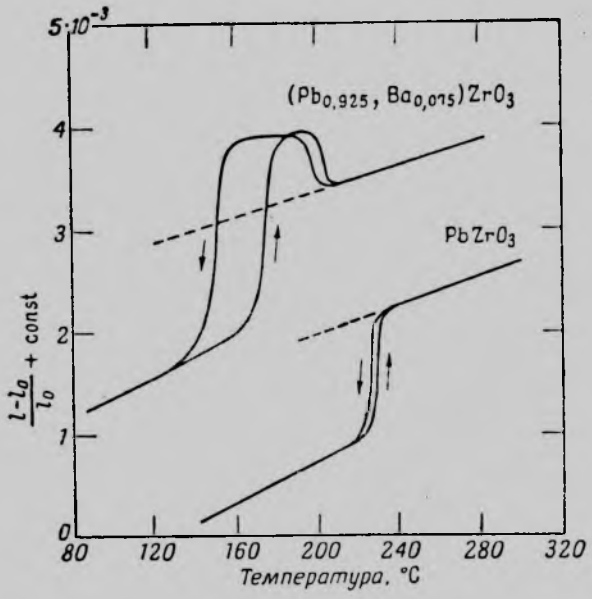
Это служит дополнительным подтверждением того, что устойчивая ниже температуры перехода антисегнетоэлектрическая фаза $PbZrO_3$ энергетически весьма близка к сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазе, поскольку последняя возникает не только при приложении электрического поля, но и при относительно небольшом изменении состава.

Интересной особенностью твердых растворов $(Pb,Ba)ZrO_3$ и $Pb(Zr,Ti)O_3$ является характер объемных аномалий при соответствующих фазовых переходах. Мы уже упоминали, что все сегнетоэлектрики перовскитового типа, в частности $BaTiO_3$, $KNbO_3$ и $PbTiO_3$, испытывают *увеличение* объема при переходе через точку Кюри в сторону более низких температур. Наоборот, $PbZrO_3$ обнаруживает аномальное *уменьшение* объема при таком же прохождении точки антисегнетоэлектрического перехода. Смоленский [125] назвал эти явления соответственно положительной и отрицательной электрострикциями. Было высказано предположение, что у некоторых твердых растворов $PbZrO_3$ с каким-либо перовскитовым сегнетоэлектриком при определенном составе может вообще не быть аномального изменения объема при температуре перехода, т. е., другими словами, спонтанная электрострикция будет равна нулю. Фиг. 5.23 показывает, что в случае растворов $(Pb, Ba)ZrO_3$ этого не обнаруживается: при понижении температуры твердый раствор вначале претерпевает увеличение объема вблизи точки Кюри при переходе из неполярной в сегнетоэлектрическую фазу и затем большее сокращение объема при переходе из сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую.

Возникновение сегнетоэлектрической ромбоэдрической фазы при небольшом отклонении состава от чистого $PbZrO_3$ не является общим правилом. Так, например, в системах $PbZrO_3$ — $SrZrO_3$ [48, 132] и $PbZrO_3$ — $CaZrO_3$ [47, 132] действительно возникает новая фаза, но это — новая антисегнетоэлектрическая фаза, имеющая тетрагональную структуру, т. е. отличающаяся по структуре от чистого $PbZrO_3$ (см. фиг. 5.22). Большое число других твердых растворов на основе $PbZrO_3$ с добавлением Sn, Ce или Cd было исследовано Крайник [47, 48].



Ф и г. 5.22. Фазовая диаграмма систем (Pb,Ba)ZrO_3 и (Pb,Sr) ZrO_3 (по Ширане [132]).



Ф и г. 5.23. Температурная зависимость линейного теплового расширения $PbZrO_3$ и (Pb,Ba)ZrO_3 (по Ширане [132]).

ГАФНАТ СВИНЦА

Ширане и Пепинский [139], исследуя фазовые переходы в $PbHfO_3$ и его диэлектрические свойства [1]), нашли, что в этих отношениях $PbHfO_3$ очень близок к $PbZrO_3$. Было обнаружено два перехода — при 163 и 215° С. Рентгенографическое исследование поликристаллических образцов $PbHfO_3$ показало, что при комнатной температуре $PbHfO_3$ и $PbZrO_3$ изоморфны. Поэтому естественно было предполагать, что у $PbHfO_3$ в этой фазе также возможна антисегнетоэлектрическая активность. Однако при наложении электрического поля сегнетоэлектрической фазы обнаружить не удалось. Фаза, существующая в интервале температур от 163 до 215° С, по-видимому, изоморфна с тетрагональной антисегнетоэлектрической фазой, встречающейся в твердых растворах $(Pb,Sr)ZrO_3$ (см. фиг. 5.22) [2]).

§ 7. ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ТИТАНАТ БАРИЯ

Детальному изучению твердых растворов, содержащих в качестве одного компонента $BaTiO_3$, посвящено очень много работ, так как $BaTiO_3$ — это первый открытый (и самый важный) сегнетоэлектрик перовскитового типа. Система $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ уже рассматривалась в § 5. Твердые растворы $BaTiO_3$ — $PbTiO_3$ представляют собой единственную известную систему, в которой температура Кюри $BaTiO_3$ повышается при частичном изоморфном замещении. Как видно из фиг. 5.24, замещение Ba на Ca или Sr и Ti на Zr или Sn всегда приводит к снижению точки Кюри.

Первые систематические исследования были выполнены на системе $BaTiO_3$ — $SrTiO_3$ [23, 95]. Как уже упоминалось в § 1, температура Кюри $BaTiO_3$ линейно падает при увеличении содержания Sr. Поэтому добавление стронция обычно применяется для снижения температуры Кюри, когда это необходимо при практическом использовании $BaTiO_3$. Объем элементарной ячейки также линейно уменьшается при увеличении содержания Sr [95], что на первых порах казалось подтверждением гипотезы о «перемещениях» иона Ti как причины сегнетоэлектрической активности (см. § 1). Экстраполируя прямолинейную зависимость температуры Кюри от концентрации Sr, получаем, что точка Кюри чистого $SrTiO_3$ должна лежать вблизи 40° К, однако этот вывод не соответствует действительности. Диэлектрические свойства

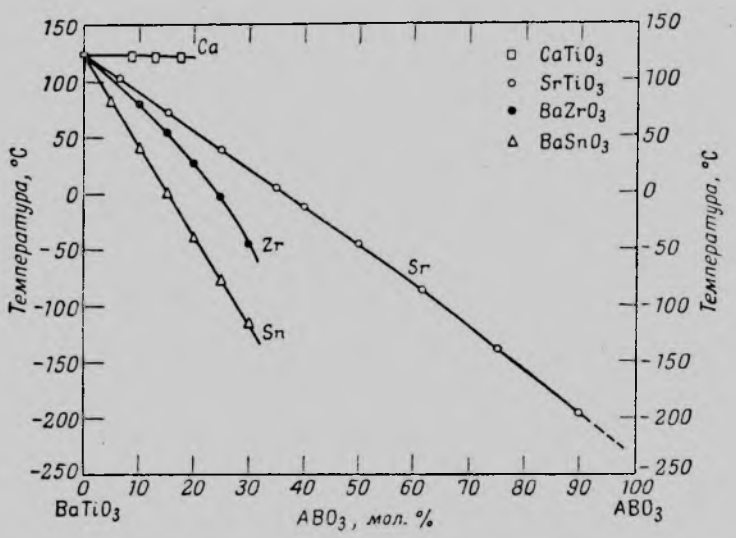
---

[1]) См. также [310].— *Прим. ред.*

[2]) Твердые растворы, содержащие $PbHfO_3$, изучались в [208, 370].— *Прим. ред.*

чистого $SrTiO_3$ служат в настоящее время предметом дискуссий; мы рассмотрим их в следующем параграфе.

При исследовании твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ выяснилось интересное обстоятельство: при введении Sr температура перехода $BaTiO_3$ из тетрагональной фазы в ромбическую также снижается, однако более медленно, чем температура Кюри. В итоге область существования тетрагональной фазы уменьшается. Так, например, для твердого раствора, содержащего 25% Sr, переход из тетрагональной фазы в ромбическую происходит при —30° С,

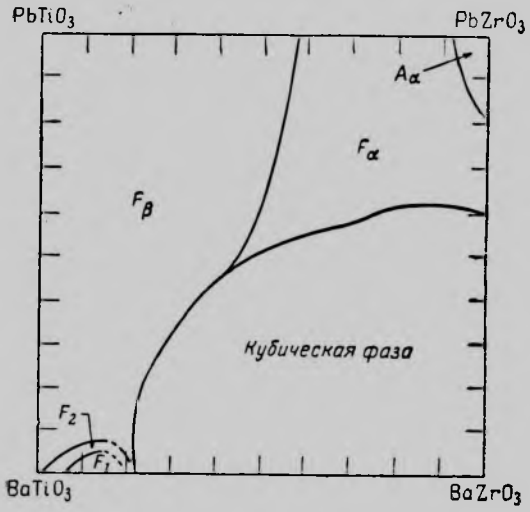


Ф и г. 5.24. Зависимость температуры Кюри твердых растворов на основе $BaTiO_3$ от состава.
Ссылки приведены в табл. 5.7.

а для раствора с 50% Sr — при —100° С. Наиболее низкотемпературный фазовый переход (из ромбической фазы в ромбоэдрическую), напротив, малочувствителен к содержанию Sr. Поэтому естественно предположить, что сегнетоэлектрическая фаза, возникающая в твердых растворах с большим содержанием Sr, имеет ромбоэдрическую симметрию. Ситуация здесь аналогична той, которая имеет место в системе $KNbO_3$ — $KTaO_3$ (см. § 2).

Система $BaTiO_3$ — $CaTiO_3$ несколько отличается от других рассмотренных систем тем, что температура Кюри твердых растворов, образующихся в этой системе со стороны $BaTiO_3$, почти не зависит от содержания $CaTiO_3$ (см. фиг. 5.24). Этот результат является неожиданным, поскольку Ba, Sr и Ca находятся в одном и том же столбце периодической таблицы элементов и их ионные

радиусы и поляризуемости уменьшаются в том порядке, как они перечислены. При комнатной температуре Ca может замещать Ba только до 25 мол. %. При увеличении содержания Ca параметры элементарной ячейки уменьшаются [12, 66]. В работе Деври и Роя [14] было показано, что на фазовой диаграмме этой системы имеется куполообразная область нерастворимости. В противоположность постоянству температуры Кюри величина диэлектрической проницаемости системы, измеренная при комнатной температуре, уменьшается при увеличении содержания Ca. Температура перехода из тетрагональной фазы в ромбическую при этом



Ф и г. 5.25. Фазовая диаграмма системы (Ba,Pb)(Ti, Zr) O_3(по Икеда [31]).

F_α— ромбоэдрическая фаза, F_β— тетрагональная фаза, F_1— ромбоэдрическая фаза, F_2— ромбическая фаза.

снижается [2], и при содержании в твердом раств оре 10 мол. % C этот переход происходит при —60° C [1]).

Интересны также еще две системы, в которых Ti в $BaTiO_3$ замещается на Zr или Sn. Температура Кюри снижается в обоих случаях (см. фиг. 5.24), в то время как температуры двух других (низкотемпературных) переходов повышаются и наконец вблизи комнатных температур сливаются с точкой Кюри [49, 134, 135].

Большинство работ, перечисленных в табл. 5.7, касается исследований связи структуры и электрических свойств твердых растворов с их составом. Весьма большое число других публикаций посвящено исследованию пьезоэлектрических и диэлектриче-

[1]) Температура перехода из ромбической в ромбоэдрическую фазу при увеличении содержания Ca также снижается, причем почти на ту же величину, что и температура перехода из тетрагональной в ромбическую фазу [335].— *Прим. ред.*

ских характеристик керамических твердых растворов, содержащих $BaTiO_3$. В этих работах исследовались не только свойства вышеуказанных двойных систем, но и влияние различных добавок на такие характеристики керамики, как пористость, проводимость, внутреннее трение и т. д. Обзор этих работ вплоть до 1955 г. дал Мак-Куори [59]. В последнее время быстро растет число советских публикаций, посвященных указанным вопросам (см., например, работы Бокова [3, 4] и Роя [96]).

В связи с необходимостью изыскания новых материалов для технических приложений были исследованы тройные и четверные системы. Некоторые относящиеся к данному вопросу ссылки можно найти в табл. 5.7. На фиг. 5.25 изображена, по данным Икеда [31], фазовая диаграмма системы $(Ba,Pb)(Ti,Zr)O_3$ [1]).

§ 8. ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ И ТИТАНАТ КАДМИЯ

ТИТАНАТ СТРОНЦИЯ

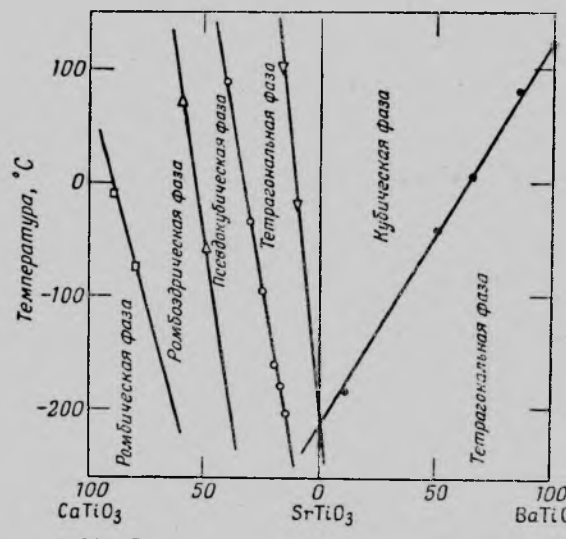
Мы уже упоминали о $SrTiO_3$ при рассмотрении систем твердых растворов $(Ba,Sr)TiO_3$ и $(Pb,Sr)TiO_3$. В обоих этих случаях путем экстраполяции прямой линии, выражающей зависимость температуры Кюри от состава, получаем, что чистый $SrTiO_3$ должен иметь точку Кюри около 40° К. Такая экстраполяция, однако, не очень оправдана, поскольку для обеих систем не изучались составы, содержащие более 90 мол.% $SrTiO_3$. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости чистого $SrTiO_3$ подчиняется закону Кюри — Вейсса, и экстраполяция этого соотношения также показывает, что точка Кюри должна лежать при низких температурах.

Смоленский [105, 106, 140] сообщил, что $SrTiO_3$ является сегнетоэлектриком с максимумом диэлектрической проницаемости в области 20—30° К. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость равнялась 250, а в максимуме — около 2000. Ниже температуры, соответствующей пику диэлектрической проницаемости, наблюдались четко выраженные петли гистерезиса. Эти результаты противоречат данным Халма [27], который не обнаружил максимума диэлектрической проницаемости вплоть до 1,3° К. В интервале между 1,3 и 4° К диэлектрическая проницаемость равнялась 1300 и практически не зависела от температуры. Халм нашел, что при таких низких температурах (4° К) диэлектрическая проницаемость не зависит и от величины приложенного электрического поля вплоть до 25 *кв/см*. Такие свойства необычны для сегнетоэлектрического соединения. Возможно, что эти расхождения могут быть объяснены, как полагает Смолен-

[1]) Уточненные данные см. в [244, 247, 285]. — *Прим. ред.*

ский [100], сильной зависимостью диэлектрических свойств $SrTiO_3$ от наличия примесей и условий получения образцов.

Последующие исследования Гренихера и Жаки [23, 24] позволили подойти к этому вопросу с несколько иной стороны. В этом отношении весьма поучительны фазовые диаграммы систем $SrTiO_3$ — $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ — $CaTiO_3$, приведенные на фиг. 5.26. В то время как линия $(Ba,Sr)TiO_3$ может быть экстраполирована примерно к 40° К, линия $(Ca,Sr)TiO_3$ экстраполируется к 90° К [1].



Ф и г. 5.26. Фазовая диаграмма систем $SrTiO_3$ — $CaTiO_3$ и $SrTiO_3$ — $BaTiO_3$ (по Гренихеру и Жаки [23]).

Тетрагональная фаза со стороны $CaTiO_3$ не является сегнетоэлектрической и потому отличается от тетрагональной фазы со стороны $BaTiO_3$, которая, разумеется, обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Указанные экстраполяции, несомненно, не являются очень точными, однако это не обесценивает предположения о том, что при низких температурах эти две тетрагональные фазы в чис-

[1]) Мицуи и Вестфаль [335] показали, что твердый раствор $Ca_xSr_{1-x}TiO_3$ при $0{,}01 \leqslant x \leqslant 0{,}1$ является сегнетоэлектриком при очень низких температурах.

Ранее сообщалось [235, 257], что твердые растворы системы $(1-x)\,SrTiO_3 - xBi_2O_3 \cdot 3TiO_2$ (СВТ) являются сегнетоэлектриками с размытым фазовым переходом. Недавно Богданов и Киселева [170, 171] пришли к выводу, что СВТ являются представителями нового класса веществ, занимающих промежуточное место между обычными ионными «релаксаторами» и истинными сегнетоэлектриками (ссылки на предшествующие работы см. в [170, 171]).— *Прим. ред.*

том $SrTiO_3$ должны быть энергетически весьма близки друг к другу.

Измерения Гренихера, выполненные на монокристаллах [1]), показывают, что закон Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$ выполняется вплоть до 95° К, причем $C = 8{,}3 \cdot 10^4$ *град* и $T_0 = 38°$ К. При более низких температурах наблюдаются отклонения от закона Кюри — Вейсса, хотя диэлектрическая проницаемость продолжает монотонно возрастать, достигая значения 20 000 при 20° К. Ниже 50° К могут наблюдаться петли гистерезиса, а величина спонтанной поляризации при 4,2° К равна $3 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, однако при напряженности поля, равной нескольким сотням вольт на сантиметр, связь между поляризацией и полем еще остается линейной. Поэтому разумно предположить, что наблюдавшаяся сегнетоэлектрическая фаза индуцируется наложенным сильным электрическим полем. Результаты недавних исследований диэлектрических свойств монокристаллических образцов [167] также согласуются с этим предположением.

Гренихер [25] обнаружил, что при температурах ниже 90° К кристаллы $SrTiO_3$ постепенно переходят в тетрагональную несегнетоэлектрическую фазу. Недавние эксперименты по парамагнитному резонансу Fe^{3+} в $SrTiO_3$ Доброва и др. [15] и Мюллера [74] также указывают на отклонение от кубической симметрии при 80° К [2]).

ТИТАНАТ КАДМИЯ

Сегнетоэлектрические свойства $CdTiO_3$ при температурах, меньших 50—60° К, были обнаружены Смоленским [105, 106, 140]. Диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре равна 250 и подчиняется закону Кюри — Вейсса с константой $C = 4{,}5 \cdot 10^4$ *град*.

Фаза, существующая при комнатной температуре, обладает ромбической симметрией со следующими параметрами ячейки [56]:

$$a = 10{,}834 \text{ Å}, \quad b = 10{,}695 \text{ Å}, \quad c = 7{,}615 \text{ Å};$$

---

[1]) О выращивании монокристаллов $SrTiO_3$ см. [194, 195].— *Прим. ред.*

[2]) Недавние исследования электромеханических свойств [352, 354, 276], спектров ЭПР [344] и прямое оптическое изучение двойниковой структуры [353] монокристаллов $SrTiO_3$ не подтверждают наличия у них фазового перехода при 80° К и сегнетоэлектрических свойств ниже 50° К (см. [167]) и вместе с тем свидетельствуют о наличии фазового перехода из кубической в тетрагональную фазу при ~110° К. Диэлектрические и другие свойства $SrTiO_3$ изучались в [195, 193, 313, 345, 346, 357, 192, 275, 296, 366, 365]. Недавно в монокристаллах $SrTiO_3$ обнаружена сверхпроводимость [355].

В последние годы много работ посвящено экспериментальным [336, 356, 221—224, 273, 289, 342, 358, 350] и теоретическим [224, 341, 295, 323] исследованиям динамики кристаллической решетки $SrTiO_3$.— *Прим. ред.*

в моноклинных осях (см. § 1) ячейка имеет следующие параметры:

$$a = b = 2 \cdot 3{,}791 \text{ Å}, \quad c = 2 \cdot 3{,}807 \text{ Å}, \quad \gamma = 91°10'.$$

Кэй и Майлс [42] расшифровали структуру фазы, существующей при комнатной температуре; ниже температуры Кюри структура не исследовалась.

Разумно предположить, что при высоких температурах устойчива кубическая перовскитовая структура $CdTiO_3$, однако температура подобного перехода неизвестна. Следует заметить, что керамические образцы $CdTiO_3$ надо спекать при относительно низких температурах, а именно 1050—1180° С. При температуре спекания ниже 1000°С $CdTiO_3$ кристаллизуется, образуя структуру типа ильменита; при температурах спекания выше 1000° С происходит необратимый переход в структуру типа перовскита [85]. Однако, как показал Смоленский, при высоких температурах это соединение разлагается, что подтверждает необходимость приготовления образцов при относительно низких температурах. То обстоятельство, что $CdTiO_3$ при температурах, близких к комнатной, имеет некубическую структуру, по-видимому, определяется большой разницей атомных радиусов элементов, входящих в это соединение. Вероятно, ион Cd^{2+} (радиус 1,03 Å) слишком мал, чтобы совместно с ионами кислорода участвовать в образовании кубической гранецентрированной плотнейшей упаковки [1]).

Такое положение не является исключительным в семействе перовскита. Мы уже упоминали, что целый ряд титанатов и цирконатов кристаллизуется в искаженной перовскитовой структуре. Сам перовскит $CaTiO_3$ является типичным примером соединения с такими свойствами, поскольку он становится кубическим только при 1260° С [23]. Следует еще раз подчеркнуть, что в литературе установилась ошибочная практика относить все эти некубические несегнетоэлектрические соединения к антисегнетоэлектрикам. Эту традицию не следует сохранять, поскольку указанные соединения не представляют теоретического интереса, если только не будет показано, что их свойства тесно связаны с сегнетоэлектрическими явлениями [2]).

§ 9. СЛОЖНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ПЕРОВСКИТА

Как мы видели выше, образование перовскитоподобных соединений типа ABO_3 возможно при изменении ионных радиусов ионов A и B в достаточно широком интервале. Такие же структуры обнаруживаются в твердых растворах типа $A(B_i,B_j)\ O_3$

[1]) О расчете внутренних электрических полей в $CdTiO_3$ см. [191].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [238, 217, 210].— *Прим. ред.*

Таблица 5.8

Сложные сегнетоэлектрики перовскитового типа

Химические формулы даются в соответствии с обозначениями Смоленского и его сотрудников. Связь с формулой ABO_3 объясняется в тексте.

Состав	Температура Кюри, °С	Литература
$Pb_2(FeNb)O_6$	112	[142, 204, 169, 234]
$Pb_2(FeTa)O_6$	—30	[153, 204, 234]
$Pb_2(ScNb)O_6$	90	[144, 33, 234]
$Pb_2(ScTa)O_6$	26	[144, 33, 234]
$Pb_2(YNb)O_6$	280 *	[142, 234]
$Pb_2(MgW)O_6$	39 *	[153, 211, 169, 234, 233, 197, 270, 263]
$Pb_2(CoW)O_6$	20 **	[256, 255]
$Sr_2(FeNb)O_6$	~ 250 **	[214]
$Sr_2(FeTa)O_6$	~ 250 **	[215]
$Pb_3(MgNb_2)O_9$	—12	[141, 143, 230, 234, 235, 199, 180, 225, 263]
$Pb_3(NiNb_2)O_9$	—120	[141, 75, 230, 169, 234, 235, 199, 180, 225]
$Pb_3(Fe_2W)O_9$	—80	[153, 169, 234]
$Pb_3(NiTa_2)O_9$	—180	[179]
$Pb_3(MgTa_2)O_9$	—98	[179]
$Pb_3(CoNb_2)O_9$	—70	[179]
$Pb_3(CoTa_2)O_9$	—140	[179]
$Pb_3(ZnNb_2)O_9$	140	[179]

* Вероятно, несегнетоэлектрик. (Позднее установлено [211, 233, 197, 270, 263], что $Pb_2(MgW)O_6$ — антисегнетоэлектрик, однако некоторые твердые растворы на его основе имеют сегнетоэлектрическую фазу [211, 233, 197]. — *Прим. ред.*)

** Характер низкотемпературной фазы неизвестен [Относительно $Pb_2(CoW)O_6$ см. [180a].— *Прим. ред.*]

и $(A_i,A_j)BO_3$ и даже в четверных системах более общего типа $(A_i,A_j)(B_i,B_j)O_3$ (см. § 7). В соответствии с этим можно проанализировать получение перовскитоподобных соединений с более сложной комбинацией атомов, чем рассматривалось выше; при этом, разумеется, должно сохраниться условие компенсации зарядов (система должна быть электрически нейтральной). Гренихер и Жаки [23], в частности, исследовали соединения

$$(K_{0,5}La_{0,5})\,TiO_3, \qquad (K_{0,5}Nd_{0,5})\,TiO_3$$

и их твердые растворы с $BaTiO_3$ [1]).

[1]) Смоленским и др. [236] установлено, что соединения $(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ и $(K_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3$ являются сегнетоэлектриками с точками Кюри ~320° С и ~380° С соответственно (см. также [287]).— *Прим. ред.*

Несколько позже Смоленский и др. [141—144, 153] осуществили широкую программу изучения соединений, полученных на основе тех же общих принципов [1]). При этом был открыт целый ряд сегнетоэлектриков в системах следующего типа:

$$Pb^{2+}[(B_i^{3+})_{1/2}(B_j^{5+})_{1/2}]O_3,$$
$$Pb^{2+}[(B_i^{2+})_{1/3}(B_j^{5+})_{2/3}]O_3.$$

Они перечислены в табл. 5.8 [2]).

Диэлектрические и структурные характеристики этих соединений подробно еще не изучены, однако показано, что все они ведут себя подобно $BaTiO_3$. Исмаилзаде [33] недавно опубликовал данные о параметрах ячейки кристаллов $Pb(Sc_{0,5}Nb_{0,5})O_3$:

$$a = 4{,}074\ \text{Å} \quad \text{и} \quad \frac{c}{a} = 1{,}002.$$

Элементарная ячейка оказалась кратной [3]).

§ 10. ПЕРОВСКИТОПОДОБНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА

Установлено, что могут быть получены перовскитоподобные соединения не только с общей формулой ABO_3, но также и с нестехиометрическим составом, описываемым формулой типа $A_{1-x}BO_3$ или ABO_{3-y} (см., например, [52]). Если положить $x = 1$ в первой формуле, то мы приходим к трехокиси вольфрама WO_3 как предельному соединению этого типа. Как известно, в трехокиси вольфрама ионы вольфрама занимают в решетке те же положения, что и ионы титана в $BaTiO_3$, а ионы Ba (или в общем случае ионы A) отсутствуют.

За последние годы исследования в области сегнетоэлектричества были расширены за счет изучения систем твердых растворов с нестехиометрическим составом, т. е. структур, обладающих вакансиями решетки. Следует заметить, что кристаллохимия подобных систем пока еще развита довольно слабо, а диэлектрические измерения часто затруднены из-за сравнительно высоких значений электропроводности. Однако некоторые из этих соединений оказываются интересными с точки зрения диэлектрических свойств, поэтому следует им уделить известное внимание.

---

[1] См. [230, 234, 236, 254].— *Прим. ред.*

[2]) Таблица дополнена новыми данными и ссылками на позднейшие работы.— *Прим. ред.*

[3]) Опубликованы также данные рентгеноструктурных исследований $Pb_3(NiNb_2)O_9$ и $Pb_3(MgNb_2)O_9$ [199] и $Pb_2(MgW)O_6$ [197].— *Прим. ред.*

ТРЕХОКИСЬ ВОЛЬФРАМА

Интенсивные исследования WO_3 начались после того, как Маттиас [71] в 1949 г. открыл его сегнетоэлектрическую активность. К сожалению, из-за высокой электропроводности трехокиси вольфрама не удалось получить достоверных данных о его диэлектрических свойствах при комнатной температуре и выше ее. Данные о сегнетоэлектрической активности WO_3 были получены лишь для температур ниже фазового перехода, имеющего место при —50° С [71, 72].

Фаза, существующая при комнатной температуре, обладает моноклинной симметрией. Выше комнатной температуры обнаружены три фазовых перехода — при 330, 740 и 910° С. Структура и физические свойства различных фаз WO_3 подробно описаны в книге Мегоу [57], обзоре Кенцига [44] и статье Савада и Даниэльсона [145] [1]).

Насколько можно судить по имеющимся данным, WO_3 по своим диэлектрическим свойствам и характеру фазовых переходов близок к $NaNbO_3$. Полагают, что высокая электропроводность исследованных образцов не имманентное свойство этого соединения, а скорее следствие различных валентных состояний, в которых может находиться ион вольфрама. Именно поэтому необычайно трудно получить образцы WO_3 с малой проводимостью.

ДОБАВЛЕНИЕ НИОБИЯ И ТАНТАЛА К ТИТАНАТУ БАРИЯ

Впервые системы $Ba(Ti, Nb)O_3$ и $Ba(Ti, Ta)O_3$ исследовались Смоленским и др. [146] и Исуповым [32] [2]). Образцы приготовлялись ими в соответствии со следующим уравнением:

$$(1-x)\,BaTiO_3 + x\,Ba_{0,5}BO_3 \longrightarrow Ba_{1-0,5x}(Ti_{1-x}, B_x)O_3,$$

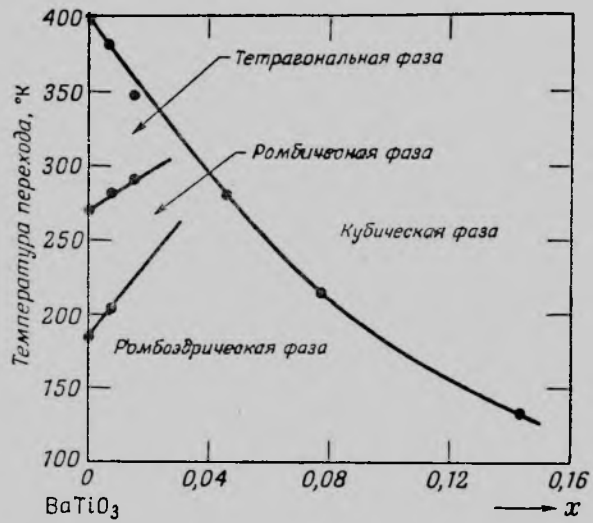
где B означает Nb или Ta. Если ни Ti^{4+}, ни Nb^{5+} (или соответственно Ta^{5+}) не изменяют своих валентных состояний, то приведенное уравнение правильно описывает реакцию, происходящую в твердом состоянии. Недавние рентгеновские исследования, выполненные Суббарао и Ширане [147], подтвердили, что при реакциях этого типа действительно образуются твердые растворы. Остается, однако, не ясным, располагаются ли вакансии кристаллической решетки только в местоположениях ионов A или они

---

[1]) См. также [361, 317, 216, 326].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [232].— *Прим. ред.*

возникают также на месте ионов B и O. В любом случае следует ожидать высокой электропроводности образцов из-за возможности смешанных валентных состояний Ti^{3+} и Ti^{4+} иона титана. Интересны данные Сабури [150], показавшего, что сопротивление образцов при увеличении концентрации ниобия проходит через минимум, когда содержание Nb достигает 0,2—0,4 мол.%, а затем вновь возрастает при бо́льших концентрациях Nb. Это странное явление пока не нашло объяснения.



Фиг. 5.27. Зависимость температур фазовых переходов твердых растворов системы $Ba_{1-0,5x}(Ti_{1-x},Nb_x)O_3$ от состава (по Суббарао и Ширане [147]).

При добавлении Nb к $BaTiO_3$ температура Кюри заметно снижается и равна 0° С при значении параметра x (в вышеуказанной формуле) около 0,05 (фиг. 5.27). Добавление Ta дает почти тот же эффект. При введении этих добавок температура двух низкотемпературных фазовых переходов возрастает почти так же, как у твердых растворов $Ba(Ti,Zr)O_3$. Предел растворимости равен примерно 10%.

Аналогичные результаты получил Суббарао [149] для твердых растворов систем $Pb(Ti, Nb)O_3$ и $Pb(Ti,Ta)O_3$. В этих системах температура Кюри понижается по сравнению с $PbTiO_3$ и достигает 465° С при предельной растворимости, составляющей 3—5%. Крайник [48] исследовала системы $Pb(Zr,Nb)O_3$ и $Pb(Zr, Ta)O_3$: соответствующие фазовые диаграммы очень напоминают диаграммы системы $(Pb,Ba)ZrO_3$ (см. фиг. 5.22).

ДОБАВЛЕНИЕ ОКИСИ ЖЕЛЕЗА К ТИТАНАТУ БАРИЯ

Как уже упоминалось в гл. IV, § 12, при применении метода Ремейки для выращивания больших монокристаллических пластинок $BaTiO_3$ из раствора в расплаве KF обычно добавляют небольшие количества Fe_2O_3 (около 0,2 ат.%) для уменьшения электропроводности кристаллов. Вследствие этого температура Кюри таких кристаллов на несколько градусов ниже, чем для кристаллов, выращенных без добавления Fe_2O_3. Нишиока и др. [82] провели систематическое изучение этого эффекта и показали, что температура Кюри $BaTiO_3$ линейно снижается при увеличении концентрации Fe_2O_3, доходя до 15° С при 5 ат.% Fe_2O_3. Параметры ячейки изменяются соответственно. Ионы Ti, по-видимому, замещаются ионами железа в состояниях Fe^{2+} или Fe^{3+}, что приводит к возникновению вакансий на месте ионов Ba и O. Изучалось также подобное замещение окислами других переходных ($3d$) металлов [148] [1]).

ПРОВОДЯЩИЙ ТИТАНАТ БАРИЯ

В последние годы выяснились интересные особенности электропроводности образцов $BaTiO_3$, содержащих малые количества (0,1—0,3 мол.%) La_2O_3 или Sm_2O_3. Эти добавки приводят к двум неожиданным результатам: во-первых, электрическое сопротивление при комнатной температуре резко падает от 10^{10} до $10—10^2$ *ом·см* и, во-вторых, обнаруживается заметная аномалия в температурной зависимости электрического сопротивления вблизи точки Кюри чистого $BaTiO_3$ (фиг. 5.28).

Этот эффект впервые обнаружили Сойер и Флейшен [151, 152] для малых добавок La_2O_3 [2]), а затем Хармен [28] при добавлении Sm_2O_3. Позже Сабури [150] провел обширные исследования и нашел, что такой же эффект наблюдается как при добавлении к $BaTiO_3$ окислов других металлов (Bi, Ce, Sb, Nb, Ta и др.), так и при восстановлении чистого $BaTiO_3$. Химические формулы этих проводящих образцов, по-видимому, необходимо писать следующим образом:

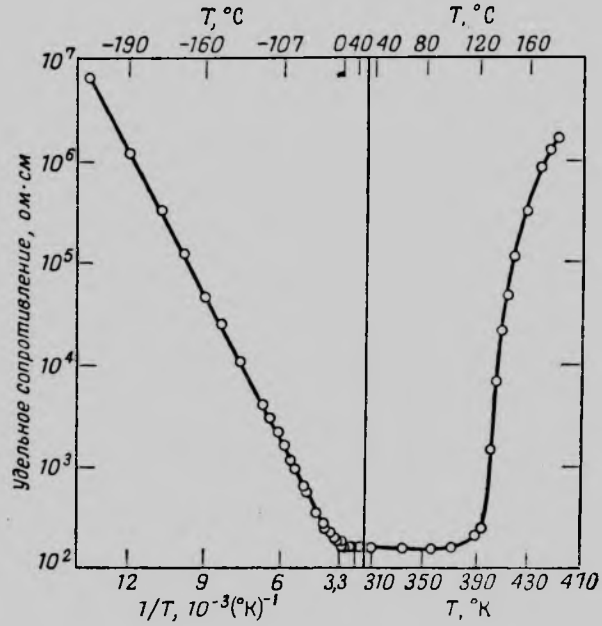
$$(Ba^{2+}_{1-x}\ La^{3+}_{x})\,(Ti^{4+}_{1-x}Ti^{3+}_{x})\,O_3 \quad \text{и} \quad Ba^{2+}\,(Ti^{4+}_{1-2x}Ti^{3+}_{x}\ Ta^{5+}_{x})\,O_3.$$

Механизм изменения электрического сопротивления вблизи точки Кюри остается до настоящего времени не вполне понятным,

[1]) См. также [252, 228, 327, 272, 282, 212, 213].— *Прим. ред.*

[2]) При обычной технологии получения керамических образцов введение примеси La_2O_3 увеличивает электрическое сопротивление керамики $BaTiO_3$ и делает ее диэлектрические свойства более стабильными (см., например, [330]).— *Прим. ред.*

Естественно считать, что этот эффект тесно связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом — эксперимент подтверждает это предположение. В частности, Сабури показал рентгенографически, что увеличение сопротивления вблизи 120° С у образцов



Ф и г. 5.28. Температурная зависимость удельного сопротивления образца $BaTiO_3$, содержащего 0,1 мол.% Sm_2O_3 (по Хармену [28]).
Обратите внимание на то, что масштаб по оси абсцисс слева и справа от вертикальной линии различен.

(Ba, Ce)TiO_3 соответствует переходу из тетрагональной в кубическую фазу. Кроме того, Сойер и Флейшен обнаружили, что критическая температура начала крутого роста электросопротивления снижается при частичном замещении Ba на Sr в соответствии с понижением температуры Кюри непроводящего $BaTiO_3$ при аналогичном замещении (см. § 7). Сойер и др. [116] исследовали также пьезорезистивный эффект таких проводящих соединений на основе $BaTiO_3$[1]).

Интересно отметить, что сопротивление образцов после резкого скачка при 120° С непрерывно возрастает при увеличении темпе-

[1]) См. также [348, 332].— *Прим. ред.*

ратуры. Возможно, что это связано с изменением поляризуемости кристалла в области температур, где диэлектрическая проницаемость непроводящего $BaTiO_3$ уменьшается по гиперболическому закону[1]). При температурах, соответствующих двум другим фазовым переходам чистого $BaTiO_3$, заметного изменения электрического сопротивления не обнаружено[2]).

ДОБАВЛЕНИЕ КАДМИЯ И СВИНЦА К НИОБАТУ НАТРИЯ

Соединения типа $(Na,Cd)NbO_3$ и $(Na,Pb)NbO_3$ могут быть получены в соответствии со следующей реакцией:

$$(1-x)\,NaNbO_3 + x\,Cd_{0,5}NbO_3 \longrightarrow (Na_{1-x}Cd_{0,5x})\,NbO_3.$$

Аналогичная формула справедлива для случая, когда вместо Cd добавляется Pb. При таком написании эти твердые растворы выглядят очень похожими на систему $Ba(Ti,Nb)O_3$, в которой вакансии в решетке возникают при истинно химическом замещении. Систему $(Na,Cd)NbO_3$ изучали Вайнер и Вентворт [166], а также Льюис и Уайт [55]. Френкомб и Льюис [22] исследовали также систему $(Na,Pb)NbO_3$.

Диэлектрические свойства и структурные характеристики обоих типов соединений весьма близки к свойствам и структуре $(Na,K)NbO_3$. Твердые растворы со структурой типа перовскита были получены в этих системах вплоть до значений параметра x, равных 0,30. Эти соединения обнаруживают сегнетоэлектрическую активность, как только содержание Cd (или Pb), замещающего Na, составит несколько процентов. При увеличении содержания добавки температура Кюри этих сегнетоэлектрических соединений снижается и вблизи границы существования твердых растворов ($x = 0{,}30$) составляет 200° С. Граница между тетрагональной и ромбической фазами, выявляющаяся на фазовой диаграмме $NaNbO_3$ — $KNbO_3$, обнаруживается также и в данных системах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barrett J. H., Phys. Rev., 86, 118 (1952). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
2. Berlincourt D. A., Kulcsar F., Journ. Am. Acoust. Soc., 24, 709 (1952).

---

[1]) Изучению полупроводниковых материалов на основе $BaTiO_3$ и $(Ba,Sr)TiO_3$ с аномальным, положительным температурным коэффициентом сопротивления в последнее время посвящено много работ; см. [173, 284, 351, 314, 339, 348, 349, 362, 283, 332, 239, 271, 298, 308, 315, 347, 371, 325, 309].— *Прим. ред.*

[2]) Однако у монокристаллов $BaTiO_3$ с полупроводниковыми свойствами такие аномалии найдены [332].— *Прим. ред.*

3. Боков В. А., ЖТФ, **23**, 77 (1958).
4. Боков В. А., Изв. АН СССР, сер. физич., **21**, 382 (1957).
5. Basmajian J. A., De Vries R. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **40**, 373 (1957).
6. Berlincourt D., Krueger H. A., Journ. Appl. Phys., **30**, 1804 (1959).
7. Cotts R. M., Knight W. D., Phys. Rev., **96**, 1285 (1954).
8. Cross L. E., Nicholson B. J., Phil. Mag., [7], **46**, 453 (1955).
9. Cross L. E., Nature, **181**, 178 (1958).
10. Cross L. E., Phil. Mag., [8], **1**, 76 (1956).
11. Cook W. R., Jaffe H., Phys. Rev., 88, 1462 (1952).
12. Durst G., Grotenhuis M., Barkov A. G., Journ. Am. Ceram. Soc., **33**, 133 (1950).
13. Dungan R. H., Kane D. F., Bickford L. R., Jr., Journ. Am. Ceram. Soc., **35**, 318 (1952).
14. De Vries R. C., Roy R., Journ. Am. Ceram. Soc., **38**, 142 (1955).
15. Dobrov W. I., Vieth R. F., Browne M. E., Phys. Rev., **115**, 79 (1959).
16. Egerton L., Dillon D. M., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 438 (1959).
17. Francombe M. H., Acta Cryst., **9**, 256 (1956).
18. Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Изв. АН СССР, сер. физич., **21**, 305 (1957).
19. Фесенко Е. Г., Колескова Р. В., Кристаллография, **4**, 62 (1959).
20. Фесенко Е. Г., ДАН СССР, 88, 785 (1953).
21. Francombe M. H., Lewis B., Acta Cryst., **11**, 175 (1958).
22. Francombe M. H., Lewis B., Journ. Electronics, **2**, 387 (1957).
23. Gränicher H., Jakits O., Nuovo Cimento, Suppl., **11**, 480 (1954).
24. Gränicher H., Helv. Phys. Acta, **29**, 211 (1956).
25. Gränicher H., Archiv. sci. (Geneva), **11**, 28 (1958).
26. Hulm J. K., Matthias B. T., Long E. A., Phys. Rev., **79**, 885 (1949).
27. Hulm J. K., Proc. Phys. Soc., **63**, 1184 (1950).
28. Harman G., Phys. Rev., **106**, 1358 (1957).
29. Hall J. J., Triebwasser S., Journ. Am. Chem. Soc., **81**, 6394 (1959).
30. Hewitt R. R., Phys. Rev., **121**, 45 (1961).
31. Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 168 (1959).
32. Исупов В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 402 (1957).
33. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **4**, 417 (1959).
34. Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1286 (1959).
35. Jona F., Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., **97**, 1584 (1955).
36. Johns J. F., Master Thesis, The Pennsylvania State University, Graduate School of Physics, 13 May (1957).
37. Jonker G. H., Van Santen J., Chem. Weekblad, **43**, 672 (1947).
38. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., Journ. Appl. Phys., **25**, 809 (1954).
39. Jaffe B., Roth R. S., Marzullo S., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **55**, 239 (1955).
40. Jaffe H., Journ. Am. Ceram. Soc., **41**, 494 (1958).
41. Jona F., Shirane G., Mazzi F., Pepinsky R., Phys. Rev., **105**, 849 (1957).
42. Kay H. F., Miles J. L., Acta Cryst., **10**, 213 (1957).
43. Kobayashi J., Journ. Appl. Phys., **29**, 866 (1958).

44. Känzig W., в книге Solid State Physics, Vol. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
45. Kobayashi J., Ueda R., Phys. Rev., **99**, 1900 (1955).
46. Kobayashi J., Okamoto S., Ueda R., Phys. Rev., **103**, 830 (1956).
47. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 411 (1957).
48. Крайник Н. Н., ЖТФ, **28**, 525 (1958).
49. Kell R. C., Hellicar N. J., Acoustica, **6**, 235 (1956).
50. Kulcsar F., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 49, 343 (1959).
51. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., ДАН СССР, **108**, 825 (1956).
52. Kestigian M., Dickinson J. G., Ward R., Journ. Am. Chem. Soc., **79**, 5598, 5601 (1957).
53. Козловский В. Х., ЖТФ, **21**, 1388 (1951).
54. Kisaka S., Ikegami S., Sasaki H., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1680 (1959).
55. Lewis B., White E. A. D., Acta Cryst., **8**, 849 (1955); Journ. Electronics, **1**, 646 (1956).
56. Megaw H. D., Proc. Phys. Soc., **58**, 133 (1946).
57. Megaw H. D., Ferroelectricity in Crystals, London, 1957, Ch. 5.
58. Matthias B. T., Science, **113**, 591 (1951).
59. McQuarrie M., Am. Ceram. Soc. Bull., **34**, 170, 225, 256, 295, 328 (1955).
60. Megaw H. D., Acta Cryst., **5**, 739 (1952).
61. Megaw H. D., Acta Cryst., **7**, 187 (1954).
62. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., **82**, 727 (1951).
63. Matthias B. T., Phys. Rev., **75**, 1771 (1949).
64. Miller C. E., Journ. Appl. Phys., **29**, 233 (1958).
65. Megaw H. D., Wells M., Acta Cryst., **11**, 858 (1958).
66. McQuarrie M. C., Behnke F. W., Journ. Am. Ceram. Soc., **37**, 539 (1954).
67. Мыльникова И. Е., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 423 (1957).
68. Медовой А. И., ЖТФ, **28**, 1006 (1958).
69. McQuarrie M., Journ. Am. Ceram. Soc., **38**, 444 (1955).
70. McQuarrie M., Journ. Am. Ceram. Soc., **40**, 35 (1957).
71. Matthias B. T., Phys. Rev., **76**, 430 (1949).
72. Matthias B. T., Wood E. A., Phys. Rev., **84**, 1255 (1951).
73. Marutake M., Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 424 (1955).
74. Müller K. A., Helv. Phys. Acta, **31**, 173 (1958).
75. Мыльникова И. Е., Боков В. А., Кристаллография, **4**, 433 (1959).
76. Naray-Szabo S., Naturwiss., **31**, 202, 466 (1943).
77. Naray-Szabo S., Müegyetemi Közlemenyek, **1**, 30 (1947).
78. Nomura S., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 36 (1951).
79. Nomura S., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **5**, 270 (1950).
80. Nomura S., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 108 (1955).
81. Nomura S., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 112 (1955).
82. Nishioka A., Sekikawa K., Owaki M., Journ. Phys. Soc Japan, **11**, 180 (1956).
83. Orgel L. E., Disc. Farad. Soc., **26**, 138 (1958).
84. Порай-Кошиц Е. А., Карасик Н. Я., Гомон Г. О., ЖТФ, **25**, 945 (1955).
85. Posnjak E., Barth T. F. W., Zs. Krist., **88**, 271 (1934).
86. Roth R. S., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **58**, 75 (1957).
87. Roberts S., Phys. Rev., **76**, 1215 (1949).

88. Reisman A., Holtzberg F., Journ. Am. Chem. Soc., **77**, 2115 (1955).
89. Reisman A., Holtzberg F., Triebwasser S., Berkenblit M., Journ. Am. Chem. Soc., **78**, 719 (1956).
90. Reisman A., Banks E., Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 1877 (1958).
91. Reisman A., Triebwasser S., Holtzberg F., Journ. Am. Chem. Soc., **77**, 4228 (1955).
92. Reisman A., Holtzberg F., Banks E., Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 37 (1958).
93. Rogers H. H., Technical Report No. 56, Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology (1952).
94. Roberts S., Journ. Am. Ceram. Soc., **33**, 63 (1950).
95. Rushman D. F., Strivens M. A., Trans. Farad. Soc., **A42**, 231 (1946).
96. Рой Н. А., Акустич. журн., **1**, 264, 353 (1955); **2**, 62 (1956).
97. Reisman A., Holtzberg F., Journ. Am. Chem. Soc., **80**, 6503 (1958).
98. Roberts S., Phys. Rev., **83**, 1078 (1951).
99. Смоленский Г. А., Кожевникова Н. В., ДАН СССР, **76**, 519 (1951).
100. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, серия физич., **20**, 166 (1956).
101. Смоленский Г. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 233 (1957).
102. Shirane G., Danner H., Pavlovic A., Pepinsky R., Phys. Rev., **93**, 672 (1954).
103. Shirane G., Newnham R., Pepinsky R., Phys. Rev., **96**, 581 (1954).
104. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Шолохова Е. Д., ЖТФ, **27**, 2528 (1957).
105. Смоленский Г. А., ДАН СССР, **70**, 405 (1950).
106. Смоленский Г. А., ЖТФ, **20**, 137 (1950).
107. Shirane G., Hoshino S., Suzuki K., Phys. Rev., **80**, 1105 (1950).
108. Shirane G., Hoshino S., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 265 (1951).
109. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B. C., Acta Cryst., **9**, 131 (1956).
110. Shirane G., Johns J. F., Jona F., Pepinsky R., Abstract Annual Meeting Am. Cryst. Assoc., 1956.
111. Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., Ходаков А. Л., ДАН СССР, **111**, 1025 (1956).
112. Shafer M. W., Roy R., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 482 (1959).
113. Shirane G., Suzuki K., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 274 (1951).
114. Shirane G., Takeda A., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 329 (1951).
115. Suzuki K., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 340 (1941).
116. Sauer H. A., Flaschen S. S., Hoersterey D. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 363 (1959).
117. Sawaguchi E., Mitsuma T., Ishii Z., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 1298 (1956).
118. Sawaguchi E., Charters M. L., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 157 (1959).
119. Shirane G., Takeda A., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 5 (1952).
120. Shirane G., Suzuki K., Takeda A., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 12 (1952).
121. Shirane G., Suzuki K., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 333 (1952).
122. Sawaguchi E., Journ. Phys. Soc. Japan., **8**, 615 (1953).
123. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Калинина А. М., ЖТФ, **25**, 2134 (1955).

124. Shirane G., Sawaguchi E., Takeda A., Phys. Rev., **80**, 485 (1950).
125. Смоленский Г. А., ЖТФ, **21**, 1045 (1951).
126. Sawaguchi E., Maniwa H., Hoshino S., Phys. Rev., **83**, 1078 (1951).
127. Sawaguchi E., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 110 (1952).
128. Sawaguchi E., Shirane G., Takagi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **6**, 333 (1951).
129. Shirane G., Sawaguchi E., Takagi Y., Phys. Rev., **84**, 476 (1951). (Имеется перевод в сб. «Проблемы современной физики», вып. 6, ИЛ, 1953.)
130. Sawaguchi E., Kittaka K., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 336 (1952).
131. Смоленский Г. А., ЖТФ, **27**, 1778 (1957).
132. Shirane G., Phys. Rev., **86**, 219 (1952).
133. Shirane G., Hoshino S., Acta Cryst., **7**, 203 (1954).
134. Смоленский Г. А., Карамечев М. А., Рогачев К. Н., ДАН СССР, **79**, 53 (1951).
135. Смоленский Г. А., Тарутин Н. А., Грудцин Н. П., ЖТФ, **24**, 1584 (1954).
136. Смоленский Г. А., Исупов В. А., ЖТФ, **24**, 1375 (1954).
137. Смоленский Г. А., Рогачев К. Н., ЖТФ, **24**, 1751 (1954).
138. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н., ДАН СССР, **91**, 55 (1953).
139. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., **91**, 812 (1953).
140. Смоленский Г. А., ДАН СССР, **85**, 985 (1952).
141. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., ЖТФ, **28**, 1491 (1958).
142. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Попов С. И., Исупов В. А., ЖТФ, **28**, 2152 (1958).
143. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., Физика твердого тела, **1**, 167 (1959).
144. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, **1**, 170 (1959).
145. Sawada S., Danielson G. C., Phys. Rev., **113**, 803, 1005, 1008 (1959).
146. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, **113**, 1053 (1957).
147. Subbarao E. C., Shirane G., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 279 (1959).
148. Sakudo T., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 1050 (1957).
149. Subbarao E. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 448 (1959).
150. Saburi O., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1159 (1959).
151. Sauer H. A., Flaschen S. S., Proc. Elect. Components Symposium, 1956, p. 41.
152. Sauer H. A., Flaschen S. S., Ceram. Ind., **66**, 95 (1956).
153. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Исупов В. А., Физика твердого тела, **1**, 990 (1959).
154. Triebwasser S., Phys. Rev., **101**, 993 (1956).
155. Triebwasser S., Halpern J., Phys. Rev., **98**, 1562 (1955).
156. Triebwasser S., Phys. Rev., **114**, 63 (1959).
157. Tessman J. R., Kahn A. H., Shockley W., Phys. Rev., **92**, 890 (1953).
158. Vousden P., Acta Cryst., **4**, 545 (1951)
159. Vousden P., Acta Cryst., **4**, 373 (1951).

160. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР, серия физич., **20**, 178 (1956).
161. Von Hippel A., Breckenridge R. G., Chesley F. G., Tisza L., Ind. Eng. Chem., **38**, 1097 (1946).
162. Веневцев Ю. Н., Капышев А. Г., Шумов Ю. В., Кристаллография, **2**, 233 (1957).
163. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Зубов Ю. А., Кристаллография, **3**, 473 (1958).
164. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Иванова В. В., Кристаллография, **4**, 255 (1959).
165. Wood E. A., Acta Cryst., **4**, 353 (1951).
166. Wainer E., Wentworth C., Journ. Am. Ceram. Soc., **35**, 207 (1952).
167. Weaver H. E., Journ. Phys. Chem. Solids, **11**, 274 (1959).
168. Жданов Г. С., Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, **2**, 639 (1957).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

169. Аграновская А. И., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1275 (1960).
170. Богданов С. В., Физика твердого тела, **5**, 3390 (1963).
171. Богданов С. В., Киселева К. В., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 636 (1964).
172. Богданов С. В., Разбаш Р. Я., Физика твердого тела, **2**, 670 (1960).
173. Богданов С. В., Рассушин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1247 (1960).
174. Богданов С. В., Коваленко Г. М., Черепанов А. М., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1234 (1960).
175. Богданов С. В., Коваленко Г. М., Разбаш Р. Я., Черепанов А. М., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1500 (1958).
176. Боганов А. Г., Хомутецкая Р. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 433 (1957).
177. Боков В. А., ЖТФ **26**, 1902 (1956); **27**, 1784 (1957).
178. Боков В. А., Акустич. журнал, **3**, 104 (1957).
179. Боков В. А., Мыльникова И. Е., Физика твердого тела, **2**, 2728 (1960).
180. Боков В. А., Мыльникова И. Е., Физика твердого тела, **3**, 841 (1961).
180а. Боков В. А., Кижаев С. А., Мыльникова И. Е., Тутов А. Г., Физика твердого тела, **6**, 3038 (1964).
181. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., ЖФХ, **30**, 1324 (1956).
182. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 275 (1957).
183. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, **3**, 751 (1958).
184. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Шендрик Т. Н., Кристаллография, **1**, 657 (1956).
185. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1476 (1958).
186. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Соловьев С. П., Безус Е. В., Иванова В. В., Федулов С. А., Капышев А. Г., Кристаллография, **5**, 620 (1960).

187. Веневцев Ю. Н., Бондаренко В. С., Жданов Г. С., Чкалова В. В., Стембер Н. Г., Кристаллография, **6**, 375 (1961).
188. Веневцев Ю. Н., Любимов В. Н., Соловьев С. П., Жданов Г. С., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 630 (1964).
189. Вербицкая Т. Н., Электричество, **3**, 68 (1960).
190. Вербицкая Т. Н., Гиндин Е. И., Прохватилов В. Р., в сборнике «Физика твердого тела», вып. 1, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 180.
191. Вербицкая Т. Н., Жданов Г. С., Веневцев Ю. Н., Соловьев С. П., Кристаллография, **3**, 186 (1958).
192. Виноградов В. С., Физика твердого тела, **4**, 3348 (1962).
193. Водопьянов Л. К., Коноровa Е. А., Физика твердого тела, **3**, 3426 (1961).
194. Горина Ю. И., Максимова Г. В., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 460.
195. Горина Ю. И., Каштанова А. М., Максимова Г. В., Сканави Г. И., Кристаллография, **6**, 473 (1961).
196. Грановский В. Г., Кристаллография, **7**, 604 (1962).
197. Заславский А. И., Брыжина М. Ф., Кристаллография, **7**, 709 (1962).
198. Исмаилзаде И. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1483 (1958).
199. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **5**, 316 (1960).
200. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **7**, 718 (1962).
201. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **8**, 363 (1963).
202. Исмаилзаде И. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 675 (1964).
203. Исупов В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 402 (1957); **22**, 1504 (1958).
204. Исупов В. А., Аграновская А. И., Хучуа Н. П., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1271 (1960).
205. Капышев А. Г., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, **8**, 269 (1963).
206. Коваленко Г. М., Богданов С. В., Черепанов А. М., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1508 (1958).
207. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1492 (1958).
208. Крайник Н. Н., ЖТФ, **28**, 536 (1958).
209. Крайник Н. Н., Физика твердого тела, **2**, 685 (1960).
210. Крайник Н. Н., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 643 (1964).
211. Крайник Н. Н., Аграновская А. И., Физика твердого тела, **2**, 70 (1960).
212. Кудзин А. Ю., Кристаллография, **7**, 799 (1962); **9**, 295 (1964).
213. Кудзин А. Ю., Гуськина Л. Г., Петрушкевич И. С., Физика твердого тела, **6**, 92 (1964).
214. Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г., Кристаллография, **6**, 794 (1961).
215. Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г., Кристаллография, **7**, 315 (1962).
216. Любимов В. Н., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, **7**, 793 (1962).
217. Любимов В. Н., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Физика твердого тела, **4**, 2133 (1962).
218. Любимов В. Н., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, **7**, 12 (1962).

219. Любимов В. Н., Веневцев Ю. Н., Соловьев С. П., Жданов Г. С., Бакушинский А. Б., Физика твердого тела, 4, 3543 (1962).
220. Медовой А. И., Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1512 (1958)
221. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Физика твердого тела, 4, 2930 (1962).
222. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Физика твердого тела, 5, 2339 (1963).
223. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 695 (1964).
224. Мурзин В. Н., Демешина А. И., Физика твердого тела, 6, 182 (1964).
225. Мыльникова И. Е., Боков В. А., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 438.
226. Некрасов М. М., Поплавко Ю. М., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1289 (1960); 28, 714 (1964).
227. Обухов А. А., Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1531 (1958).
228. Прокопало О. И., Фесенко Е. Г., Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1488 (1958).
229. Смоленский Г. А., Усп. физич. наук, 62, 41 (1957).
230. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 1, 1562 (1959).
231. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Шолохова Е. Д., Физич. сборник Львовского ун-та, 2, 101 (1959).
232. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 1, 1573 (1959).
233. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 3, 981 (1961).
234. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., Исупов В. А., Попов С. Н., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 339.
235. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., Физика твердого тела, 2, 2906 (1960).
236. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Крайник Н. Н., Физика твердого тела, 2, 2982 (1960).
237. Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Кристаллография, 6, 218 (1961).
238. Соловьев С. П., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Иванова В. В., Кристаллография, 6, 78 (1961).
239. Текстер-Проскурякова Г. Н., Шефтель И. Т., Физика твердого тела, 5, 3463 (1963).
240. Тимофеева В. А., Попова А. С., Кристаллография, 7, 300 (1962).
241. Тимофеева В. А., Бычков В. З., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 4, Изд-во АН СССР, 1964, стр. 140.
242. Федулов С. А., ДАН СССР, 139, 1345 (1961).
243. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Физика твердого тела, 3, 3371 (1961).
244. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, 8, 454 (1963).
245. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Кристаллография, 9, 358 (1964).
246. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Джмухадзе Д. Ф., Кристаллография, 7, 408 (1962).
247. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Рез И. С., Кристаллография, 6, 681 (1961).

248. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Смажевская Е. Г., Физика твердого тела, **3**, 959 (1961).
249. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Смажевская Е. Г., Рез И. С., Кристаллография, **7**, 77 (1962).
250. Федулов С. А., Ладыжинский П. Б., Пятигорская Л. И., Веневцев Ю. Н., Физика твердого тела, **6**, 475 (1964).
251. Фесенко Е. Г., Колесова Р. В., Кристаллография, **4**, 62 (1959).
252. Фесенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, **1**, 703 (1956).
253. Фесенко Е. Г., Прокопало О. И., Кристаллография, **6**, 469 (1961).
254. Фесенко Е. Г., Филипьев В. С., Куприянов М. Ф., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 669 (1964).
255. Филипьев В. С., Фесенко Е. Г., Кристаллография, **9**, 293 (1964).
256. Филипьев В. С., Куприянов М. Ф., Фесенко Е. Г., Кристаллография, **8**, 790 (1963).
257. Фрицберг В. Я., Изв. АН Латв. ССР, **5**, 39 (1961).
258. Фрицберг В. Я., Фрейденфельд Э. Ж., Кручан Я. Я., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1387 (1960).
259. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1445 (1958); **24**, 1238 (1960).
260. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., ДАН СССР, **141**, 338 (1961).
261. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Кристаллография, **7**, 322 (1962).
262. Ходаков А. Л., Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Крамаров О. П., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 1, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 294.
263. Хучуа Н. П., Лычкатая Л. Ф., Изв. АН СССР., серия физич. **28**, 708 (1964).
264. Черепанов А. М., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 457.
265. Черепанов А. М., Богданов С. В., Разбаш Р. Я., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1497 (1958).
266. Черный Б. К., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 385.
267. Шолохович М. Л., Варичева В. И., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1449 (1958).
268. Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1242 (1960).
269. Шолохович М. Л., Ходаков А. Л., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 3, Изд-во АН СССР, 1961, стр. 463.
270. Шувалов Л. А., Минаева К. А., ДАН СССР, **146**, 808 (1962).
271. Andrich E., Van der Sterre T., Elektron. Rundschau, **17**, 63 (1963).
272. Arend H., Coufova P., Czech. Journ. Phys., **13**, 55 (1963).
273. Barker A. S., Tinkham M., Phys. Rev., **125**, 1527 (1962).
274. Barnett H. M., Journ. Appl. Phys., **33**, 1606 (1962).
275. Barret H. H., Journ. Appl. Phys., **35**, 1420 (1964).
276. Bell R. O., Rupprecht G., Phys. Rev., **129**, 90 (1963).
277. Berlincourt D., IRE Nat. Convent. Rec., **7**, 227 (1959).
278. Berlincourt D., Journ. Acoust. Soc. Amer., **36**, 515 (1964).

279. Berlincourt D., Jaffe H., Krueger H. H. A., Jaffe B., Appl. Phys. Lett., **3**, 90 (1963).
280. Berlincourt D. A., Smolik C., Jaffe H., Proc. IRE, **48**, 220 (1960).
281. Bhide V. G., Deshmukh K. G., Hegde M. S., Physica, **28**, 871 (1962).
282. Bhide V. G., Multani M. S., Physica, **29**, 23 (1963).
283. Branwood A., Hughes O. H., Hurd J. D., Tredgold R. H., Proc. Phys. Soc., **79**, 1161 (1962).
284. Branwood A., Tredgold R. H., Proc. Phys. Soc., **76**, 93 (1960).
285. Bratschun W. R., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 141 (1963).
286. Bratschun W. R., Cook R. L., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 136 (1961).
287. Buhrer F., Journ. Chem. Phys., **36**, 798 (1962).
288. Cook W. R., Berlincourt D. A., Scholz F. J., Journ. Appl. Phys., **34**, 1392 (1963).
289. Cowley R. A., Phys. Rev. Lett., **9**, 159 (1962).
290. Crawford A. E., Brit. Journ. Appl. Phys., **12**, 529 (1961).
291. Doran D. G., Goettelman R., Appl. Phys. Lett., **2**, 22 (1963).
292. Dungan R. H., Barnett H. M., Stark A. H., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 382 (1962).
293. Dungan R. H., Barnett H. M., Stark A. H., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 382 (1962).
294. Dungan R. H., Golding R. D., Journ. Am. Ceram. Soc., **47**, 73 (1964).
295. Fraitova D., Zentkova A., Czech. Journ. Phys., **13**, 670 (1963).
296. Frederikse H. P., Thurber W. R., Hosler W. R., Phys. Rev., **134**, A442 (1964).
297. Fushimi S., Ikeda T., Japan. Journ. Appl. Phys., **3**, 171 (1964).
298. Gallagner P. K., Schrey F., DiMarcello F. V., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 359 (1963).
299. Gerson R., Journ. Appl. Phys., **31**, 188 (1960); **31**, 1615 (1960); **33**, 830 (1962).
300. Gerson R., Jaffe H., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 979 (1963).
301. Gerson R., Peterson J. M., Rote P. R., Journ. Appl. Phys., **34**, 3243 (1963).
302. Geusic J. E., Kurtz S. K., Nelson T. J., Wemple S. H., Appl. Phys. Lett., **2**, 185 (1963).
303. Geusic J. E., Kurtz S. K., Van Uitert L. G., Wemple S. H., Appl. Phys. Lett., **4**, 141 (1964).
304. Glaister R. M., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 348 (1960).
305. Glower D. D., Overton L. J., Appl. Phys. Lett., **3**, 35 (1963).
306. Glower D. D., Warnke D. F., Bull. Amer. Phys. Soc., 8, 62 (1963)
307. Glücksman S., Acta Phys. Polon., **23**, 397 (1963).
308. Goodman G., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 48 (1963).
309. Goodman G., Japan. Journ. Appl. Phys., **3**, 123 (1964).
310. Goulpeau L., Journ. de phys., **24**, 406 (1963).
311. Goulpeau L., Le Montagner S., Compt. rend., **255**, 849 (1962).
312. Haertling G. H., Am. Ceram. Soc. Bull., **42**, 679 (1963).
313. Hegenbarth E., Phys. Stat. Sol., **2**, 1544 (1962).
314. Heywang W., Solid State Electronics, **3**, 51 (1961); **6**, 333 (1964).
315. Heywang W., Zs. angew. Phys., **16**, 1 (1963).
316. Ikeda T., Fushimi S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1202 (1962).
317. Iwai T., Horie T., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1142 (1962).
318. Ikeda T., Okano T., Japan. Journ. Appl. Phys., **2**, 63 (1963); **3**, 63 (1964).

319. Ikeda T., Okano T., Watanabe M., Japan. Journ. Appl. Phys., **1**, 218 (1962).
320. Iwasaki H., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 779 (1962).
321. Iwasaki H., Japan. Journ. Appl. Phys., **2**, 737 (1963).
322. Iwasaki H., Ikeda T., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 157 (1963).
323. Joseph R. I., Silverman B. D., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1349 (1963).
324. Katz L., Ueda R., Megaw H. D., Acta Cryst., **16** Suppl., A189 (1963).
325. Kawabe K., Inuishi Y., Japan. Journ. Appl. Phys., **2**, 590 (1963).
326. Kinase W., Ishibashi Y., Kurasawa Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 273 (1964).
327. Lapluye G., Morinet G., Palla P., Compt. rend., **250**, 79 (1960).
328. Lefkowitz I., Megaw H. D., Acta Cryst., **16** Suppl., A188 (1963).
329. Levialdi A., Schoijet M., Phys. Stat. Sol., **3**, 322 (1963).
330. MacChesney J. B., Gallagher P. K., DiMarcello F. V., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 197 (1963).
331. Martin H. J., Die Ferroelektrika, Leipzig, 1964.
332. Mattes B. L., Journ. Appl. Phys., **34**, 682 (1963).
333. Miller R. C., Spitzer W. G., Phys. Rev., **129**, 94 (1963).
334. Miller R. C., Wood E. A., Remeika J. P., Savage A., Journ. Appl. Phys., **33**, 1623 (1962).
335. Mitsui T., Westphal W. B., Phys. Rev., **124**, 1354 (1961).
336. Narayanan P. S., Vedam K., Zs. Phys., **163**, 158 (1961).
337. Nomura S., Kobayashi J., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 114 (1958).
338. Pajak Z., Acta Phys. Polon., **18**, 473 (1959).
339. Peria W. T., Bratschun W. R., Fenity R. D., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 249 (1961).
340. Pulvari C. F., Phys. Rev., **120**, 1670 (1960).
341. Rajagopal A. K., Srinivasan R., Journ. Phys. Chem. Solids., **23**, 633 (1962).
342. Rajagopal A. K., Srinivasan R., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 633 (1962).
343. Reynolds C. E., Seay G. E., Journ. Appl. Phys., **33**, 2234 (1962).
344. Rimai L., de Mars G. A., Phys. Rev., **127**, 702 (1962).
345. Rupprecht G., Bell R. O., Silverman B. D., Phys. Rev., **123**, 97 (1961).
346. Rupprecht G., Bell R. O., Phys. Rev., **125**, 1915 (1962).
347. Ryan F. M., Subbarao E. C., Appl. Phys. Lett., **1**, 69 (1963).
348. Saburi O., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 733 (1960).
349. Saburi O., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 54 (1961).
350. Salzberg C. D., Journ. Optic. Soc. Amer., **51**, 1149 (1963).
351. Sauer H. A., Fisher J. R., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 297 (1960).
352. Sawaguchi E., Kikuchi A., Kodera Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1666 (1962).
353. Sawaguchi E., Kikuchi A., Kodera Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 459 (1963).
354. Schmidt G., Hegenbarth E., Phys. Stat. Sol., **3**, 329 (1963).
355. Schooley J. F., Hosler W. R., Cohen M. L., Phys. Rev. Lett., **12**, 474 (1964).
356. Silverman B. D., Koster G. F., Zs. Phys., **165**, 334 (1961).
357. Silverman B. D., Phys. Rev., **125**, 1921 (1962).

358. Spitzer W. G., Miller R., Kleinman D. A., Howarth L. E., Phys. Rev., **126**, 1710 (1962).
359. Stanford A. L., Phys. Rev., **124**, 408 (1961).
360. Subbarao E. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 119 (1960).
361. Tanisaki S., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 680 (1959); **15**, 566 (1960).
362. Tennery V. J., Cook R. L., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 187 (1961).
363. Tien T. Y., Carlson W. G., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 567 (1962).
364. Tien T. Y., Subbarao E. C., Hrizo J., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 572 (1962).
365. Weik H., Acta Cryst., **16** Suppl., A123 (1963).
366. Weik H., Lambert M., Phys. Rev. Lett., **10**, 51 (1963).
367. Wells M., Megaw H. D., Proc. Phys. Soc., **78**, 1258 (1961).
368. Wemple S. H., Bull. Amer. Phys. Soc., 8, 62 (1963).
369. Wentz J. L., Kennedy L. Z., Journ. Appl. Phys., **35**, 1767 (1964).
370. Wilcox D. L., Cook R. L., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 343 (1963).
371. Wilson G. W., Schomberg S., Journ. Appl. Phys., **34**, 3055 (1963).
372. Wood E. A., Miller R. C., Remeika J. P., Acta Cryst., **15**, 1273 (1962).

Глава VI

СМЕШАННЫЕ СЛОЖНЫЕ ОКИСЛЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Довольно большое число двойных и сложных окислов, не обладающих перовскитовой структурой, также обнаруживают сегнетоэлектрические свойства. Характерными примерами сегнетоэлектриков этого типа можно считать пироniобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ и метаниобат свинца $PbNb_2O_6$. На первый взгляд между соединениями этой группы и перовскитоподобными кристаллами нет никакой связи, помимо того обстоятельства, что и те и другие являются смешанными окислами. Однако более внимательное рассмотрение показывает, что все эти соединения по своим кристаллохимическим и структурным характеристикам весьма близки как друг к другу, так и к семейству перовскита.

Эта общая черта состоит в том, что в структуре этих соединений всегда можно выделить октаэдр ионов кислорода, окружающих ион переходного металла. Роль BO_6-октаэдров уже была нами отмечена при рассмотрении перовскитовых соединений типа ABO_3, в которых расположение этих октаэдров приводило к образованию бесконечных линейных цепочек $B-O-B-O-B$ вдоль направлений $\langle 100\rangle$. Такое расположение, как было показано, весьма благоприятно для проявления сил дальнодействия типа диполь-дипольного взаимодействия и, следовательно, для возникновения сегнетоэлектрических свойств. Большинство соединений, которые мы рассмотрим в этой главе, имеют химические формулы типа $A_2B_2O_7$ или AB_2O_6 и содержат BO_6-октаэдры; при этом они обладают близкими структурными характеристиками, которые более сложны, чем у соединений типа перовскита. Поэтому все эти сегнетоэлектрики, включая и перовскитовые, в литературе часто называют кислородно-октаэдрическими сегнетоэлектриками.

Разумеется, присутствие октаэдров BO_6 как основы структурного мотива специфично не только для этих сегнетоэлектрических кристаллов, а является общей чертой сложных окислов переходных металлов. Это особенно наглядно показали Хегг и Магнели [17] на примере вольфрамовых бронз типа A_xWO_{3-x}, где A — щелочной металл (K, Na или Li). Авторы показали, что структура таких соединений характеризуется периодическим расположением

октаэдров WO_6 в плоскости (001), так что вдоль направления [001] возникают линейные цепочки W — O — W. Позже Магнели [26] и Уедсли [51] обнаружили новые примеры аналогичных структур среди сложных окислов, содержащих V, Ti, Nb или Ta. Следует заметить, что именно эти металлы (в соединении с такими крупными и сильно поляризующимися атомами, как Pb, Cd, Ba или Sr) играют важную роль в возникновении сегнетоэлектрических свойств соединений, которые будут рассматриваться в этой главе.

§ 2. СОЕДИНЕНИЯ ТИПА ПИРОХЛОРА

Ряд сложных окислов с общей формулой $A_2B_2O_7$ обладают структурой, подобной структуре минерала пирохлора $CaNaNb_2O_6F$, поэтому их относят к группе пирохлора (или пирохлорита)[1]). В зависимости от валентности ионов A и B подобные соединения могут быть представлены формулами $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ и $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Из соединений первой группы $Cd_2Ta_2O_7$, $Ca_2Ta_2O_7$ и $Pb_2Sb_2O_7$ кристаллизуются в кубической решетке [2], в то время как $Pb_2Nb_2O_7$ и $Pb_2Ta_2O_7$ обнаруживают ромбоэдрическое искажение кубической пирохлоровой структуры [25]. Попытки обнаружить сегнетоэлектрические переходы в этих соединениях успеха не имели. В пирониобате свинца при 14° K был обнаружен размытый пик диэлектрической проницаемости, однако никаких данных о сегнетоэлектрической активности получено не было [18, 34].

Рот [30], исследовавший вторую группу соединений типа пирохлора ($A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$), нашел, что следующие комбинации ионов A и B приводят к кубической структуре типа пирохлора:

A^{3+}	B^{4+}
Sm, Gd, Dy, Y, Yb	Ti
La, Nd	Sn
La, Nd, Y	Zr

Однако данных о диэлектрических свойствах этих соединений пока нет.

Единственными сегнетоэлектрическими представителями группы пирохлора являются пирониобат кадмия $Cd_2Nb_2O_7$ и несколько твердых растворов, в которых Cd замещен на Pb или Ca, а Nb — на Ta. Следует отметить, однако, что структура типа пирохлора может также встречаться в соединениях с формулой $A_{1+x}A'_{1-x}B_2O_{6+x}C_{1-x}$. Действительно, сам минерал пирохлор

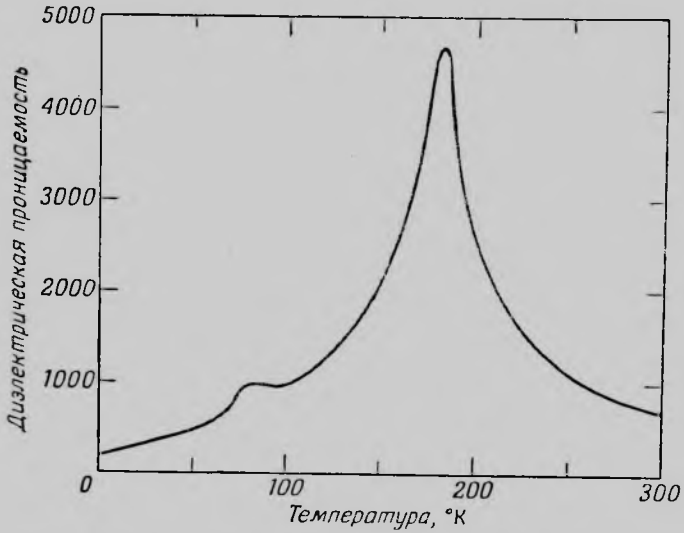
[1]) О кристаллохимии минералов типа пирохлора см. [74].— *Прим. ред.*

($CaNaNb_2O_6F$) тоже имеет химическую формулу данного типа, которая подчеркивает тот факт, что «седьмые» кислороды соединений типа $A_2B_2O_7$ не входят в каркас структуры; и в самом деле этот кислород может отсутствовать, если, конечно, обеспечивается суммарная электрическая нейтральность за счет отсутствия некоторых ионов A. Подобным примером является соединение $Pb_{1,5}Nb_2O_{6,5}$, у которого Кук и Яффе [4] обнаружили кубическую структуру типа пирохлора. Позднее Рот [31] показал, что формулу этого соединения следует писать в виде $3PbO \cdot 2Nb_2O_5$ в соответствии с фазовой диаграммой системы PbO — Nb_2O_5. Однако это соединение существует лишь в весьма узком интервале составов. Это свидетельствует о том, что соединения типа $A_{2-x}B_2O_{7-x}$ вовсе не обязательно существуют при любом значении x, заключенном между 0 и 1. Хотелось бы, однако, подчеркнуть, что дальнейшие диэлектрические исследования соединения группы пирохлора могут, возможно, привести к открытию новых сегнетоэлектриков среди представителей этого семейства.

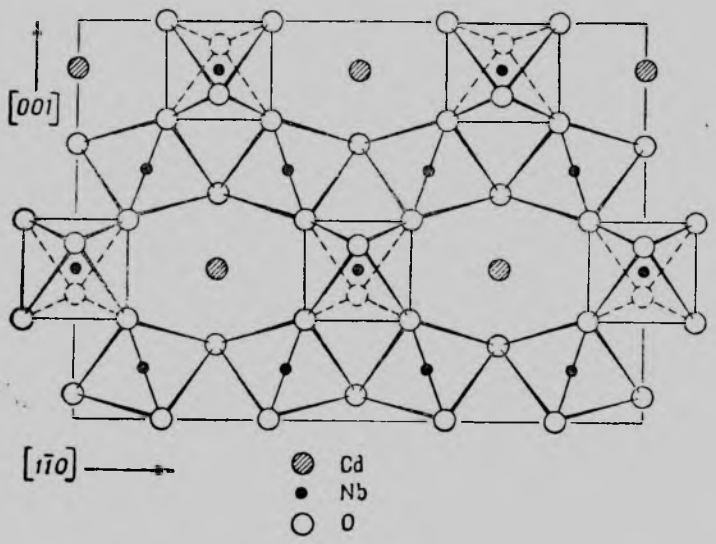
ПИРОНИОБАТ КАДМИЯ

Сегнетоэлектрические свойства $Cd_2Nb_2O_7$ были открыты Куком и Яффе [4] в 1952 г. Точка Кюри этого соединения находится при 185° К, а температурная зависимость диэлектрической проницаемости имеет такой же вид, как у сегнетоэлектриков, рассмотренных нами ранее. Выше точки Кюри выполняется закон Кюри—Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$ с константой Кюри $C \approx 7 \cdot 10^4$ *град*. Как видно из фиг. 6.1, при 85° К имеется вторая, меньшая аномалия диэлектрической проницаемости, что свидетельствует еще об одном фазовом переходе [18, 34]. Петли сегнетоэлектрического гистерезиса наблюдаются вплоть до 4° К.

Кристаллы в кубической фазе относятся к пространственной группе $Fd3m$; параметр элементарной ячейки a при комнатной температуре равен 10,372 Å; в ячейке содержится восемь формульных единиц. Структуру этого соединения и других аналогичных соединений впервые исследовал Бистрем [2]. На фиг. 6.2 схематически изображена проекция структуры на плоскость (110), отражающая пространственную систему октаэдров NbO_6, соединяющихся друг с другом вершинами. Следовательно, структурный каркас может быть охарактеризован формулой $(Nb_2O_6)_\infty$. Форма октаэдра определяется параметром x; для правильного октаэдра $x = 5/16 = 0{,}312$. В монокристаллах $Cd_2Nb_2O_7$ этот параметр оказался равным 0,305 [25]; следовательно, октаэдры NbO_6 слегка искажены. Сравнение этой структуры со структурой перовскита показывает, что главное отличие состоит в относительной ориентации кислородных октаэдров. В $Cd_2Nb_2O_7$ расположение ато-



Ф и г. 6.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамического $Cd_2Nb_2O_7$ (по Халму [18]).



Ф и г. 6.2. Схематическое изображение проекции структуры $Cd_2Nb_2O_7$ на плоскость (110) (по Иона и др. [25]).

На проекции не показаны ионы Cd, которые перекрываются с ионами Nb в точках ($^1/_8$, $^1/_8$) и т. д., а также кислороды, не входящие в Nb-октаэдры («седьмые кислороды»), расположенные над ионами Cd и под ними.

мов таково, что цепочки O — Nb — O образуют зигзагообразные линии, приблизительно параллельные направлениям ⟨110⟩. Ионы кадмия и кислороды, не входящие в NbO_6-октаэдры (так называемые «седьмые» кислороды), занимают пустоты в каркасе.

Изучение диэлектрических и оптических свойств монокристаллов $Cd_2Nb_2O_7$, а также их рентгеноструктурное исследование были проведены Иона и др. [25][1]). Выращенные этими авторами монокристаллы имели октаэдрический габитус, так что главные плоскости пластинчатых образцов были перпендикулярны направлениям ⟨111⟩[2]). Поэтому диэлектрические измерения могли быть выполнены только в электрических полях, приложенных в направлении [111]. Измеренное значение спонтанной поляризации в этом направлении оказалось равным примерно $6 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Остается, однако, неясным, является ли эта величина истинным значением P_s, поскольку симметрию полярной фазы определить не удалось, несмотря на применение рентгеновских и оптических методов. Вайсенбергограммы, снятые при температурах ниже точки Кюри, обнаружили весьма малое искажение кубической решетки, которое можно объяснить возникновением тетрагональной структуры с $a = 10{,}364$ Å, $c/a = 1{,}0005$.

Деннер и Пепинский [6] провели калориметрические измерения на керамических образцах $Cd_2Nb_2O_7$ в окрестности точки Кюри, где обнаруживается аномалия теплоемкости. Рассчитанное значение теплоты перехода равно 18 *кал/моль*. Как видно из табл. 4.2, это значение удовлетворительно согласуется с вычисленным на основе диэлектрических измерений по формуле (4.7).

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ПИРОНИОБАТ КАДМИЯ

Системы твердых растворов $Cd_2Nb_2O_7$ и соответственно $Pb_2Nb_2O_7$, $Ca_2Nb_2O_7$ или $Cd_2Ta_2O_7$ изучались Иона и др. [25]; результаты исследований представлены на фиг. 6.3. Точка Кюри этих твердых растворов всегда лежит при более низких температурах, чем у чистого $Cd_2Nb_2O_7$. Данные для твердых растворов $Cd_2(Nb,Ta)_2O_7$ не приведены на фиг. 6.3,*а*, так как они полностью совпадают с данными для $(Cd,Pb)_2Nb_2O_7$. Температура второго перехода, по-видимому, также снижается при введении замещающих ионов.

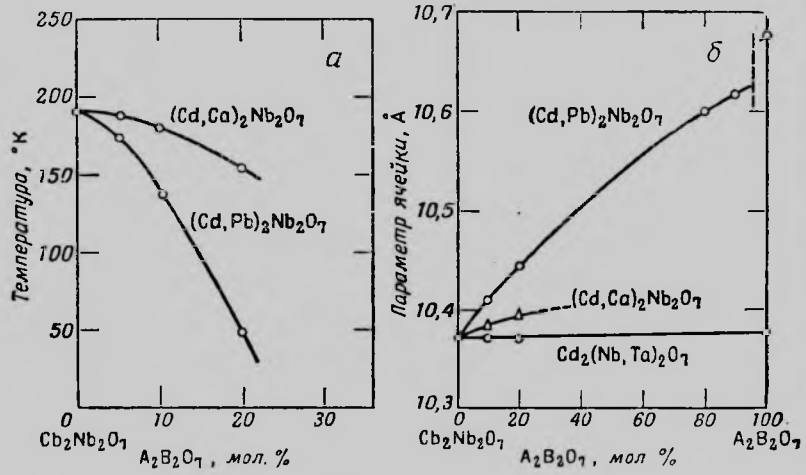
Зависимость постоянной решетки от состава для фазы, существующей при комнатных температурах, приведена на фиг. 6.3,*б*. В системе $(Cd,Pb)_2Nb_2O_7$ образуются твердые растворы с кубической структурой типа пирохлора, за исключением весьма узкой

---

[1]) См. также [107].— *Прим. ред.*

[2]) О получении монокристаллов $Cd_2Nb_2O_7$ см. [114].—*Прим. ред.*

области вблизи чистого $Pb_2Nb_2O_7$, имеющего ромбоэдрически искаженную решетку. В системе же $(Cd,Ca)_2Nb_2O_7$ твердые растворы со структурой типа пирохлора образуются лишь при менее чем 20-процентном содержании $Ca_2Nb_2O_7$, структура которого отлична от структуры пирохлора.



Ф и г. 6.3. Свойства твердых растворов $Cd_2Nb_2O_7$ с другими соединениями с формулой $A_2B_2O_7$ (по Иона и др. [25]).

а — зависимость температуры Кюри от состава; *б* — зависимость параметра элементарной ячейки от состава.

Исупов и Хомутецкий [19] исследовали замещение Cd ионами Sr, Zn, Mg и «смешанным» ионом $(Na_{0,5},Bi_{0,5})$. Во всех случаях у твердых растворов температура Кюри оказывалась ниже, чем у чистого $Cd_2Nb_2O_7$[1]).

§ 3. ПИРОТАНТАЛАТ СТРОНЦИЯ

Сегнетоэлектрические свойства $Sr_2Ta_2O_7$ были обнаружены Смоленским и др. [37] и изучены Исуповым [19]. Точка Кюри $Sr_2Ta_2O_7$, установленная по аномалии диэлектрической проницаемости, лежит вблизи —80° С; к настоящему времени еще не проведено полное структурное исследование полярной и неполярной фаз этого соединения. По-видимому, кристаллы $Sr_2Ta_2O_7$ не обладают структурой типа пирохлора, хотя детали структуры и не известны. Исмаилзаде [22], обнаруживший тетрагональную

[1]) Структура этих твердых растворов исследована Исмаилзаде [23]. Свойства твердых растворов $BaTiO_3$ с несегнетоэлектрическими пиро- и метаниобатами и танталатами изучались в [79, 80, 90].— *Прим. ред.*

симметрию при комнатной температуре, приводит следующие значения параметров ячейки:

$$a = 10{,}63\ \text{Å}, \qquad c = 10{,}91\ \text{Å}.$$

Смоленский и др. [37] исследовали ряд твердых растворов, содержащих $Sr_2Ta_2O_7$, в первую очередь обращая внимание на зависимость температуры Кюри от состава. Было найдено, что замещение Ta на Nb вызывает необычайно резкое повышение температуры Кюри. Так, для состава $Sr_2(Ta_{0,8},Nb_{0,2})O_7$, который, по-видимому, находится на границе существования твердых растворов, точка Кюри лежит при 400° С. Замещение Sr на Ca также сдвигает точку Кюри в сторону высоких температур, хотя и менее резко. Наоборот, замена Sr на Ba приводит к снижению температуры Кюри. Во всех этих твердых растворах диэлектрическая проницаемость испытывает аномалию при сегнетоэлектрическом переходе, но ни в одном случае не наблюдается очень острого пика.

§ 4. МЕТАНИОБАТ СВИНЦА, МЕТАТАНТАЛАТ СВИНЦА И ИХ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ

МЕТАНИОБАТ СВИНЦА

Сегнетоэлектрические свойства $PbNb_2O_6$ были открыты Гудменом [15] в 1953 г. Температура Кюри этого соединения равна 570° С; это самая высокая температура сегнетоэлектрического фазового перехода, известная в настоящее время[1]). Как видно из фиг. 6.4, диэлектрическая аномалия при переходе имеет характер, типичный для окисных сегнетоэлектриков. Диэлектрическая проницаемость выше точки Кюри подчиняется закону Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T - T_0)$, где $C = 3 \cdot 10^5$ *град*. Надежные данные о величине спонтанной поляризации пока отсутствуют.

Сегнетоэлектрическая фаза обладает ромбической симметрией; параметры элементарной ячейки при комнатной температуре имеют следующие значения [8]:

$$a = 17{,}51\ \text{Å}, \qquad b = 17{,}81\ \text{Å}, \qquad c = 2 \cdot 3{,}86\ \text{Å}.$$

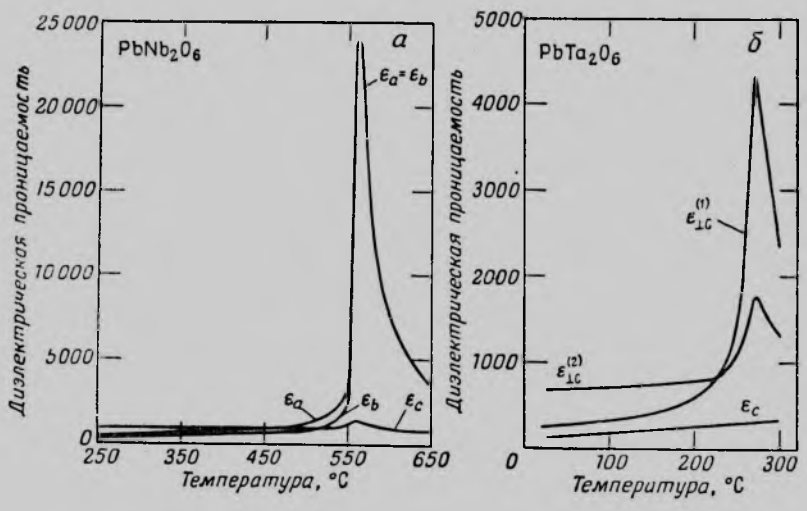
Ячейка содержит 20 формульных единиц. Направление вектора спонтанной поляризации точно не известно, но имеются данные, что он лежит в плоскости (001); вероятнее всего, он параллелен оси b, поэтому отношение $b/a = 1{,}017$ можно рассматривать как

[1]) Это утверждение уже не соответствует действительности: Суббарао [47] обнаружил сегнетоэлектрическую активность у $Bi_4Ti_3O_{12}$ с точкой Кюри 675° С (см. табл. 6.2).

меру спонтанной деформации. На фиг. 6.5 представлена температурная зависимость параметров элементарной ячейки; неполярная фаза выше точки Кюри имеет тетрагональную симметрию, а параметры элементарной ячейки, которая содержит пять формульных единиц, следующие:

$$a = 12{,}46\ \text{Å}, \qquad c = 3{,}907\ \text{Å}.$$

Структура этой тетрагональной фазы очень близка к структуре некоторых вольфрамовых бронз (например, $K_{0,57}WO_3$), что впервые обнаружили Френкомб и Льюис [8]. Эта последняя структура в свою очередь может быть получена из структуры $BaTiO_3$

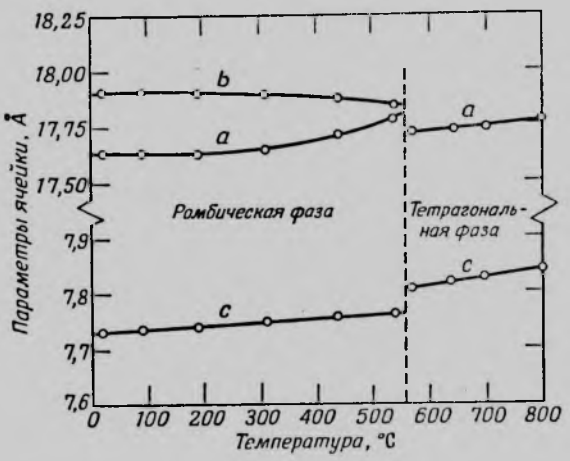


Ф и г. 6.4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристаллов $PbNb_2O_6$ и $PbTa_2O_6$.

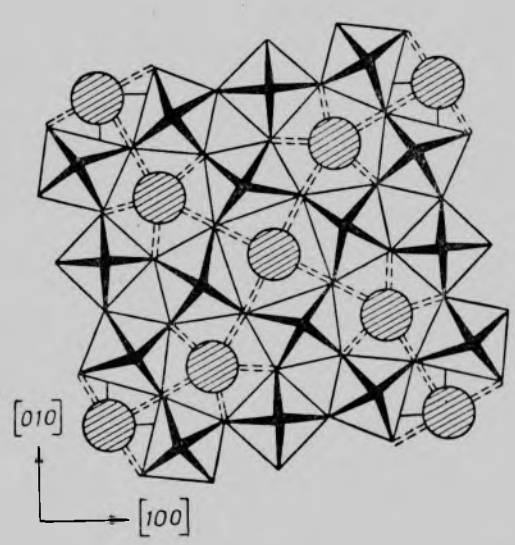
а — $PbNb_2O_6$ (по Френкомбу и Льюису [8]); *б* — $PbTa_2O_6$; индексы (*1*) и (*2*) соответствуют различным направлениям для одного и того же образца (по Суббарао и др. [36]).

посредством определенных атомных перестановок, так что в конце концов обнаруживается довольно заметная структурная близость между $BaTiO_3$ и $PbNb_2O_6$.

Схематическое изображение проекции этой структуры на плоскость (001) приведено на фиг. 6.6. Оказывается, что не только параметр *c* элементарной ячейки очень близок к параметру решетки перовскита, но что в сетке октаэдров, изображенных на фиг. 6.6, можно выявить некоторые «строительные единицы» перовскитовой структуры. Уедсли [51] описал этот тип структуры, исходя из представления о сквозных каналах, характерных для структур целого ряда соединений. Кислородные октаэдры расположены



Ф и г. 6.5. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки $PbNb_2O_6$ (по Френкомбу и Льюису [8]).
Более новые результаты Суббарао [44] показывают, однако, что переход из ромбической фазы в тетрагональную сопровождается расширением вдоль оси *a*.



Ф и г. 6.6. Схематическое изображение проекции структуры соединений типа $PbNb_2O_6$ на плоскость (001) (по Френкомбу и Льюису [8]).
Используются тетрагональные оси ($a = 12{,}46$A). Ионы Pb^{2+}, обозначенные кружками ($z = 0$), расположены в «каналах», образованных октаэдрами NbO_6 ($z = \pm 1/2$).

так, что возникают каналы, определенным образом ориентированные в кристалле и параллельные друг другу. При этом канал рассматривается как непрерывная цепочка полиэдров, часть из которых может быть занята дополнительными атомами. В тетрагональном $PbNb_2O_6$ один вид таких полиэдров образуется пятичленными кольцами октаэдров NbO_6 и может быть занят ионами Pb с координационным числом 10. Другие ионы свинца, обладающие координационным числом 8, располагаются в центрах другого сорта полиэдров, ограниченных четырехчленными кольцами октаэдров NbO_6 и представляющих собой упомянутые выше «строительные единицы» перовскитовой структуры. Можно отметить, что в структуре $PbNb_2O_6$ заняты только пять из шести имеющихся положений свинца.

Несмотря на родство структур $PbNb_2O_6$ и $BaTiO_3$ (через тетрагональные вольфрамовые бронзы), эти вещества существенно различаются по своим сегнетоэлектрическим свойствам. В то время как полярная ось тетрагональной фазы $BaTiO_3$ может иметь любое из шести эквивалентных направлений, поскольку неполярная фаза имеет кубическую симметрию, полярная ось ромбической фазы $PbNb_2O_6$ может лежать лишь в плоскости (001) неполярной тетрагональной фазы.

Одна из особенностей $PbNb_2O_6$ состоит в том, что сегнетоэлектрическая фаза может быть получена лишь при закалке от температур, бóльших 1250° С. Процесс закалки не очень чувствителен к скорости охлаждения (в частности, вполне достаточно естественное охлаждение в обычной печи), однако нагревание выше 1250° С — *обязательное* условие возникновения сегнетоэлектрической фазы. Образцы $PbNb_2O_6$, приготовленные при меньшей температуре, обладают ромбоэдрической структурой и не обнаруживают сегнетоэлектрической активности. При нагревании до 700° С сегнетоэлектрическая ромбическая фаза переходит в ромбоэдрическую [32]. В связи с этим следует вспомнить о существовании гексагональной фазы $BaTiO_3$, которая также может быть получена путем закаливания от достаточно высоких температур (превосходящих 1460° С). В $BaTiO_3$, однако, при низких температурах стабильна как раз сегнетоэлектрическая фаза. Полиморфизм $PbNb_2O_6$ был впервые отмечен Френкомбом [9] и подробно исследован Ротом [31] при изучении фазовой диаграммы системы PbO — Nb_2O_5 [1]).

МЕТАТАНТАЛАТ СВИНЦА

Сегнетоэлектрические свойства $PbTa_2O_6$ обнаружили Смоленский и Аграновская [35]; позднее их подробно изучили Исупов [23] и Исмаилзаде [24] на керамических образцах. Сравнительно

[1]) См. также [116, 117].— *Прим. ред.*

недавно Суббарао и др. [36] исследовали монокристаллические образцы. Температура Кюри метатанталата свинца составляет 260° С, а его диэлектрические свойства весьма близки к свойствам $PbNb_2O_6$, рассмотренным нами выше (см. фиг. 6.4). Константа Кюри $C = 1{,}5 \cdot 10^5$ *град*, а спонтанная поляризация монокристаллов при комнатной температуре равна $10 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}

Таблица 6.1

Кристаллографические и диэлектрические данные $PbNb_2O_6$ и $PbTa_2O_6$

Ссылки на литературу даны в тексте.

	$PbNb_2O_6$	$PbTa_2O_6$
Полиморфизм	Ниже 1250° С стабильна ромбоэдрическая фаза. Выше 1250° С стабильна ромбическая фаза. Сегнетоэлектрическая фаза может быть получена при закалке до комнатных температур	При приготовлении ниже 1150° С образуется ромбоэдрическая фаза. При обжиге выше 1150° С соединение переходит в ромбическую сегнетоэлектрическую фазу
Кристаллографические данные сегнетоэлектрической фазы при комнатной температуре	Ромбическая структура; $a = 17{,}51$ Å, $b = 17{,}81$ Å, $c = 2 \cdot 3{,}86$ Å $b/a = 1{,}017$; 20 молекул в ячейке	Ромбическая структура; $a = 17{,}68$ Å, $b = 17{,}72$ Å, $c = 2 \cdot 3{,}877$ Å $b/a = 1{,}002$
Температура Кюри, ° С	570	260
Константа Кюри, ° С	$3 \cdot 10^5$	$1{,}5 \cdot 10^5$
Спонтанная поляризация при комнатной температуре, *к/см*^{2}	?	$10 \cdot 10^{-6}$
Кристаллографические данные неполярной фазы	Тетрагональная структура; $a = 12{,}46$ Å, $c = 3{,}907$ Å; 5 молекул в ячейке	Ромбическая структура

[36]. Сходство между $PbTa_2O_6$ и $PbNb_2O_6$ распространяется также на их полиморфизм: сегнетоэлектрическая фаза $PbTa_2O_6$ может быть получена лишь путем обжига керамики при температурах выше 1150° С. Приготовленные ниже этой температуры образцы принадлежат к ромбоэдрической фазе и не являются сегнетоэлектриками.

Приведем параметры сегнетоэлектрической (ромбической) фазы, которые были измерены на монокристаллических образцах [36]:

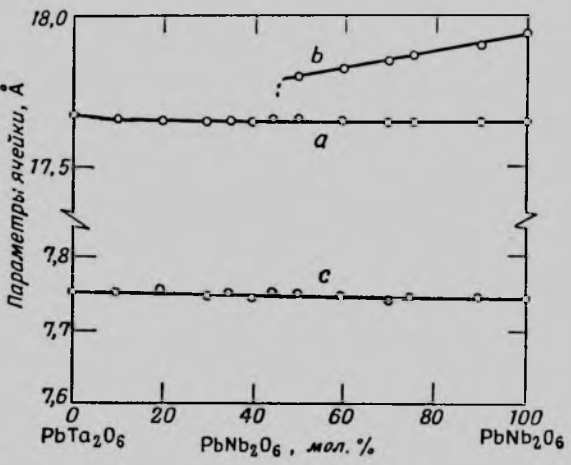
$$a = 17{,}68\ \text{Å}, \quad b = 17{,}72\ \text{Å}, \quad c = 2 \cdot 3{,}877\ \text{Å}.$$

Эти данные указывают на небольшое ромбическое искажение ($b/a = 1{,}002$). На основании более ранних исследований, выполненных на поликристаллах, Френкомб и Льюис [8] пришли к выводу, что $PbTa_2O_6$ обладает тетрагональной симметрией, а Исмаил-заде [24] считает симметрию ромбической (с $b/a = 1{,}006$.) На основании этих диэлектрических и кристаллографических данных можно сделать вывод о том, что $PbTa_2O_6$ и $PbNb_2O_6$ изоморфны. Однако исследования монокристаллов, выполненные Суббарао и др. [36], показали, что эти соединения не изоструктурны. Их сегнетоэлектрические фазы скорее следует рассматривать как две различные модификации одной и той же основной структуры. Это обстоятельство было подтверждено изучением твердых растворов $Pb(Ta,Nb)_2O_6$ (рассматриваемых ниже) и оптическим исследованием монокристаллов $PbTa_2O_6$.

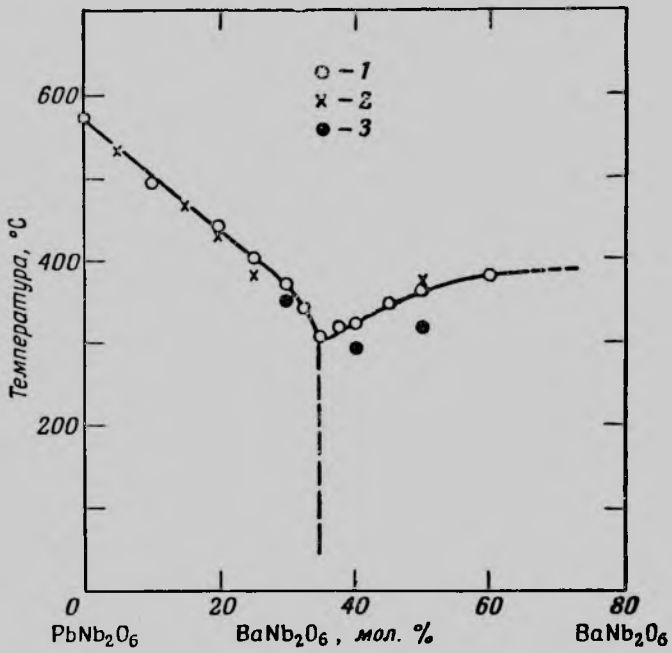
В ходе оптических исследований было обнаружено, что симметрия $PbTa_2O_6$ при повышении температуры приближается к тетрагональной, хотя и не достигает ее; выше точки Кюри структура остается еще ромбической, хотя, разумеется, отличной от структуры сегнетоэлектрической фазы. Это отличает $PbTa_2O_6$ от $PbNb_2O_6$ и подчеркивает важное различие сегнетоэлектрических характеристик указанных двух кристаллов. В то время как в $PbNb_2O_6$ полярная ось может лежать вдоль любого из четырех эквивалентных направлений в плоскости (001), в $PbTa_2O_6$ она может иметь только две антипараллельные ориентации в соответствии с симметрией несегнетоэлектрической фазы. Поэтому при воздействии внешнего электрического поля полярная ось не может быть повернута на 90° и переполяризация осуществляется лишь путем движения 180°-стенок. Сравнительные характеристики $PbNb_2O_6$ и $PbTa_2O_6$ приведены в табл. 6.1.

ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ НИОБАТА И ТАНТАЛАТА СВИНЦА

Суббарао и др. [36] изучили фазовую диаграмму твердых растворов системы $Pb(Nb,Ta)_2O_6$. Зависимость параметров ячейки от состава представлена на фиг. 6.7. Для состава $Pb(Nb_{0,55}Ta_{0,45})_2O_6$



Ф и г. 6.7. Зависимость параметров элементарной ячейки твердых растворов $Pb(Ta,Nb)_2O_6$ от состава (по Суббарао и др. [36]).



Ф и г. 6.8. Зависимость температуры Кюри твердых растворов $(Pb, Ba)Nb_2O_6$ от состава.

1 — данные Суббарао и др. [36]; *2* — данные Гудмена (см. [36]); *3* — данные Исупова и Коснкова [21].

имеется четко выраженный скачок параметра ячейки; это показывает, что граничные соединения данной системы неизоструктурны, как уже обсуждалось выше. Тот же эффект наблюдался при изучении зависимости температуры Кюри от состава. Эта зависимость линейна в интервале от 570 до 260° С, однако для состава $Pb(Nb_{0,55},Ta_{0,45})_2O_6$ наблюдается изменение наклона прямой, что указывает на существование в системе фазовой границы.

Ряд авторов исследовали много других твердых растворов, содержащих $PbNb_2O_6$ и $PbTa_2O_6$. Замещение Pb на Ba, Sr или Ca понижает температуру Кюри. Интересными особенностями обладает, в частности, система $(Pb,Ba)Nb_2O_6$ [14, 21, 24, 36, 45][1]). Так, температура Кюри обнаруживает минимум для состава с 35% Ba (фиг. 6.8). Для более высоких концентраций Ba (от 35 до 60%) соответствующие твердые растворы имеют сегнетоэлектрическую фазу, параметр *c* которой примерно в 2 раза меньше соответствующего параметра чистых $PbTa_2O_6$ и $PbNb_2O_6$.

Заканчивая рассмотрение свойств этих кристаллов, упомянем, что общие обзоры различных соединений типа AB_2O_6 даны Котсом и Кэем [5] и Исуповым [20]. Котс и Кэй [5] сообщили также о сегнетоэлектрических свойствах $BaNb_2O_6$, $MnTa_2O_6$ и $AlNb_3O_9$, однако, прежде чем делать окончательные выводы, необходимо подробно исследовать диэлектрические свойства и структуру этих соединений.

§ 5. НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКИЕ ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА AB_2O_6

Как было указано выше, в решетке $PbNb_2O_6$ в каналах, образованных цепочками полиэдров, имеются вакантные места, которые могут быть заняты дополнительными атомами. Поэтому на основе $PbNb_2O_6$ значительно легче образуются нестехиометрические твердые растворы, чем на основе какого-либо другого сложного окисла, рассмотренного выше. Подобные нестехиометрические твердые растворы могут быть записаны следующим образом:

$Pb_{1+x}(B_x, Nb_{1-x})_2O_6$, где B = Ti, Zr или Sn;

$(Pb_{1-x}, A_{2x})Nb_2O_6$, где A = Na, Li, Rb, K или Cs;

$(Pb_{1-x}, A_{2/3x})Nb_2O_6$ где A = Y, La или Sm.

Эти системы изучали Суббарао и Ширане [42, 43], а систему $(Pb,Na)Nb_2O_6$ — Френкомб и Льюис [10]. Различные добавки обладают, разумеется, ограниченной растворимостью в $PbNb_2O_6$.

[1]) Свойства этой системы и других твердых растворов на основе $PbNb_2O_6$ изучались также в [55, 70, 81, 82, 100, 104, 121, 66—68].— *Прим. ред.*

однако было замечено, что твердые растворы с замещением атомов свинца могут быть описаны общей формулой $A_{1+x}B_2O_6$, где x может принимать значения от —0,08 до 0,15. Это приблизительно соответствует той области, в которой калиево-вольфрамовые бронзы обладают решеткой, аналогичной решетке $PbNb_2O_6$. Все рассмотренные твердые растворы, кроме одного, обладают более низкой температурой Кюри, чем чистый $PbNb_2O_6$. Исключением из этого правила является система $Pb(Ti,Nb)_2O_6$, для которой температура Кюри возрастает с увеличением содержания Ti и достигает 590° С на границе области растворимости ($x = 0{,}1$).

Гудмен [16] недавно обнаружил новое сегнетоэлектрическое соединение $Ba(Nb_{1,5}Zr_{0,25})O_{5,25}$, принадлежащее к этому же семейству нестехиометрических твердых растворов. В ходе рентгеноструктурного анализа монокристаллов этого соединения было показано, что оно обладает ромбической (псевдотетрагональной) симметрией и имеет следующие параметры элементарной ячейки:

$$a = b = 12{,}67\ \text{Å}, \quad c = 4{,}017\text{Å}.$$

Сегнетоэлектрические петли гистерезиса наблюдались в области температур между 20 и 300° С; величина спонтанной поляризации при 25° С равна $15 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Наиболее интересная особенность этого соединения состоит в том, что никакой определенной точки Кюри в обычном смысле этого слова у него не обнаруживается: с увеличением температуры спонтанная поляризация приближается к нулю почти асимптотически подобно тому, как это бывает в случае сегнетоэлектрических переходов второго рода при действии постоянного смещающего электрического поля. Диэлектрическая проницаемость этого соединения существенно зависит от частоты.

Дальнейшие исследования соединений этой системы проводили Рот [33] и Фанг и др. [11, 12]. Оказалось, что твердые растворы могут существовать во всей области от $Ba(Nb_{1,6},Zr_{0,2})O_{5,4}$ до $Ba(Nb_{1,34},Zr_{0,33})O_{5,0}$. При рентгеновском исследовании поликристаллов этих соединений обнаружилась их большая структурная близость с тетрагональным $PbNb_2O_6$. Действительно, параметр a ($= b$) сегнетоэлектрика $Ba(Nb_{1,5},Zr_{0,25})O_{5,25}$ очень близок к межплоскостному расстоянию в направлении [110] ромбического $PbNb_2O_6$ и, разумеется, к параметру a тетрагонального $PbNb_2O_6$. Ввиду указанного сходства формулы упомянутых твердых растворов удобно записать следующим образом:

$$Ba_{1,11}(Nb_{1,78},Zr_{0,22})O_6, \quad Ba_{1,20}(Nb_{1,61},Zr_{0,39})O_6,$$

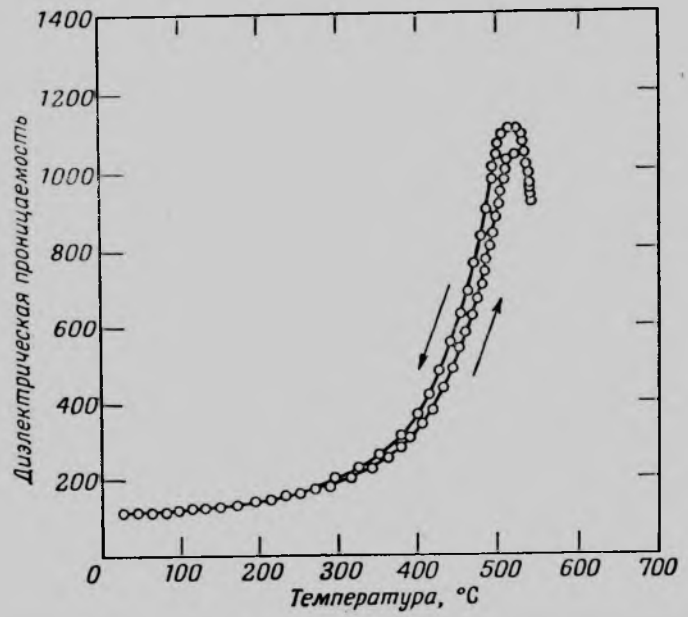
а форму сегнетоэлектрика Гудмена можно представить в виде

$$Ba_{1,14}(Nb_{1,71},Zr_{0,29})O_6.$$

При записи в таком виде отчетливо выявляется аналогия между этими соединениями и нестехиометрическими твердыми растворами типа AB_2O_6. Значительно труднее пока объяснить кристаллохимическую общность между этими типами сегнетоэлектриков[1]).

§ 6. $PbBi_2Nb_2O_9$ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Смоленский и др. [38] обнаружили сегнетоэлектрические свойства у сложного окисла $PbBi_2Nb_2O_9$. При 526° С у керамических



Ф и г. 6.9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости $PbBi_2Nb_2O_9$ (по Смоленскому и др. [37]).

образцов наблюдается заметная аномалия диэлектрической проницаемости (фиг. 6.9); но сегнетоэлектрические петли гистерезиса в интервале от комнатных температур до 200° С не были обнаружены даже при приложении весьма сильных полей (до 32 *кв/см*). Было высказано предложение, что отсутствие прямого доказательства

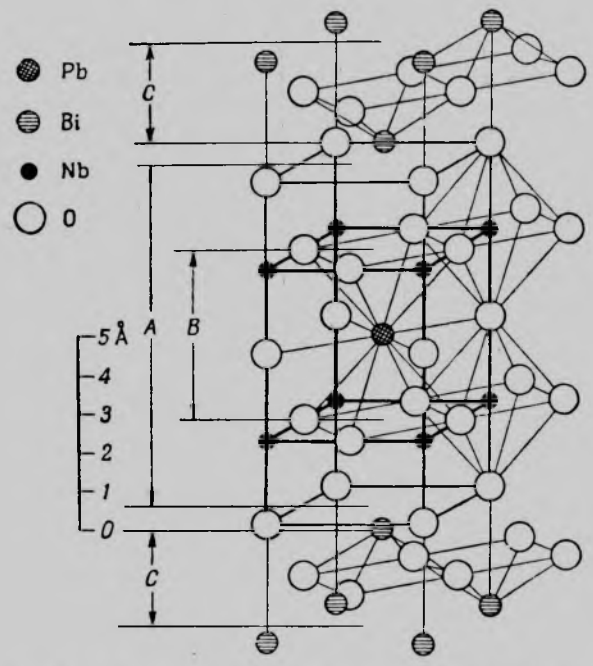
[1]) Сегнетоэлектрические свойства у твердых растворов ряда систем, содержащих $BaNb_2O_6$, обнаружены и изучены в [85, 86, 88, 56, 115] (см. также [111, 110].) Кристаллохимия и структура сегнетоэлектриков, изоморфных $PbNb_2O_6$, рассматриваются в [67, 58, 65]. Причины размытия сегнетоэлектрического фазового перехода у сегнетоэлектриков этого типа и ряда других обсуждаются в работах [60, 61, 93, 78].— *Прим. ред.*

сегнетоэлектрических свойств может быть отнесено, как и в случае $PbTiO_3$, за счет очень высоких значений коэрцитивного поля в исследованном температурном интервале.

С кристаллохимической точки зрения $PbBi_2Nb_2O_9$ более правильно записывать в виде $(Bi_2O_2)^{2+}(PbNb_2O_7)^{2-}$ и относить к большому семейству так называемых соединений замещения со слоистой структурой, общая формула которых имеет вид

$$(Bi_2O_2)^{2+}(A_{x-1}B_xO_{3x+1})^{2-},$$

где координационное число металла A (Ca, Sr, Ba и т. д.) равно 12, а координационное число элемента B (Ti, Nb, Ta) равно 6.



Фиг. 6.10. Структура кристаллов $PbBi_2Nb_2O_9$ (по Ауривиллиусу [1]).

Параметр x может принимать значения 2, 3, 4 или 5. Ауривиллиус [1] исследовал структуру указанных соединений. Оказалось, что, несмотря на сложную химическую формулу, структурная схема этих соединений очень проста: в случае $x = 2$ она может быть представлена как чередование слоя $(Bi_2O_2)^{2+}$ с двумя перовскитоподобными слоями кислородных октаэдров. Структура $PbBi_2Nb_2O_9$, схематически изображенная на фиг. 6.10, дает осно-

Таблица 6.2

Сегнетоэлектрики типа $PbBi_2Nb_2O_9$*

Исходная структура тетрагональная. Плоскости слоев перпендикулярны тетрагональной оси *c*.

x	Соединение	Параметр *c*, Å	Температура Кюри, °C	Литература
2	$PbBi_2Nb_2O_9$	25,5	550	[38, 46, 57]
2	$PbBi_2Ta_2O_9$	25,4	430	[46, 48]
2	$SrBi_2Nb_2O_9$	25,1	440	[48, 49]
2	$SrBi_2Ta_2O_9$	25,0	335	[48, 49]
2	$BaBi_2Nb_2O_9$	25,6	200	[48, 49]
2	$BaBi_2Ta_2O_9$	25,5	110	[49]
2	$CaBi_2Nb_2O_9$	25,0	~ 600	[57]
2	$CaBi_2Ta_2O_9$	25,0	~ 575	[57]
2	$Bi_3(NbTi)O_9$	25,1	~ 625	[57]
3	$Bi_4Ti_3O_{12}$	32,8	675	[13, 47, 50, 109, 108, 91, 92]
4	$BaBi_4Ti_4O_{15}$	41,9	395	[13, 46, 48, 49, 109]
4	$SrBi_4Ti_4O_{15}$	41,0	530	[48]
4	$PbBi_4Ti_4O_{15}$	41,4	570	[46, 49]
4	$Na_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	40,7	655	[49]
4	$K_{0,5}Bi_{4,5}Ti_4O_{15}$	41,2	515	[49]
5	$Pb_2Bi_4Ti_5O_{18}$	49,7	310	[49, 120]
5	$Sr_2Bi_4Ti_5O_{18}$	48,8	285	[49, 120]
5	$Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$	50,2	~ 325	[103, 108, 59]

* Таблица была несколько пересмотрена в августе 1961 г., при этом в нее было включено несколько новых представителей указанного семейства сегнетоэлектриков.

вание предполагать, что направление спонтанной поляризации параллельно плоскости слоев, поскольку в этой плоскости лежат цепочки O — Nb — O, которые, как известно, обусловливают сегнетоэлектрическую активность перовскитовых соединений. Это предположение подтверждается тем обстоятельством, что в кристаллах $PbBi_2Nb_2O_9$ обнаруживается ромбическое искажение ячейки, а именно:

$$a = 5{,}492\ \text{Å};\quad b = 5{,}503\ \text{Å};\quad c = 25{,}53\ \text{Å},$$

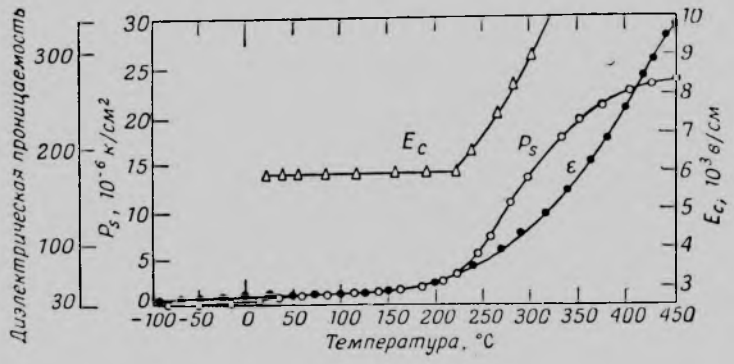
в то время как, например, $CaBi_2Nb_2O_9$ имеет тетрагональную симметрию. Подробные сведения об этом типе слоистых структур изложены в превосходном обзоре Уедсли [51], посвященном кристаллохимии нестехиометрических соединений[1]).

[1]) Вопросы кристаллохимии и структуры слоистых сегнетоэлектриков рассматриваются в [120, 59].— *Прим. ред.*

Недавно Суббарао [46] открыл несколько новых сегнетоэлектриков в этом семействе. В табл. 6.2 приведены сегнетоэлектрики рассматриваемого типа и некоторые их характеристики[1]).

§ 7. НИОБАТ ЛИТИЯ И ТАНТАЛАТ ЛИТИЯ

Сообщение о сегнетоэлектрических свойствах $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ сделали в 1949 г. Маттиас и Ремейка [27]. Несколько более подробные данные были приведены Маттиасом позже в его



Ф и г. 6.11. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε, спонтанной поляризации P_s и напряженности коэрцитивного поля E_c для кристаллов $LiTaO_3$ (по Маттиасу [28]).

обзорной статье [28]. Как указывается в литературе, петли гистерезиса наблюдались только на монокристаллических образцах (но не на керамических) и, более того, лишь при температурах выше 200° С. Ряд диэлектрических характеристик, относящихся к $LiTaO_3$, приведен на фиг. 6.11; для $LiNbO_3$ получены аналогичные зависимости, хотя и при несколько более высоких температурах. Очевидно, что по своим диэлектрическим свойствам эти кристаллы кардинально отличаются от всех других сегнетоэлектриков, известных к настоящему времени: коэрцитивное поле и спонтанная поляризация у этих кристаллов увеличиваются с повышением температуры и, кроме того, у них не обнаруживается точка Кюри[2]).

[1]) Таблица дополнена данными о новых сегнетоэлектриках этого типа и ссылками на позднейшие работы.— *Прим. ред.*

[2]) Недавно на основании измерений температурной зависимости диэлектрической проницаемости керамических образцов $LiTaO_3$ установлено, что его $T_c = 665°$ С [99].— *Прим. ред.*

По своей структуре $LiNbO_3$ и $LiTaO_3$ представляют собой изоморфные соединения; они обладают ромбоэдрической симметрией и родственны ильмениту ($FeTiO_3$). Первоначально считалось, что эти двойные окислы обладают структурой ильменита. Примерно в это же время Швейнлер [39], следуя теории Слейтера для $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 11), развил теорию сегнетоэлектрических явлений в кристаллах со структурой типа ильменита. Однако позднее Бейли [3, 29] показал, что структура $LiNbO_3$ существенно отлична от структуры ильменита. Действительно, обе структуры построены на основе плотнейшей гексагональной упаковки ионов кислорода, а ионы металлов расположены на прямой вдоль ромбоэдрического направления [111]. Однако в ильмените мы имеем последовательность Ti — Fe — Fe — Ti, а в $LiNbO_3$ — совсем иную последовательность Li — Nb — Li — Nb. Кислородные октаэдры имеют общие грани и ребра, а не только вершины, как в случае соединений типа перовскита[1]).

Мегоу [29] высказала предположение, что $LiNbO_3$ можно рассматривать как искаженное перовскитовое соединение. Однако при такой схеме возникают известные трудности, так как для переполяризации атомы Li и O должны сместиться соответственно на 2,0 и 0,7 Å. Нам кажется, что до получения новых экспериментальных результатов следует воздержаться от обсуждения возможных теоретических моделей.

§ 8. ВАНАДАТ НАТРИЯ И ВАНАДАТ СЕРЕБРА

Савада и Номура [40] сообщили о сегнетоэлектрических свойствах ванадата натрия $NaVO_3$ ниже 380° С. Резкой аномалии диэлектрической проницаемости при этой температуре замечено не было, и никаких данных о величине спонтанной поляризации не опубликовано.

Часто структуру $NaVO_3$ относят к структурам перовскитового типа, хотя в действительности, как показал Сорум [41, 52], это совсем не так. В решетке содержатся тетраэдры VO_4, которые, соединяясь вершинами, образуют бесконечные цепочки ионов VO_3^-. Это соединение интересно тем, что представляет собой единственный пример сегнетоэлектрических окислов, который при кристаллизации не образует каркаса из кислородных октаэдров.

Недавно Хелликар и Уайт[2]) обнаружили сегнетоэлектрические свойства у ванадата серебра $AgVO_3$ с точкой Кюри при 170—180° С. Это соединение, по-видимому, не изоморфно $NaVO_3$.

---

[1]) Структура $LiNbO_3$ недавно изучена нейтронографическим методом [118]. — *Прим. ред.*

[2]) N. J. Hellicar, E. A. D. White, частное сообщение, май 1960 г.

§ 9. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ ТИПА $BaAl_2O_4$

Недавно Данн и Стемпл [7] сообщили об обнаружении сегнетоэлектрической активности у монокристаллов двух сложных оксифторидов:

$$Ba\,(Al_{1,4},Li_{0,6})(O_{2,8},F_{1,2}) \quad \text{и} \quad Ba(Al_{1,7},Li_{0,3})\,(O_{3,4},F_{0,6}).$$

Температура Кюри первого соединения равна 150° С, второго 140° С. Кристаллы относятся к гексагональной сингонии; параметры элементарной ячейки при комнатной температуре оказываются следующими:

$$a = 10{,}44\ \text{Å}, \quad c = 8{,}77\ \text{Å},$$

т. е. весьма близки к параметрам ячейки алюмината бария $BaAl_2O_4$. Общая формула этих соединений может быть записана в виде

$$Ba\,(Al_{2-x},\ Li_x)\,(O_{4-2x}F_{2x}).$$

Пока еще не известна та область значений x, в которой кристаллы обладают сегнетоэлектрическими свойствами.

Диэлектрическая проницаемость вдоль полярной гексагональной оси при комнатной температуре равна примерно 10 и имеет небольшую размытую аномалию в районе точки Кюри. При комнатной температуре $P_s = 0{,}1 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле на частоте 60 *гц* равно 5 *кв/см*. Петли гистерезиса не могут наблюдаться ниже примерно —20° С, где коэрцитивное поле становится очень большим.

§ 10. ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНЫЕ ЗАМЕЧАНИЯ

Возвращаясь к содержанию двух последних глав, мы видим, что в семействе двойных и сложных окислов число сегнетоэлектриков оказывается довольно большим[1]). С кристаллохимиче-

[1]) В последние годы развивается теория сегнетоэлектриков, обладающих одновременно ферромагнитными или антиферромагнитными свойствами [83, 71, 72, 69] (см. также [101]) и ведется интенсивный поиск таких материалов.

Так, Смоленским и др. [87, 53, 119, 84] было установлено, что найденные ими сегнетоэлектрики $Pb_3(Fe_2W)O_9$ и $Pb_2(MgW)O_6$ (см. гл. V, § 9) являются одновременно антиферромагнетиками.

В работах Федулова, Веневцева и др. [94, 95, 76, 77, 96, 97, 54] установлено, что ряд твердых растворов на основе $BiFeO_3$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами, и сделан вывод, что $BiFeO_3$ представляет собой сегнетоэлектрик, имеющий самую высокую температуру Кюри (~850° С), и одновременно антиферромагнетик (последнее подтверждается нейтронографическими исследованиями [63, 64] и прямыми магнитными измерениями [89, 76, 77, 54, 102]). Однако наличие сегнетоэлектрических свойств у чистого $BiFeO_3$ ставится под сомнение [119, 84, 98].

Недавно обнаружено сосуществование сегнетоэлектрических и антиферромагнитных свойств у ряда манганатов редкоземельных элементов — $YMnO_3$, $YbMnO_3$ и др. [105, 106, 112, 119, 84].— *Прим. ред.*

ской точки зрения характерная особенность большинства таких сегнетоэлектриков — это определяющая роль заселенных кислородных октаэдров как основных строительных элементов структурного мотива. С точки зрения электрических свойств представляет интерес, что соединения, содержащие Pb или Nb, обычно имеют наиболее высокотемпературные точки Кюри среди своей подгруппы.

Структурные и диэлектрические характеристики этих сегнетоэлектриков довольно разнообразны; как мы увидим ниже, это справедливо также и для растворимых в воде сегнетоэлектриков (см. гл. VIII и IX). Весьма вероятно, что эта тенденция в ближайшем будущем выявится еще отчетливее; таким образом, все труднее и труднее будет трактовать сегнетоэлектрические явления с единой точки зрения[1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Aurivillius B., Arkiv Kemi, **1**, 463 (1949); **2**, 519 (1950).
2. Bystroem A., Arkiv Kemi Mineral. Geol., **A18**, No. 21 (1944).
3. Bailey P., Thesis, Bristol, 1952.
4. Cook W. R., Jr., Jaffe H., Phys. Rev., **88**, 1426 (1952); **89**, 1297 (1953).
5. Coates R. V., Kay H. F., Phil. Mag., [8], **3**, 1449 (1958).
6. Danner H., Pepinsky R., Phys. Rev., **99**, 1215 (1955).
7. Dunne T. G., Stemple N. R., Phys. Rev., **120**, 1949 (1960).
8. Francombe M. H., Lewis B., Acta Cryst., **11**, 696 (1958).
9. Francombe M. H., Acta Cryst., **9**, 683 (1956).
10. Francombe M. H., Lewis B., Journ. Electronics, **2**, 387 (1957).
11. Fang H. P., Brower W. S., Roth R. S., Marzullo S., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 64 (1959).
12. Fang P. H., Roth R. S., Brower W. S., Am. Ceram. Soc. Bull., **38**, 183 (1959).
13. Fang P. H., Robbins C., Forrat F., Compt. rend., **252**, 683 (1961).
14. Francombe M. H., Acta Cryst., **13**, 131 (1960).
15. Goodman G., Journ. Am. Ceram. Soc., **36**, 368 (1953).
16. Goodman G., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 105 (1960).
17. Hägg G., Magneli A., Rev. Pure Appl. Chem., **4**, 235 (1954).
18. Hulm J. K., Phys. Rev., **92**, 504 (1953).
19. Исупов В. А., Хомутецкий О. К., ЖТФ, **27**, 2704 (1956).
20. Исупов В. А., Изв. АН СССР, сер. физич., **21**, 402 (1957).
21. Исупов В. А., Косяков В. И., ЖТФ, **28**, 2175 (1958).
22. Исмаилзаде И. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1485 (1958).
23. Исупов В. А., Физика твердого тела, **1**, 242 (1959).
24. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **4**, 658 (1959).
25. Jona F, Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., **98**, 903 (1955).
26. Magneli A., Journ. Inorg. Nucl. Chem., **2**, 330 (1956).
27. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., **76**, 1886 (1949).
28. Matthias B. T., Science, **113**, 591 (1951).
29. Megaw H. D., Acta Cryst., **7**, 187 (1954).

[1]) Отметим, что Херлах [113] обнаружил сегнетоэлектрические свойства у иодата калия KIO_3 ($T_c = 212°$ С). (См. также [62, 73].)— *Прим. ред.*

30. Roth R. S., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **56**, 17 (1956).
31. Roth R. S., Journ. Res. Natl. Bur. Stand., **62**, 27 (1959).
32. Roth R. S., Acta Cryst., **10**, 437 (1957).
33. Roth R. S., Bull. Am. Phys. Soc., II, **4**, 63 (1959).
34. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev., **92**, 504 (1953).
35. Смоленский Г. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, **97**, 237 (1954).
36. Subbarao E. C., Shirane G., Jona F., Acta Cryst., **13**, 226 (1960).
37. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., ДАН СССР, **108**, 232 (1956); **113**, 803 (1957).
38. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, **1**, 169 (1959).
39. Schweinler H. C., Phys. Rev., **87**, 5 (1952).
40. Sawada S., Nomura S., Journ., Phys. Soc., Japan, **6**, 192 (1951).
41. Sorum H., Kgl. Norske Videnskab. Selskabs. Forh., **16**, 39 (1943).
42. Subbarao E. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **42**, 448 (1959).
43. Subbarao E. C., Shirane G., Journ. Chem. Phys., **32**, 1846 (1960)
44. Subbarao E. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 439 (1960).
45. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, **1**, 442 (1959).
46. Subbarao E. C., Journ. Chem. Phys., **34**, 695 (1961).
47. Subbarao E. C., Phys. Rev., **122**, 804 (1961).
48. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, **3**, 895 (1961).
49. Subbarao E. C., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 665 (1962).
50. Uitert L. G. van, Egerton L., Journ. Appl. Phys., **32**, 959 (1961).
51. Wadsley A. D., Rev. Pure Appl. Chem., **5**, 165 (1955).
52. Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, Oxford, 1950.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

53. Боков В. А., Мыльникова Е. И., Смоленский Г. А., ЖЭТФ, **42**, 643 (1962).
54. Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Рогинская Ю. Е., Федулов С. А., Иванова В. В., Чкалова В. В., Висков А. С., Капышев А. Г., Бондаренко В. С., Ладыжинский П. Б., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 683 (1964).
55. Гуревич В. М., Рез И. С., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1259 (1960).
56. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **5**, 268 (1960).
57. Исмаилзаде И. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1198 (1960).
58. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **8**, 351 (1963).
59. Исмаилзаде И. Г., Кристаллография, **8**, 852 (1963).
60. Исупов В. А., Физика твердого тела, **5**, 187 (1963).
61. Исупов В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 653 (1964).
62. Касаткин А. П., Петров Т. Г., Трейвус Е. Б., Кристаллография, **7**, 952 (1962).
63. Киселев С. В., Озеров Р. П., Жданов Г. С., ДАН СССР, **145**, 1255 (1962).
64. Киселев С. В., Кшнякина А. Н., Озеров Р. П., Жданов Г. С., Физика твердого тела, **5**, 3312 (1963).
65. Крайник Н. Н., Исупов В. А., Брыжина М. Ф., Аграновская А. И., Кристаллография, **9**, 352 (1964).

66. Кручан Я. Я., Изв. АН Латв. ССР, серия физич. и технич. наук, № 2, 8 (1964).
67. Кручан Я. Я., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 691 (1964).
68. Кручан Я. Я., Фрейденфельд Э. Ж., Изв. АН Латв. ССР, серия химич., № 6, 637 (1963).
69. Любимов В. Н., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 626 (1964).
70. Михайлов П. С., Ротенберг Б. А., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1282 (1960).
71. Мицек А. И., Смоленский Г. А., Физика твердого тела, 4, 3581 (1962).
72. Недлин Г. М., Физика твердого тела, 4, 3568 (1962); 6, 2708 (1964).
73. Озеров Р. П., Рапнев Н. В., Пахомов В. И., Рез И. С., Жданов Г. С., Кристаллография, 7, 620 (1962).
74. Пятенко Ю. А., Кристаллография, 4, 204 (1959).
75. Рез И. С., Смажевская Е. Г., Качкачева М. М., Изв. АН СССР, серия физич., 22, 1520 (1958).
76. Рогинская Ю. Е., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., ЖЭТФ, 44, 1418 (1963).
77. Рогинская Ю. Е., Веневцев Ю. Н., Федулов С. А., Жданов Г. С., Кристаллография, 8, 610 (1963).
78. Ролов Б. Н., Физика твердого тела, 6, 2128 (1964).
79. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1384 (1960).
80. Синяков Е. В., Стафийчук Е. А., Физика твердого тела, 2, 73 (1960).
81. Смажевская Е. Г., Подольнер Н. А., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1394 (1960).
82. Смажевская Е. Г., Ривкин В. И., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1398 (1960).
83. Смоленский Г. А., Физика твердого тела, 4, 1095 (1962).
84. Смоленский Г. А., Боков В. А., Мицек А. И., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 614 (1964).
85. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Физика твердого тела, 1, 992 (1959).
86. Смоленский Г. А., Исупов В. А., Аграновская А. И., Попов С. Н., Физика твердого тела, 2, 2906 (1960).
87. Смоленский Г. А., Исунов В. А., Крайник Н. Н., Аграновская А. И., Изв. АН СССР, серия физич., 25, 1333 (1961).
88. Смоленский Г. А., Ксендзов Я. М., Аграновская А. И., ПоповС. Н., в сборнике «Физика твердого тела», вып. 2, Изд. АН СССР, 1959, стр. 244.
89. Смоленский Г. А., Юдин В. М., Шер Е. С., Столыпин Ю. Е., ЖЭТФ, 43, 877 (1962).
90. Стафийчук Е. А., Физика твердого тела, 4, 1270 (1962).
91. Тамбовцев Д. А., Скориков В. М., Желудев И. С., Кристаллография, 8, 889 (1963).
92. Тамбовцев Д. А., Терентьев Б. П., Желудев И. С., Скориков В. М., Кучерова И. В., Электричество, 3, 1 (1963).
93. Фрицберг В. Я., Ролов Б. Н., Изв. АН СССР, серия физич., 28, 649 (1964).
94. Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Смажевская Е. Г., Кристаллография, 6, 795 (1961).
95. ФедуловС. А., Веневцев Ю. Н., Жданов Г. С., Смажевская Е. Г., Рез И. С., Кристаллография, 7, 77 (1962).

96. Федулов С. А., Ладыжинский П. Б., Пятигорская Л. И., Веневцев Ю. Н., Физика твердого тела, **6**, 474 (1964).
97. Федулов С. А., Ладыжинский П. Б., Веневцев Ю.Н., Кристаллография, **9**, 516 (1964).
98. Хуччуа Н. П., Лычкатая Л. Ф., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 708 (1964).
99. Шапиро З. И., Федулов С. А., Веневцев Ю. Н., Физика твердого тела, **6**, 316 (1964).
100. Шолохович М. Л., Фесенко Е. Г., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1242 (1960).
101. Шувалов Л. А., Белов Н. В., Кристаллография, **7**, 192 (1962); 8, 304 (1963).
102. Юдин В. М., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 451 (1964).
103. Aurivillius B., Fang P. H., Phys. Rev., **126**, 893 (1962).
104. Baxter P., Hellicar J., Journ. Am. Ceram. Soc., **43**, 578 (1960).
105. Bertaut E. F., Forrat F., Fang P. H., Bull. Am. Phys. Soc., 8, 61 (1963).
106. Bertaut E. F., Forrat F., Fang P. H., Compt. rend., **256**, 1958 (1963).
107. Bretteville A., Halden F. A., Vasilos T., Reed L., Journ. Am., Ceram. Soc., **40**, 86 (1957).
108. Fang P. H., Fatuzzo E., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 238 (1962).
109. Fang P. H., Robbins C. R., Aurrivillius B., Phys. Rev., **126**, 892 (1962).
110. Fang P. H., Roth R. S., Forrat F., Compt. rend., **253**, 1039 (1961).
111. Fang P. H., Roth R. S., Jonson H., Journ. Appl. Phys., **31**, 278S (1960).
112. Guinet P., Compt. rend., **257**, 90 (1963).
113. Herlach F., Helv. Phys. Acta, **34**, 305 (1961).
114. Kestigian M., Journ. Am. Ceram. Soc., **46**, 563 (1963).
115. Masuno K., Journ. Phys. Soc. Japan., **19**, 323 (1964).
116. Reed L., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 576 (1961).
117. Roth R. S., Journ. Am. Ceram. Soc., **44**, 49 (1961).
118. Shiozaki Y., Mitsui T., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1057 (1963).
119. Смоленский Г. А., Боков В. А., Journ. Appl. Phys., **35**, 915 (1964).
120. Subbarao E. C., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 166 (1962).
121. Subbarao E. C., Hrizo J., Journ. Am. Ceram. Soc., **45**, 528 (1962).

Глава VII

СЕГНЕТОВА СОЛЬ И ИЗОМОРФНЫЕ ЕЙ КРИСТАЛЛЫ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетовой солью называют двойной тартрат натрия—калия, содержащий четыре молекулы кристаллизационной воды и имеющий следующую химическую формулу: $NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Впервые это вещество было получено Сегнетом около 1655 г. в Ла-Рошели (Франция) [106][1]). Сегнетова соль — это первый и долгое время считавшийся единственным кристалл, у которого были обнаружены сегнетоэлектрические свойства. Аномально большой пьезоэлектрический эффект в сегнетовой соли был обнаружен братьями Кюри еще в 1880 г. в их работах по пьезоэлектричеству, положивших начало исследованиям в этой области, а уже в 1894 г. Поккельс [87] провел количественные исследования пьезоэлектрического и электрооптического эффектов в сегнетовой соли, однако ее аномальные диэлектрические свойства были открыты только в 1921 г. Валашеком [102, 103]. Валашек уловил аналогию этого диэлектрического явления с ферромагнетизмом и впервые ввел в физику диэлектриков термин «точка Кюри».

Наиболее характерная особенность сегнетовой соли — наличие у нее *двух* точек Кюри. В кристаллах сегнетовой соли сегнетоэлектрическое состояние существует лишь в интервале температур примерно от —18 до +24° С. Нижняя критическая температура (около —18° С) носит название нижней точки Кюри. Она характеризуется такой же большой аномалией диэлектрической проницаемости, как и нормальная точка Кюри вблизи +24° С, которая называется верхней точкой Кюри. В неполярной фазе, выше +24° С кристаллы по симметрии относятся к ромбическому классу 222 (и, следовательно, являются пьезоэлектриками); ниже —18° С снова возникает неполярная фаза с той же симметрией. Ромбическая фаза при 35° С обладает следующими пара-

---

[1]) В Англии, США и Франции это соединение называют Rochelle salt по тому городу, где оно было впервые получено; в русской и немецкой научной литературе оно носит название сегнетовой соли, и, более того, весь круг явлений, связанных с подобными аномальными диэлектрическими свойствами кристаллов, носит название сегнетоэлектричества. (Этот термин был предложен И. В. Курчатовым.)— *Прим. ред.*

метрами ячейки [101]:

$$a = 11{,}878\ \text{Å}, \quad b = 14{,}246\ \text{Å}, \quad c = 6{,}218\ \text{Å}.$$

Сегнетоэлектрическая фаза принадлежит к моноклинному классу 2, причем полярная ось параллельна направлению исходной ромбической оси [100].

Литература, посвященная физическим свойствам сегнетовой соли, огромна, но, к сожалению, большинство ранних работ устарело и в какой-то мере ошибочно, поскольку они были выполнены в то время, когда особенности этого кристалла были еще недостаточно хорошо поняты. Первым известную ясность внес Мюллер [60—64]. Подробный обзор и анализ работ, выполненных до 1946 г., имеется в книге Кэди [16], в которой читатель может найти подробное изложение целого ряда экспериментальных и теоретических вопросов. Сжатый обзор свойств и применений кристаллов сегнетовой соли можно также найти в книге Мэзона [65][1]). Несмотря на слабую механическую прочность и низкую температуру разложения (55° С), сегнетова соль использовалась и используется для важных практических целей, особенно в области акустики.

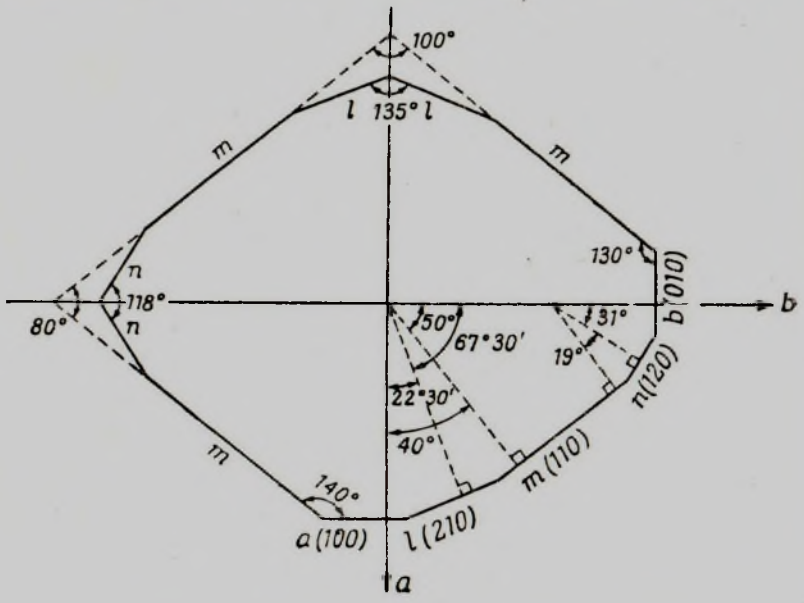
Кристаллы сегнетовой соли химически устойчивы только в определенных условиях температуры и влажности. Так, например, при 25° С при относительной влажности, меньшей 40%, кристалл теряет кристаллизационную воду, а при влажности, большей 85%, поглощает влагу из окружающей среды и медленно растворяется [65]. При 55,6° С кристалл разлагается на смесь натриевого и калиевого тартратов и их насыщенного раствора, и при 58° С эти соли полностью растворяются в воде [16]. Этот необратимый процесс обычно называют «плавлением» сегнетовой соли.

Растворимость сегнетовой соли в воде очень велика и сильно зависит от температуры: 1,50 *моль* (430 *г*) при 0° С и 4,90 *моль* (1390 *г*) при 30° С. Это последнее обстоятельство особенно облегчает выращивание больших монокристаллов сегнетовой соли из водных растворов. Пересыщение растворов может быть получено как охлаждением, так и испарением. Однако если не приняты специальные меры предосторожности, то рост кристаллов из раствора следует проводить при температурах ниже 40° С, так как выше этой температуры соль выпадает в осадок. Подробное описание различных методов выращивания кристаллов сегнетовой соли, применяемых в промышленности и в лабораторных условиях, можно найти в книге Кэди [16]. Кристаллы весом до 2 *кг* получить довольно легко, хотя процесс кристаллизации

[1]) См. также [165].— *Прим. ред.*

при этом длится в большинстве случаев несколько дней, а иногда до 2 недель.

Метод быстрого выращивания монокристаллов сегнетовой соли был недавно предложен Алявдиным и др. [1], которые выяснили, что диссоциация этого соединения на отдельные тартраты (начинающаяся при 40° С и заканчивающаяся примерно при 55° С)



Ф и г. 7.1. Габитус кристаллов сегнетовой соли.
Представлена схема поперечного сечения идеального кристалла. Величины углов приведены с точностью до 30′.

вызывается не только повышением температуры, но и присутствием зародышей отдельных тартратов. Если же раствор сегнетовой соли длительно прогревать при температуре выше 100° С, то эти зародыши разрушаются, после чего процесс кристаллизации можно проводить при температурах от 56 до 40° С. Эта методика позволяет, как сообщают авторы, выращивать кристаллы весом около 1 *кг* всего лишь за 60 *час*. При постепенном снижении температуры с 52,5 до 51° С линейная скорость роста кристаллов вдоль оси [001] составляет около 3 *мм/час*.

Кинетика кристаллизации сегнетовой соли при постоянных температуре и пересыщении была изучена Козловским [47]; он описал также процесс выращивания, при котором происходит непрерывное обогащение маточного раствора. Козловский нашел,

что скорость кристаллизации зависит от размеров используемой кристаллической затравки и что линейная скорость роста отдельных граней постоянна.

Хотя кристаллографический класс ромбической модификации сегнетовой соли допускает существование двух энантиоморфных модификаций, кристаллы сегнетовой соли обычно принадлежат к правой форме; отношение осей $a : b : c = 0{,}8325 : 1 : 0{,}4334$ [16]. Наиболее развитыми и типичными формами являются c-грани {001} и призматические m-грани {110}, менее развиты грани n {120}, l {210} и b {010}, в то время как a-грани {100} в большинстве случаев очень малы или совсем отсутствуют. Кристалл легко ориентировать, измерив углы между гранями с помощью простого однокружного гониометра. Сечение кристалла по плоскости (001) изображено на фиг. 7.1. Значения углов даны с точностью 30′, что достаточно для идентификации различных граней.

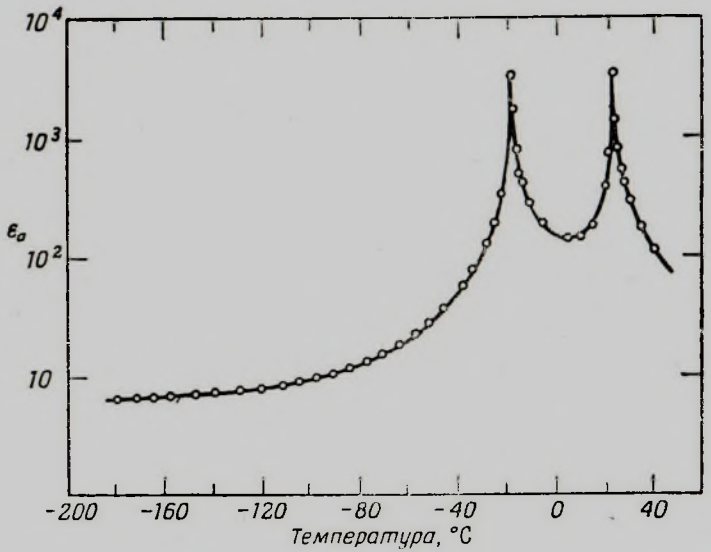
Кристаллы обычно распиливаются методом влажной нити, описанным Кэди [16] и многими другими исследователями. Подробности методики, которой необходимо придерживаться для приготовления пластин и брусков, также описаны в книге Кэди. При нанесении на поверхность кристалла электродов из благородных металлов методом напыления в вакууме требуется особая осторожность, так как в вакууме кристаллы довольно быстро теряют кристаллизационную воду. Ассельмейер и Бинерт [2] предложили метод поверхностного упрочнения кристаллов сегнетовой соли путем рекристаллизации их в атмосфере паров воды. Такая обработка улучшает стабильность поверхности в условиях вакуума и сухого воздуха.

§ 2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Диэлектрическая проницаемость вдоль ромбической оси a (ε_a), измеренная в слабых полях, обнаруживает заметные аномалии в верхней и нижней точках Кюри, т. е. при $+24$ и $-18°$ С. Диэлектрические проницаемости ε_b и ε_c (измеренные соответственно вдоль направлений [010] и [001]) имеют обычную (плавную) зависимость от температуры. На фиг. 7.2 приведены результаты измерения температурной зависимости ε_a, полученные Хаблютцелем [35]. Характер указанных аномалий и отсутствие температурного гистерезиса указывают, что имеют место переходы второго рода. Выше верхней точки Кюри (более точно — между 25 и 32° С) диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри — Вейсса, а именно $\varepsilon_a = C/(T - T_0)$ [60], где $C = 2{,}24 \cdot 10^3$ *град* и $T_0 = 23{,}0 \pm 0{,}5°$ С. От 34 до 50° С этот закон выполняется также

очень хорошо, но уже с другими константами: $C = 1{,}71 \cdot 10^3$ *град* и $T_0 = 25{,}3 \pm 0{,}05°$ С. В узком температурном интервале ниже нижней точки Кюри, а именно от —18 до —28° С, диэлектрическая



Ф и г. 7.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_a в слабых полях для кристаллов сегнетовой соли (по Хаблютцелю [35]).

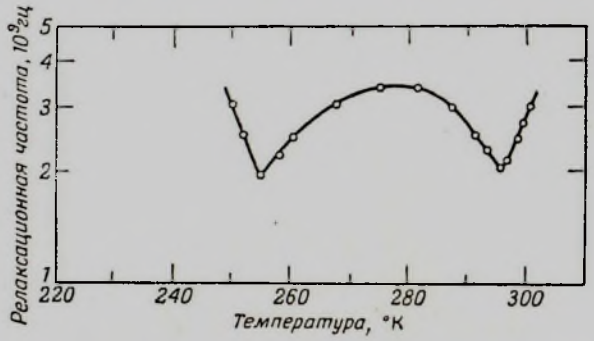
Измерения проводились в полях 4 *в/см* при температурах выше — 40° С и в полях 50 *в/см* при температурах ниже — 40° С. Частота 1000 *гц*.

проницаемость снова следует закону Кюри — Вейсса вида $\varepsilon_a = C'/(T'_0 - T)$, где $C' = 1{,}18 \cdot 10^3$ *град* и $T'_0 = -17{,}9°$ С. При дальнейшем понижении температуры диэлектрическая проницаемость продолжает уменьшаться, достигая ниже —160° С постоянного значения, равного примерно 7. Уменьшение диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической области следует приписать эффекту спонтанного насыщения, который был рассмотрен в гл. III для кристаллов KH_2PO_4.

Измерениями диэлектрической проницаемости на высоких частотах занимались многие исследователи [3, 4, 7, 8, 62][1]). Результаты этих исследований показывают, что закон Кюри — Вейсса еще выполняется для частот, лежащих выше частоты пьезоэлектрического резонанса. Как уже было показано в гл. III, § 2, при этих частотах кристалл оказывается инерционно зажатым, но лишь частично, поскольку таким образом нельзя подавить

[1]) См. также [156, 133].— *Прим. ред.*

спонтанную поляризацию. Полученные данные показывают, что разность между обратными восприимчивостями свободного и зажатого кристаллов практически не зависит от температуры [см.



Ф и г. 7.3. Температурная зависимость частоты диэлектрической релаксации для кристаллов сегнетовой соли (по Акао и Сасаки [4]).

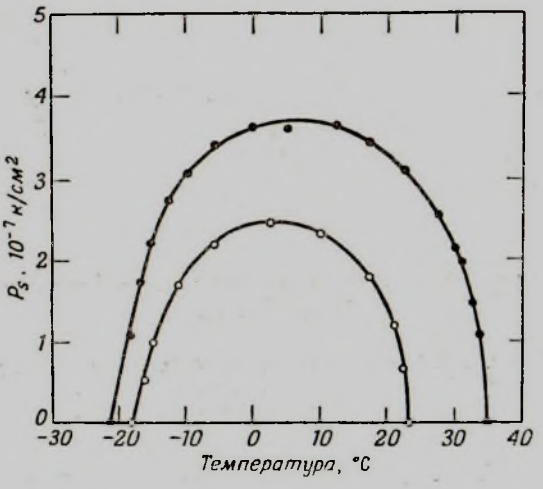
соотношение (3.1)]. Диэлектрическую дисперсию на частотах, превышающих частоту пьезоэлектрического резонанса, исследовали Акао и др. [3, 4], которые особое внимание обратили на зависимость величины максимума диэлектрической проницаемости в точках Кюри от частоты. Эти авторы обнаружили резкое падение обоих максимумов с 250 до 60 при увеличении частоты от $3 \cdot 10^8$ до $3 \cdot 10^9$ *гц*. При очень высокой частоте, равной $2{,}5 \cdot 10^{10}$ *гц*, кривая зависимости диэлектрической проницаемости от температуры становится практически гладкой и не имеет аномалий. Как видно из фиг. 7.3, частота релаксации в точках Кюри обнаруживает минимумы [4], которые напоминают зависимость обратной диэлектрической проницаемости от температуры.

СПОНТАННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ И КОЭРЦИТИВНОЕ ПОЛЕ

Температурная зависимость спонтанной поляризации P_s кристаллов сегнетовой соли приведена на фиг. 7.4. Спонтанная поляризация вблизи точек Кюри растет достаточно круто, но без скачка в соответствии с тем, что переходы являются переходами второго рода. Своего максимального значения спонтанная поляризация достигает в окрестности 5° С, где она равна $0{,}25 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}.

Аналогично ведет себя напряженность коэрцитивного поля E_c, которая достигает своего максимального значения $\sim$200 *в/см* в интервале между 5 и 15° С. Зависимость величины E_c от толщины

образцов исследовали Мюллер [60], Накамура [85] и Видер [110], а от напряженности приложенного поля — Дэвид [24]. Баллистические измерения Такахаши и Хара [97] подтвердили



Ф и г. 7.4. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов сегнетовой соли (светлые кружки) и дейтерированной сегнетовой соли (черные кружки) (по Хаблютцелю [35]).

зависимость формы петель гистерезиса и коэрцитивного поля от частоты приложенного поля.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Ромбическая модификация сегнетовой соли представляет собой двуосный положительный кристалл со следующими показателями преломления [16]:

$$n_a = 1{,}4954, \quad n_b = 1{,}4920, \quad n_c = 1{,}4900.$$

Оптические оси лежат в плоскости (010), причем ось a является биссектрисой острого угла между оптическими осями, который равен 69° 40′. Температурная зависимость показателей преломления была измерена Валашеком [102, 103] в интервале примерно от —70 до +40° С и недавно Баранским и др. [9] в интервале от 16 до 28° С. Никто из этих авторов не обнаружил больших изменений в величине показателей преломления в исследованных температурных областях; температурный ход оказался линейным без какого бы то ни было отклонения от линейности в точках

Кюри. Это противоречит небольшой аномалии двулучепреломления, обнаруженной Мюллером [60][1]), и, по-видимому, связано с меньшей экспериментальной точностью непосредственного определения величин n по сравнению с точностью измерения Δn. Измеренные значения двулучепреломления составляют 0,00119; 0,00536; 0,00648 (см. работу Верну и др. [104]) ; они заметно отличаются от соответствующих величин, рассчитанных по показателям преломления. Верну и др. [104] обнаружили интересный дисперсионный эффект двойного лучепреломления в ближней инфракрасной области: для $\lambda = 1{,}39$ *мк* при 20° С двулучепреломление в плоскости xz становится равным двулучепреломлению в плоскости xy, т. е. кристалл становится одноосным. Выше верхней точки Кюри при 33° С двулучепреломление зависит от длины волны почти так же, как и при 20° С, и кристалл становится одноосным при 1,42 *мк*.

Общая теория дополнительного рассеяния света в окрестности переходов второго рода была развита и применена к сегнетовой соли Кривоглазом и Рыбаком [48][2]).

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Общая теория электрооптического эффекта была изложена в гл. III, § 5, при рассмотрении свойств кристаллов дигидрофосфата калия; здесь мы непосредственно применим эту теорию к кристаллам сегнетовой соли. Вначале исследуем электрооптический эффект для зажатого кристалла, т. е. для кристалла, в котором все деформации x_{ik} остаются равными нулю. Из соотношения (3.17) следует, что изменение поляризационных констант a_{ik}, вызванное поляризацией P, имеет вид

$$a_{ik} - \delta_{ik}\frac{1}{n_i^2} = \sum_{j=1}^{3} r_{ikj}P_j, \tag{7.1}$$

где δ_{jk} — символ Кронекера.

Для кристаллов ромбического класса 222 электрооптические коэффициенты r_{ikj} таковы, что соотношения (7.1) сводятся к следующим:

$$\begin{aligned} &a_{11} = \frac{1}{n_1^2}, \quad a_{22} = \frac{1}{n_2^2}, \quad a_{33} = \frac{1}{n_3^2}, \\ &a_{23} = r_{41}P_1, \quad a_{31} = r_{52}P_2, \quad a_{12} = r_{63}P_3. \end{aligned} \tag{7.2}$$

В дальнейшем мы будем рассматривать лишь случаи, когда электрическое поле приложено вдоль оси [100] и, следовательно,

[1]) См. также [151].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [130, 125, 126, 124].— *Прим. ред.*

$P_2 = P_3 = 0$. Тогда уравнение деформированной индикатрисы [см. (3.16)] принимает вид

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \frac{y^2}{n_2^2} + \frac{z^2}{n_3^2} + 2r_{41}P_1yz = 1. \tag{7.3}$$

Если луч света направлен вдоль оси [010] или [001] (т. е. соответственно $y = 0$ или $z = 0$), то линейный электрооптический эффект (поперечный эффект) наблюдаться не может. Если же свет распространяется в направлении [100] (продольный эффект), то можно показать, что этот эффект состоит в повороте соответствующего эллиптического сечения индикатрисы в плоскости xy на угол φ, который можно легко рассчитать из (7.3):

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2r_{41}P_1}{\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_3^2}}. \tag{7.4}$$

Изменение главных показателей преломления пропорционально $(r_{41}P_1)^2$ и поэтому является величиной второго порядка малости; расчет изменения величины двулучепреломления $n_b - n_c$ дает

$$\delta(n_2 - n_3) \approx \frac{n_2^2 n_3^2 (n_2^2 + n_3^2) r_{41}^2 P_1^2}{2(n_3^2 - n_2^2)}. \tag{7.5}$$

(Эти формулы аналогичны формулам для пьезооптического эффекта, полученным, например, в работе Иона [44].)

Линейный электрооптический эффект все же можно наблюдать, если свет распространяется в направлении [011], так как в этом случае главные показатели преломления определяются из следующего уравнения эллипса [которое получается из (7.3) при $z = -y$]:

$$\frac{x^2}{n_1^2} + \left(\frac{1}{n_2^2} + \frac{1}{n_3^2} - 2r_{41}P_1\right) y^2 = 1. \tag{7.6}$$

Еще задолго до того, как были открыты сегнетоэлектрические свойства сегнетовой соли, Поккельсом были выполнены измерения коэффициента r_{41}; подобные же измерения впоследствии провел Кэди [16]. Очевидно, что такие эксперименты не могут быть осуществлены на зажатых образцах, поэтому для расчета из экспериментальных данных «истинных» электрооптических коэффициентов r_{ik} необходимо учитывать влияние пьезоэлектрических деформаций. Это делает полученное значение r_{41} весьма неопределенным, так как измерения проводились вблизи комнатной температуры, где и диэлектрическая восприимчивость и пьезоэлектрический модуль очень велики и сильно зависят от температуры (см. § 4).

Приведем полученные значения коэффициентов [16]:

$r_{41} \approx -0{,}14 \cdot 10^{-8}$, $r_{52} = -5{,}9 \cdot 10^{-8}$, $r_{63} = +2{,}3 \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.*;

они оказываются того же порядка величины, что и, например, электрооптические коэффициенты кварца. При определении коэффициентов r_{52} и r_{63} электрические поля были, разумеется, приложены вдоль [010] и [001], а свет распространялся в направлениях [101] и [110] соответственно. Важно помнить, что эти значения коэффициентов r_{ik} описывают «истинный» электрооптический эффект. Полный эффект намного больше, так что соответствующая константа (которую можно обозначить r_{41}^*), по-видимому, на порядок больше, чем приведенное выше значение r_{41}.

В реальных экспериментах, выполненных на свободных, а не на зажатых кристаллах, вторичный эффект, вызванный пьезоэлектрическими деформациями, настолько велик, что изменение двойного лучепреломления может наблюдаться даже в том случае, когда поле приложено в направлении [100], а свет распространяется в направлении [010] или [001]. Этот эффект второго порядка подробно исследовался Мюллером [60, 63]. При наложении электрического поля в направлении [100] кристалл становится моноклинным, а направление [100] — полярной осью. Для кристаллов этого класса уравнения линейного электрооптического эффекта записываются в виде

$$\left.\begin{aligned} a_{11}-\frac{1}{n_1^2}=r_{11}P_1;\quad a_{22}-\frac{1}{n_2^2}=r_{21}P_1;\\ a_{33}-\frac{1}{n_3^2}=r_{31}P_1;\quad a_{23}=r_{41}P_1;\\ a_{31}=a_{12}=0. \end{aligned}\right\} \tag{7.7}$$

Поскольку появление трех новых коэффициентов r_{11}, r_{21} и r_{31} обусловлено пьезоэлектрическими деформациями, вызванными электрическим полем, эти коэффициенты пропорциональны деформации, а следовательно, и поляризации P_1 (см. также гл. III, § 4). Поэтому изменение поляризационных констант a_{11}, a_{22}, a_{33} пропорционально P_1^2, изменения же двулучепреломления для света, проходящего в направлении [010] или [001] (поперечный эффект), описываются выражениями [63]

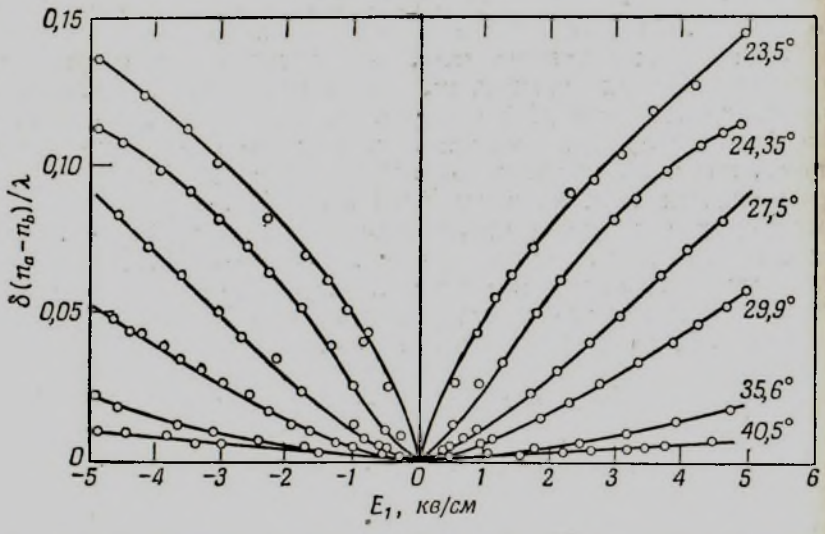
$$\left.\begin{aligned} \frac{\delta(n_3-n_1)}{\lambda}=N_2P_1^2,\\ \frac{\delta(n_1-n_2)}{\lambda}=N_3P_1^2, \end{aligned}\right\} \tag{7.8}$$

и для света, проходящего в направлении [100] (продольный эффект), выражением

$$\frac{\delta(n_2-n_3)}{\lambda}=N_1P_1^2. \tag{7.9}$$

Здесь N_1, N_2 и N_3— функции показателей преломления, которые могут быть определены экспериментально.

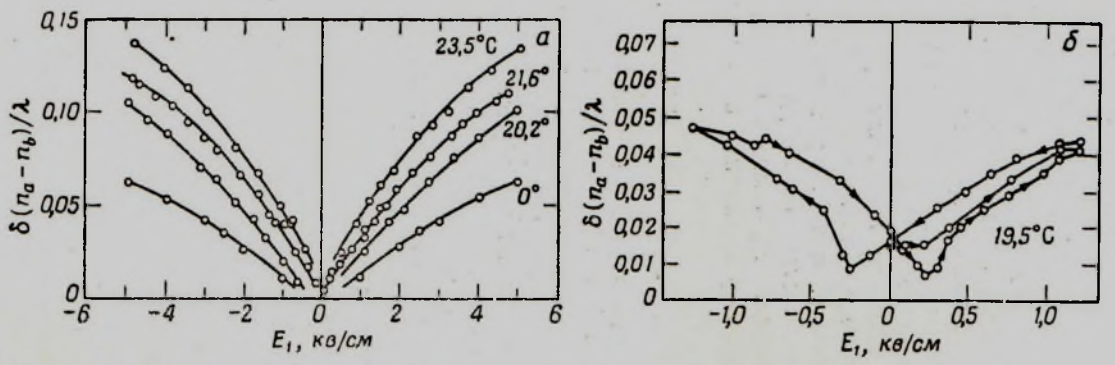
На фиг. 7.5 приведены экспериментальные данные для поперечного эффекта в области температур, лежащих выше верхней точки Кюри. Как нетрудно видеть, эффект весьма далек от квадратичного; это объясняется тем, что изменение двулучепреломления выражено в зависимости от напряженности поля E,



Фиг. 7.5. Поперечный электрооптический эффект второго порядка в кристаллах сегнетовой соли при температурах выше верхней точки Кюри (по Мюллеру [60]).

Поле параллельно направлению [100], свет распространяется параллельно [001].

а не поляризации P, как в выражениях (7.8), вследствие чего нелинейность диэлектрической проницаемости вызывает существенное отклонение от квадратичного закона. Можно также подчеркнуть, что хотя этот эффект примерно в 10^6 раз больше, чем эффект Керра для большинства жидкостей (типичные значения константы Керра составляют 10^{-15}), он все же весьма мал по сравнению с линейным электрооптическим эффектом у сегнетоэлектрических фосфатов (см. гл. III, § 5). Так, под действием поля напряженностью 10 *кв/см* величина $\Delta n/\lambda$ в верхней точке Кюри сегнетовой соли [63] изменяется на 0,4, что примерно в 200 раз меньше, чем линейный эффект в KD_2PO_4. Цвиккер и Шеррер [115] высказали предположение, что в этот квадратичный эффект существенный вклад вносит электрострикция кристаллов сегнетовой соли [см. (3.20)].



Ф и г. 7.6. Электрооптический эффект в кристаллах сегнетовой соли в сегнетоэлектрической фазе (по Мюллеру [60]).

а — почти линейный эффект для полей, приложенных в направлении [100] и превышающих коэрцитивное поле. Свет распространяется в направлении [001]. Для полей, меньших ±1 *кв/см*, эти кривые следует дополнить кривыми *б*; *б* — квадратичная петля гистерезиса (типа бабочки) для полей порядка коэрцитивного поля.

В температурном интервале между точками Кюри спонтанная поляризация P_s в направлении [100] вызывает спонтанный эффект Керра, который может быть описан выражениями типа (7.8) и (7.9). Это обусловливает аномальную температурную зависимость естественного двойного лучепреломления, исследованную Мюллером [60, 63]. В сегнетоэлектрической области истинная симметрия кристалла моноклинная, так что электрооптический эффект, измеренный при соблюдении вышеприведенных условий, в действительности является линейным эффектом моноклинной фазы. Как заметил Мюллер [63], это подтверждается тем, что под действием электрических полей, превышающих коэрцитивное поле, поляризация возрастает от P_s до $P_s + P_{\text{инд}}$, причем индуцированная поляризация $P_{\text{инд}}$ много меньше P_s. Следовательно, изменение двулучепреломления в моноклинной фазе дается выражением

$$\delta(\Delta n) = N(P_s + P_{\text{инд}})^2 - \Delta n_0 = 2NP_s\varepsilon E_1,$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, а E_1 — поле, приложенное в направлении [100]. Это объясняет, почему наблюдаемое изменение двулучепреломления почти линейно зависит от поля при температурах, лежащих внутри интервала между точками Кюри, но не слишком близких к ним (фиг. 7.6, *а*). Знак этого эффекта не меняется при обращении направления поля, потому что при этом изменяется и направление спонтанной поляризации (произведение P_sE_1 всегда положительно, если E_1 больше коэрцитивного поля). Для меньших полей зависимость $\delta(\Delta n)$ от поля такова, что она приводит к квадратичной гистерезисной кривой (петля типа бабочки, фиг. 7.6, *б*). Эта кривая подобна квадратичной петле гистерезиса пьезоэлектрического эффекта у $BaTiO_3$ и может быть объяснена таким же образом (см. фиг. 4.28).

§ 3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ

Измерения теплового расширения кристаллов сегнетовой соли проводились многими авторами [36, 66, 101—103, 105]. Однако полученные результаты не совсем согласуются друг с другом. В ранних исследованиях не было обнаружено аномалий в зависимости коэффициентов теплового расширения от температуры, за исключением небольшого изменения наклона вблизи верхней точки Кюри [102, 103, 105]. Однако в этих работах скорость изменения температуры была, по-видимому, слишком велика для получения надежных результатов. Хаблютцель [36] тщательно стабилизировал температуру перед каждым измерением и обнару-

жил аномалии коэффициентов расширения в направлениях [100] и [011] в точках Кюри. Однако наиболее вероятно, что во всех случаях исследованные образцы в сегнетоэлектрической фазе были многодоменными; поэтому приведенные данные лишь частично характеризуют истинное тепловое расширение кристаллов сегнетовой соли. Эти результаты можно качественно понять, если исходить из обратного квадратичного пьезоэлектрического эффекта в полярной фазе.

Рентгеновские данные Уббелоде и Вудворда [101] в принципе следует считать более надежными, но, к сожалению, авторы приводят только средние (по большим интервалам температур) значения коэффициентов расширения, что не позволяет получить данные о зависимости объема от температуры. Тщательные измерения коэффициентов расширения вдоль направлений [010], [001] и [011], которые провели Мэзон и Армстронг [66], по-видимому, указывают на сокращение объема в сегнетоэлектрической фазе.

ИСКАЖЕНИЕ РЕШЕТКИ

Как уже было упомянуто в § 1, полярная фаза сегнетовой соли обладает моноклинной симметрией. В связи с этим с исторической точки зрения интересно упомянуть, что на современном уровне учения о сегнетоэлектричестве понижение симметрии в полярной фазе представляется нам очевидным, но до 1937 г., когда это положение было впервые сформулировано Яффе [45], был изучен только один сегнетоэлектрик—сегнетовасоль.

Согласно правилам выбора кристаллографических осей для моноклинных кристаллов, особенную полярную ось сегнетоэлектрической фазы следовало бы обозначать как ось b, а угол между двумя другими осями, перпендикулярными этой оси,—через β. Однако для сегнетовой соли обычно (даже после работы Яффе [45]) и для полярной фазы сохраняют обозначения, принятые для исходных ромбических осей, поэтому полярную винтовую ось второго порядка этой фазы называют осью a. Соответственно плоскость двух других моноклинных осей, обозначаемых через b и c, неполярна, а моноклинный угол следует обозначать через α. Однако в литературе этот угол часто называют углом β, что может приводить к недоразумениям, поэтому ромбические обозначения, коль скоро они используются, следует проводить последовательно, и мы будем их твердо придерживаться в дальнейшем изложении.

Спонтанная деформация решетки состоит, следовательно, в сдвиге y_z в плоскости (100), что приводит к небольшому отклонению от 90° угла между осями b и c. Величину спонтанного сдвига y_z можно рассчитать [16] из данных Гинца [37] по обратному пьезоэлектрическому эффекту; Мюллер [61] определил ее непосред-

ственно по температурной зависимости угла между b- и c-гранями монокристалла сегнетовой соли. Измерения Мюллера показывают, что этот угол при 0° С отличается от 90° на 3′ ($y_z = 8{,}7 \cdot 10^{-4}$). Несмотря на то что образцы, с которыми работал Мюллер, заведомо не были однодоменными, приведенное значение представляется слишком большим по сравнению с рентгеновскими данными Уббелоде и Вудворда [101], получившими для 0° С значение 1′48″ ($y_z = 5{,}2 \cdot 10^{-4}$). Эти последние данные лучше согласуются с более поздними определениями спонтанной деформации, проведенными Инденбомом и Чернышевой [42] с помощью оптических методов (см. § 6). Температурная зависимость спонтанной деформации отражает зависимость спонтанной поляризации от температуры, как и следовало ожидать в силу прямой пропорциональности между пьезоэлектрической деформацией и индуцированной поляризацией, характерной для неполярной фазы.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ

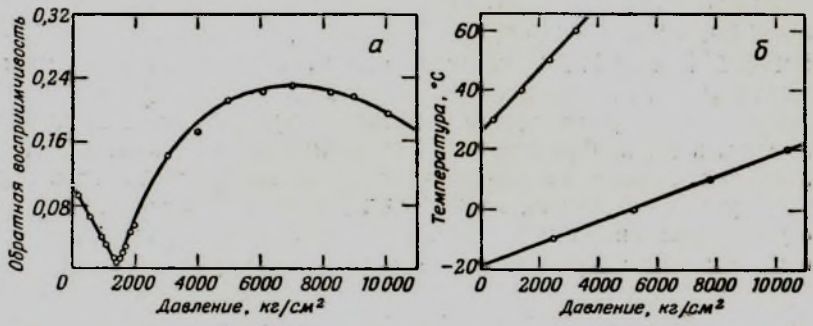
Измерения теплоемкости сегнетовой соли проводились многими авторами [10, 38, 49, 89, 107—109], причем различные данные тоже плохо согласуются друг с другом. Достоверно установлено лишь то, что в обеих точках Кюри теплота перехода очень мала и едва обнаружима. Изменение энтропии составляет примерно 1,0 *кал/моль·град* в нижней точке Кюри и, вероятно, даже еще меньше в верхней точке Кюри; при этом в первом случае она отрицательна, а во втором положительна [107]. Отрицательный знак тепловой аномалии в нижней точке Кюри согласуется с соотношением Эренфеста (см. [31]), однако противоречит выводам термодинамической теории Мюллера [64][1]).

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ

В ранних работах Еремеева (см. [50]), исследовавшего влияние гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость сегнетовой соли, было найдено, что при увеличении давления верхняя точка Кюри смещается в сторону бóльших температур. В дальнейшем Бэнкрофт [11] провел систематические измерения до давлений порядка 10 000 *атм* в интервале температур от −20 до +60° С. На фиг. 7.7 приведена зависимость обратной восприимчивости от давления, измеренная при 40° С, т. е. при температуре, которая при атмосферном давлении лежит выше верхней точки Кюри. Как видно из кривой, примерно при 1400 *атм*

[1]) Об электрокалорическом эффекте в сегнетовой соли см. [168].— *Прим. ред.*

обратная восприимчивость вдоль направления [100] становится почти равной нулю, т. е. при этом имеет место фазовый переход. Дальнейший ход этой кривой при повышении давления заставляет предположить существование еще одного перехода при весьма высоких давлениях. Таким образом, обе точки Кюри при повышении давления смещаются в сторону более высоких температур, причем интервал между ними — сегнетоэлектрическая область — расширяется (см. фиг. 7.7, *б*).



Ф и г. 7.7. Влияние гидростатического давления на характеристики кристаллов сегнетовой соли (по Бэнкрофту [11]).

а — зависимость обратной диэлектрической восприимчивости от давления при 40° С; *б* — зависимость температуры верхней и нижней точек Кюри от давления.

Сдвиг точек Кюри характеризуется следующими параметрами: $10{,}4 \cdot 10^{-3}$ *град/атм* для верхней точки Кюри и $3{,}65 \cdot 10^{-3}$ *град/атм* для нижней. Поэтому при давлении около 12 000 *атм* нижняя точка Кюри лежит при той же температуре, что и верхняя точка Кюри при атмосферном давлении. Выше 24° С можно, вообще говоря, получить два перехода, изменяя давление при постоянной температуре. Можно также получить два перехода, изменяя температуру и поддерживая постоянным объем, а не давление. Это обстоятельство окажется очень важным при построении атомной модели сегнетовой соли (см. § 9).

Как уже отмечалось в гл. II, § 6, смещение температуры фазового перехода второго рода T_c под действием давления описывается соотношением Эренфеста (2.14). Это смещение можно рассчитать, зная коэффициенты объемного расширения и теплоемкость при постоянном давлении для температур выше и ниже точки Кюри. Несмотря на то что эти последние величины не известны с достаточно высокой точностью, рассчитанные и экспериментальные значения смещения точки Кюри согласуются по порядку величины.

Майер [67] изучал изменение электромеханической добротности Q сегнетовой соли в интервале давлений от 10^{-3} *мм рт. ст.*

до 12 *атм* и получил результаты, аналогичные соответствующим результатам для кварца.

Много работ посвящено также влиянию механического и электрического смещений на форму сегнетоэлектрических петель гистерезиса [24, 60, 90, 92, 102, 103]. При наложении равных и противоположных давлений вдоль направления [011] петли искажаются и становятся несимметричными. В этом случае пьезоэлектрическая поляризация накладывается на поляризацию, вызванную электрическим полем, что приводит к смещению начала петли гистерезиса. Если к двум парам противоположных сторон образца в направлениях [011] и $[01\bar{1}]$ приложены силы, создающие одинаковые давления, то они внесут равные и противоположные вклады в поляризацию, поэтому смещение спадает до нуля. При этом симметрия петель диэлектрического гистерезиса восстанавливается, но величина поляризации уменьшается, поскольку кристалл в этом случае уже не является свободным. Дэвид [24] экспериментально установил эквивалентность механического и электрического смещений: асимметрия петель гистерезиса, обусловленная механическими напряжениями, полностью устраняется при приложении соответствующего электрического поля, создающего противоположно направленную поляризацию. Смещенные петли гистерезиса рассматриваются в книге Кэди [16].

§ 4. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Пьезоэлектрические и упругие аномалии сегнетовой соли очень похожи на подобные же аномалии KH_2PO_4. Поэтому общее рассмотрение этого вопроса читатель может найти в гл. III, § 4, где введены также основные обозначения. Матрица пьезоэлектрических модулей для ромбической фазы сегнетовой соли имеет вид

$$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{14} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix}$$

Матрица упругих податливостей s_{ik} записывается в виде

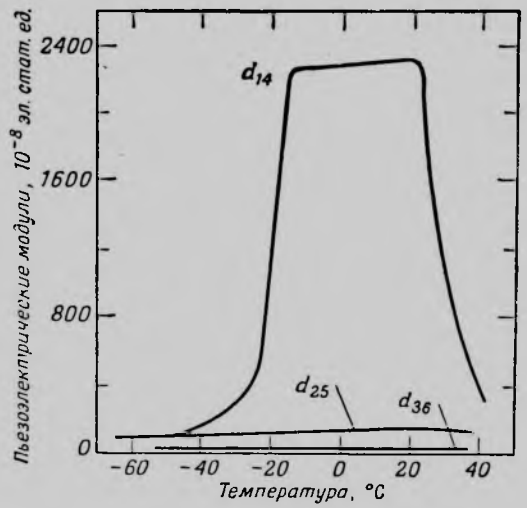
$$\begin{matrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{22} & s_{23} & 0 & 0 & 0 \\ s_{13} & s_{23} & s_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{66} \end{matrix}$$

Матрица упругих констант c_{ik} идентична матрице податливостей.

Поскольку аномальная компонента поляризации — это P_1, система уравнений, содержащая аномальные коэффициенты, имеет вид

$$P_1 = -d_{14}X_4 + k_1^X E_1,$$
$$x_4 = -s_{44}^E X_4 + d_{14}E_1. \qquad (7.10)$$

Напомним, что X_4 представляет собой сдвиговое напряжение Y_z в плоскости yz; k_1^X — компонента диэлектрической восприимчивости механически свободного кристалла в направлении [100], а x_4 — сдвиговая деформация y_z.



Фиг. 7.8. Температурная зависимость пьезоэлектрических модулей кристаллов сегнетовой соли (по Валашеку [102, 103]).

Кривая для модуля d_{14} не похожа на кривую для ε_a (см. фиг. 7.2), поскольку измерительные напряжения были слишком велики.

В литературе приводятся данные многочисленных измерений прямого [51, 90, 91, 102, 103] и обратного [12, 37, 68, 83, 92, 105] пьезоэлектрических эффектов. Подробный анализ старых работ можно найти в книге Кэди [16][1]). В большинстве этих работ условия эксперимента не были выбраны должным образом; так, механические напряжения, приложенные к образцу для измерения прямого эффекта, часто были настолько велики, что в сегнетоэлектрической фазе возникало движение доменных стенок. Примером этого могут служить результаты измерений Валашека [102, 103], приведенные на фиг. 7.8. На кривой для d_{14} из-за слишком высоких приложенных механических напряжений отсутствуют максимумы в точках Кюри, которых следовало бы ожидать из вида кривой для диэлектрической проницаемости ε_a (см. фиг. 7.2).

[1]) См. также обзор [165].— *Прим. ред.*

Однако другие исследователи наблюдали соответствующие максимумы [90, 91]; Мэзон [68] и Каваи [51] приводят кривые для d_{14} с характерным спадом в сегнетоэлектрической области. В максимуме значение d_{14} согласно [16] равно $32\,500 \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.*, т. е. в 14 раз больше, чем это следует из фиг. 7.8. Ряд экспериментов непосредственно подтвердил аналогию между пьезоэлектрическими и диэлектрическими аномалиями. Действительно, пьезоэлектрическая деформация, вызванная приложенным электрическим полем, также обнаруживает насыщение и гистерезис; для модуля d_{14} имеет место такая же дисперсия, как и для диэлектрической проницаемости в сегнетоэлектрической области, причем отношение d_{14}/ε_a не зависит от частоты [52]; наконец, выполняется пьезоэлектрический закон Кюри — Вейсса. В интервале от 25 до 34° С изменение модуля d_{14} описывается следующей формулой:

$$d_{14} = \frac{B}{T - T_0}, \tag{7.11}$$

где $B = 8{,}67 \cdot 10^{-5}$ *эл. стат. ед.*; выше 34° С пьезоэлектрическая константа Кюри становится меньше ($B = 5{,}17 \cdot 10^{-5}$ *эл. стат. ед.*) точно так же, как и константа Кюри в случае диэлектрической проницаемости. Связь между поляризацией и деформацией дается соотношением, аналогичным (3.9), а именно

$$P_1 = \frac{k_1^X}{d_{14}} x_4, \tag{7.12}$$

причем отношение поляризации к деформации опять оказывается почти не зависящим от температуры [51] и равным отношению спонтанной поляризации к спонтанной деформации. Интересно, что величина этого отношения, вычисленная из диэлектрической и пьезоэлектрической констант Кюри, а именно

$$\frac{P_1}{x_4} = \frac{k_1^X}{d_{14}} = \frac{C}{4\pi B} = 2{,}05 \cdot 10^6, \tag{7.13}$$

имеет почти точно такую же величину, как и для KH_2PO_4 (см. гл. III, § 4). Связь в поведении пьезоэлектрических и диэлектрических характеристик становится еще более очевидной, если учесть тот факт, что пьезоэлектрические модули d_{25} и d_{36}, как и диэлектрические проницаемости ε_b и ε_c, не обнаруживают аномалий в точке Кюри.

В кристаллах сегнетовой соли также имеет место квадратичный пьезоэлектрический эффект вследствие понижения симметрии, которое в сегнетоэлектрической фазе происходит спонтанно, а в неполярной фазе вызывается электрическим полем. В моноклинной модификации становятся отличными от нуля новые пьезоэлек-

трические модули, а именно модули d_{11}, d_{12}, d_{13}, связанные с поляризацией в направлении [100]. Поскольку эти модули пропорциональны P, то соответствующие деформации x_1, x_2, x_3 пропорциональны P_1^2. Измерение этих спонтанных деформаций в сегнетоэлектрической фазе было выполнено Мэзоном [66] в связи с исследованием электрострикционного эффекта[1]). Квадратичный пьезоэлектрический эффект был исследован Мюллером [63] при температурах, слегка превышающих верхнюю точку Кюри. В сегнетоэлектрической области этот эффект должен быть аналогичным квадратичному электрооптическому эффекту, рассмотренному в § 2, и характеризоваться теми же самыми особенностями — необратимостью и петлями типа «бабочка» (см. фиг. 7.6). Квадратичный пьезоэлектрический эффект, по-видимому, обусловливает и аномальное тепловое сжатие, которое обнаружил в сегнетоэлектрической фазе Хаблютцель [36].

УПРУГИЕ СВОЙСТВА

Исследования упругих свойств сегнетовой соли также весьма многочисленны; при этом использовались как статические [37, 69], так и динамические [40, 44, 58, 61, 62, 65, 68, 70, 88] методы. Согласие между различными опубликованными значениями упругих податливостей s_{ik} (или упругих констант c_{ik}) следует считать удовлетворительным. Иона [44] определил температурную зависимость всех упругих констант c_{ik} (за исключением c_{44}) в интервале температур от -50 до $+40°$ С, используя метод Шефера — Бергмана, рассмотренный в гл. III, § 4. Зависимость всех этих констант от температуры оказалась слабой, без каких бы то ни было аномалий в точках Кюри. Что же касается податливости $s_{44} = 1/c_{44}$, то, согласно данным разных экспериментаторов, податливость при постоянной поляризации s_{44}^P почти совершенно не зависит от механических напряжений и температуры, в то время как податливость при постоянном электрическом поле s_{44}^E сильно меняется в зависимости от температуры и от механических напряжений. Выше верхней точки Кюри разность $s_{44}^E - s_{44}^P$ подчиняется закону Кюри — Вейсса для упругости [61]

$$s_{44}^E - s_{44}^P = \frac{D}{T - T_0}, \tag{7.14}$$

где постоянная $D = 6{,}7 \cdot 10^{-11}$ *см²·град/дин*, т. е. имеет тот же порядок величины, что и соответствующая константа для кристаллов KH_2PO_4.

Приложение смещающего электрического поля вдоль направления [100] приводит к увеличению упругой константы c_{44}^E [62, 88].

[1]) См. также [137, 138, 164].— *Прим. ред.*

Этот эффект, аналогичный так называемому ΔE-эффекту в ферромагнетиках, был подробно исследован Маттиасом [70]. Сжатое обсуждение связанных с этим эффектом явлений можно найти в книге Кенцига [53]. Влияние электрического поля на поглощение импульсных ультразвуковых волн, распространяющихся вдоль направления [100], было исследовано Яковлевым и др. [112][1]).

§ 5. ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕСЕЙ

Обширные исследования влияния длительного облучения кристаллов сегнетовой соли рентгеновскими лучами и другими видами радиации были выполнены советскими учеными. Эйснер [28] обнаружил, что диэлектрическая проницаемость кристаллов уменьшается при облучении рентгеновскими лучами (Fe-антикатод, 30 *кв*, 10 *ма*). При этом петли гистерезиса смещаются и становятся двойными, что уже рассматривалось в связи с аналогичным эффектом в кристаллах триглицинсульфата; после облучения в указанных выше условиях в течение 15 *час* величина спонтанной поляризации кристаллов сегнетовой соли уменьшается примерно на 30% по сравнению с необлученными кристаллами. Желудев и др. [116] обнаружили подобный эффект при γ-облучении кристаллов кобальтовым источником (см. также работу Тойода и др. [100]). При интенсивности облучения 10 *рентген/час* уже через 2 *час* замечается переход от нормальной к двойной петле гистерезиса, а после 11 *час* облучения петля полностью исчезает и зависимость P от E становится строго линейной.

Одновременные наблюдения за доменной структурой и двойными петлями, проведенные Желудевым и Юриным [113, 114, 117], показали, что переориентация доменов начинается только при напряженности поля, равной критическому значению для двойных гистерезисных петель (см. также [86]). Облучение вызывает также уменьшение диэлектрической проницаемости ε_a; при этом происходит постепенное размытие максимумов в точках Кюри и наконец полное их исчезновение. Интересно, что пьезоэлектрическая активность, по-видимому, не изменяется при облучении, так как пьезоэлектрическая константа b_{14} имеет одинаковую величину для облученных и необлученных кристаллов. Крюгер [57] получил качественно аналогичные результаты при измерении упругих констант и добротности при малых дозах облучения.

Возможное объяснение этих эффектов предложил Юрин [114] исходя из процессов радиолиза. Облучение вызывает выделение

[1]) См. также [85, 147, 143, 131, 120, 135]. Затухание резонансных механических колебаний кристаллов сегнетовой соли изучалось в [69, 140, 139, 141], а нелинейность упругости при больших амплитудах деформаций — в [142].— *Прим. ред.*

газов (H_2, CO, CO_2, CH_4) в количестве примерно 5 молекул на 100 *эв*, что и приводит к пожелтению кристаллов. Эти продукты разложения могут попадать в междуузлия кристаллической решетки и вызывать механические напряжения, которые зажимают сегнетоэлектрические домены (см. также работу Абе [6]). Поэтому для переориентации доменов в облученных кристаллах требуются значительно более сильные поля; при увеличении длительности облучения переполяризация полностью подавляется[1]).

Аналогичные явления наблюдались в кристаллах сегнетовой соли, содержащих различные неизоморфные примеси [29, 54][2]). Небольшие добавки Mo, B или Cu изменяют диэлектрические свойства сегнетовой соли: точки Кюри смещаются, петли гистерезиса искажаются и диэлектрические потери уменьшаются. Наиболее ярко эти аномалии выражены у кристаллов, выращенных из растворов, содержащих 2% $CuCO_3$. Кристаллы становятся небесно-голубыми, а обнаруживающееся при этом различие в интенсивности окраски связано с неоднородностью распределения примесей. При увеличении содержания примесей диэлектрическая проницаемость уменьшается, а сегнетоэлектрическая область сужается[3]). Петли гистерезиса становятся смещенными (или двойными) так же, как при действии механического и электрического смещений (см. § 3). Эти аномальные свойства, повидимому, также вызываются механическими напряжениями, возникающими из-за присутствия в решетке примесей. Интересно отметить, что двойные петли гистерезиса могут на время превращаться в нормальные при соответствующей тепловой обработке. Отжиг кристаллов с примесями при 40° С в течение 5—6 *час* с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры приводит к появлению нормальных петель гистерезиса, но после отдыха кристаллов при комнатной температуре в течение 2 дней вновь появляются двойные петли. Полного объяснения всех указанных явлений пока еще нет.

В связи с этим следует указать, что искаженные петли гистерезиса и аномальные нелинейные эффекты могут наблюдаться также в кристаллах сегнетовой соли, которые принято считать чистыми [71, 93]. Эти явления, связываемые с неоднородным распределением механических напряжений в исследованных кристаллах, могут исчезать при приложении переменных электрических полей [71].

[1]) См. также позднейшие работы по изучению изменения свойств [145, 126, 161, 132, 155, 163, 162, 157, 144] и структуры [150], [153] кристаллов сегнетовой соли, подвергшихся γ- или рентгеновскому облучению.—*Прим. ред.*

[2]) См. также [146, 145, 164].— *Прим. ред.*

[3]) Подобные эффекты наблюдаются при изоморфном замещении, т. е. в том случае, когда в сегнетовой соли K замещен на NH_4, Rb или Tl. Влияние этих замещений (в особенности K на NH_4) будет рассмотрено в § 7.

§ 6. СВОЙСТВА ДОМЕННОЙ СТРУКТУРЫ

СТАТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОМЕНОВ СЕГНЕТОВОЙ СОЛИ

Экспериментальные доказательства существования в кристаллах сегнетовой соли (между точками Кюри) доменов с противоположно направленной поляризацией получены уже давно. Большинство ранних публикаций имеет в настоящее время только качественный и исторический интерес. Однако эксперименты по электрическому эффекту Баркгаузена [55, 60][1]) и наблюдения пироэлектрического эффекта при помощи электростатически заряженных порошков [16, 64] заслуживают упоминания. Мияке [72—74] подробно исследовал влияние температуры и механических напряжений на интенсивность рентгеновских отражений от кристаллов сегнетовой соли. Приложение соответствующих механических напряжений и электрических полей приводит к исчезновению доменных стенок, и решетка становится более совершенной; при этом экстинкционные эффекты возрастают, а интенсивность рентгеновских отражений и ширина линий уменьшаются. Эти эффекты не имеют места для отражений типа ($h00$), ибо неоднородная деформация, наличие которой обусловлено доменной структурой, имеет только компоненту y_z, так что регулярность плоскостей ($h00$) решетки остается неизменной. Рентгеновское исследование доменной структуры проводили также Уббелоде и Вудворд [101].

Недавно были проведены исследования сегнетоэлектрических доменов на поверхностях кристаллов, протравленных водой [94, 95], а также с помощью бомбардировки ионами неона [96].

Однако наиболее плодотворным при изучении доменной структуры кристаллов сегнетовой соли опять оказалось наблюдение с помощью поляризационного микроскопа. Интересно отметить, что сегнетоэлектрические домены в кристаллах сегнетовой соли впервые непосредственно наблюдались на несколько лет позже, чем в кристаллах $BaTiO_3$, хотя сегнетоэлектрическая активность у первого соединения была открыта на 25 лет раньше, чем у второго[2]). Это объясняется тем, что возможность непосредственного наблюдения доменов в поляризационном микроскопе в случае сегнетовой соли менее очевидна, чем в случае тетрагонального $BaTiO_3$. Из-за сильной анизотропии неполярной фазы сегнето-

[1]) См. также [149].— *Прим. ред.*

[2]) Это явное недоразумение. Доменная структура в кристаллах сегнетовой соли впервые непосредственно наблюдалась в 1948 г. советскими авторами (см. упоминаемую в книге статью [56]), т. е. одновременно с первыми наблюдениями доменной структуры в кристаллах $BaTiO_3$ (см. [152, 158]).— *Прим. ред.*

вой соли в этих кристаллах возникает только антипараллельная ориентация доменов с 180°-стенками.

Как уже обсуждалось в § 2, возникновение спонтанной поляризации P_s вдоль направления [100] вызывает спонтанный эффект Керра[1]). Если направить пучок света вдоль направления [100], то, как известно, для любого заданного домена соответствующее поперечное сечение индикатрисы (т. е. положение погасания домена) оказывается повернутым по отношению к исходному положению в ромбической фазе на угол φ, определяемый соотношением

$$\operatorname{tg} 2\varphi = \frac{2r_{41}^* P_s}{1/n_2^2 - 1/n_3^2}, \qquad (7.15)$$

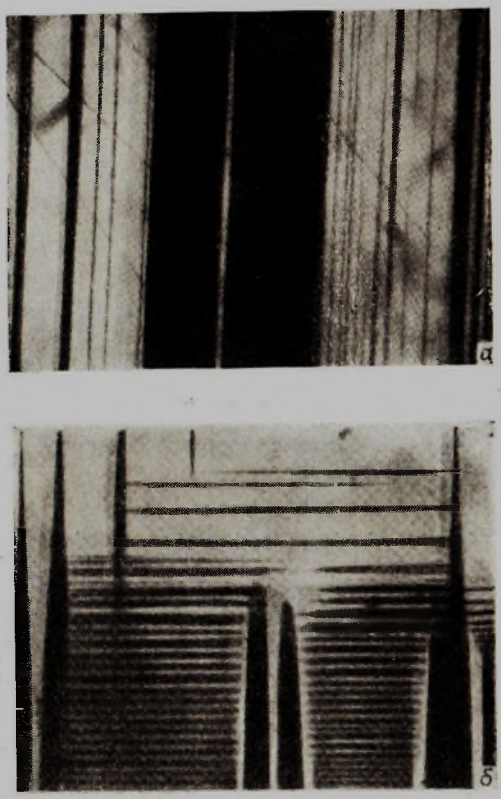
где r_{41}^* — коэффициент, описывающий суммарный электрооптический эффект свободного кристалла. Легко понять, что у противоположно поляризованного домена, непосредственно соприкасающегося с первым, угол поворота φ будет равен и противоположен первому углу, так как P_s имеет обратный знак. Следовательно, положения погасания двух соседних доменов отличаются на угол 2φ. Таким образом, из формулы (7.15) следует, что именно от величины r_{41}^* (остальные уже известны) зависит, будет ли угол 2φ практически измеримым. Значение коэффициента r_{41}^* не известно, однако, как было отмечено в § 2, можно полагать, что он равен примерно $(2 \div 3) \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.*; тогда угол 2φ должен составлять примерно 1—2°, т. е. вполне может быть измерен. На опыте обнаруживаются именно такие величины (см. также недавнюю работу Видера и Коллинза [111], в которой исследована дейтерированная сегнетова соль).

Детальные исследования геометрии доменной структуры кристаллов сегнетовой соли были выполнены в СССР [17, 18, 42, 43, 56] и независимо в Японии [32, 75, 84]. Общая картина доменной структуры может быть схематически изображена так же, как и в случае кристаллов KH_2PO_4. Поэтому фиг. 3.22 справедлива и для кристаллов сегнетовой соли, если, разумеется, обозначить оси через b и c, а сдвиговую деформацию — через y_z. Мицуи и Фуруичи [75] установили, что домены представляют собой слои, параллельные плоскости (001) или плоскости (010); их называют соответственно c- и b-доменами. Конфигурации этих доменов представлены на фиг. 3.22[2]). Конфигурации *I* и *II* на фиг. 3.22, естественно, не эквивалентны вследствие анизотропии плоскости

[1]) Точнее, спонтанный линейный электрооптический эффект моноклинной фазы, с коэффициентом, пропорциональным P_s.— *Прим. ред.*

[2]) Благодаря тому, что домены в пластинках, вырезанных из кристалла сегнетовой соли, нередко представляют собой плоскопараллельные слои, можно наблюдать специфические интерференционные картины [154].— *Прим. ред.*

(100) неполярной фазы. На фиг. 7.9 представлены фотографии пластинки a-среза, полученные в скрещенных николях. Угол 2φ между положениями погасания антипараллельных доменов при 17° С оказался равным 2,5° [75].

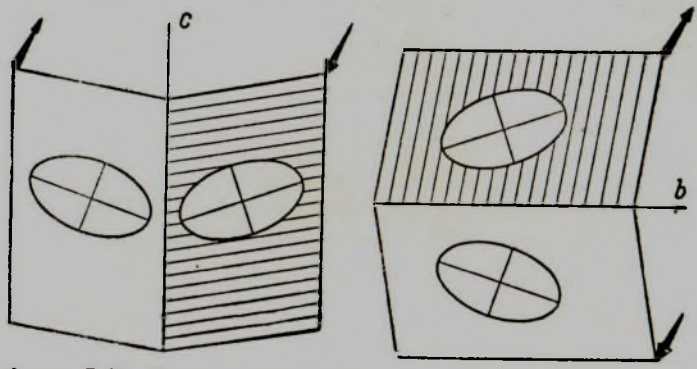


Фиг. 7.9. Сегнетоэлектрические домены в кристаллах сегнетовой соли (по Мицуи и Фуруичи [75]).

a — фотография c-доменов, полученная в положении погасания для одной из двух систем антипараллельных доменов; $б$ — сосуществование клиновидных b- и c-доменов.

Инденбом и Чернышева [42] обнаружили, однако, что этот угол, измеренный при некоторой определенной температуре, лежащей в сегнетоэлектрической области, уменьшается при повторных циклах нагревания и охлаждения: так, при 7° С стационарное значение угла после девяти циклов составляет всего 1,5°. Темпе-

ратурная зависимость угла 2φ аналогична соответствующей зависимости спонтанной поляризации [5, 42, 84], как и следовало ожидать на основании формулы (7.15). Соотношение между направлением поляризации и ориентацией оптических индикатрис в соседних доменах схематически показано на фиг. 7.10. Накамура [84] установил, что в кристаллах, выращенных при температурах выше верхней точки Кюри и затем охлажденных до



Ф и г. 7.10. Соотношение между направлением спонтанной поляризации, спонтанным сдвигом и поворотом оптической индикатрисы в *c*-домене (слева) и в *b*-домене (справа) в кристаллах сегнетовой соли (по Инденбому и Чернышевой [42]). Стрелками указано направление спонтанной поляризации из плоскости или за плоскость чертежа.

возникновения сегнетоэлектрической фазы, устойчива *c*-доменная конфигурация, тогда как в кристаллах, выращенных при температурах, соответствующих сегнетоэлектрической фазе, стабильными оказываются *b*-домены. Однако большей частью наблюдаются смешанные конфигурации из *c*- и *b*-доменов (см. фиг. 7.9, *б*).

Домены, не выходящие на поверхность кристалла, имеют обычно клинообразную форму. Марутаке [76] обнаружил, что домены могут иметь клинообразную форму и в направлении оси *a*, так что *c*- и *b*-домены могут располагаться слоями (см. также работу Чернышевой [18]). Мюзер и Флункерт [77] исследовали связь между условиями роста и наблюдаемой доменной конфигурацией; эти же авторы обнаружили, что точка Кюри у областей, состоящих из *b*-доменов, слегка сдвинута в сторону более высоких температур по сравнению с областями из *c*-доменов.[1]).

Влияние температуры и условий отжига на доменную структуру подробно изучали Мицуи и Фуруичи [75] и Накамура [84].

[1]) Дислокации и другие несовершенства в кристаллах сегнетовой соли и их взаимодействия с доменными стенками изучались в [159, 160]. — *Прим. ред.*

Мицуи и Фуруичи заметили, что если кристалл подвергнуть кратковременному нагреву выше верхней точки Кюри, а затем снова охладить, то доменная структура оказывается близкой к исходной, хотя и не идентичной ей. Если же кристаллы длительное время выдерживаются при температурах выше верхней точки Кюри, то после охлаждения доменная структура существенно отличается от первоначальной. В первом случае наблюдаемый эффект можно объяснить влиянием электростатической энергии поляризационных поверхностных зарядов, а во втором — изменениями распределения неоднородных деформаций; при этом наряду с другими факторами существенную роль может играть потеря кристаллизационной воды. Действительно, Накамура [84] экспериментально установил, что при отжиге кристаллов в той атмосфере, в которой сегнетова соль остается стабильной, изменений доменной структуры не наблюдается. Это может означать, что основную роль в установлении доменной структуры в этом кристалле играет упругая энергия, а электростатическая энергия — лишь второстепенную. Если бы электростатическая энергия была главным фактором, то кристалл, выращенный в проводящей среде, какой является раствор сегнетовой соли при температурах, соответствующих сегнетоэлектрической области, был бы однодоменным; однако на опыте этого не наблюдается [84]. Мицуи и Фуруичи [75], изучая доменную структуру кристаллов сегнетовой соли, установили, что при любой скорости охлаждения образцов от температуры выше точки Кюри (45° С) сохраняется пропорциональность между шириной доменов W и квадратным корнем из их толщины d:

$$W = 1{,}1 \cdot 10^{-3} \sqrt{d}, \tag{7.16}$$

что находится в согласии с теоретическими расчетами [53].

ТОЛЩИНА И ЭНЕРГИЯ ДОМЕННЫХ СТЕНОК

Если предположить, что кристалл хорошо отожжен, то можно рассчитать доменную структуру, которая соответствует минимуму внутренней энергии. Это можно сделать, найдя минимум суммы собственной электростатической энергии (энергии деполяризации) $E_{эл}$ кристалла в его деполяризующем поле и полной энергии доменных стенок $E_{стен}$ [53, 75]. Рассмотрим кристалл в виде плоской пластинки толщиной d, которая вырезана перпендикулярно сегнетоэлектрической оси и состоит из ряда антипараллельных доменов шириной W. В этом случае электростатический потенциал можно рассчитать, решив уравнения Лапласа внутри и вне пластинки при соответствующих граничных условиях. Решение этих уравнений приводит к следующему выражению для электро-

статической энергии образца [53, 75]:

$$E_{\text{эл}} = \frac{3{,}4}{1+\sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b}} W P^2, \tag{7.17}$$

где P — поляризация насыщения. Полную энергию стенок можно записать в виде

$$E_{\text{стен}} = \sigma \frac{d}{W}, \tag{7.18}$$

где σ — удельная поверхностная энергия стенки. Отсюда, находя минимум суммы $(E_{\text{эл}} + E_{\text{стен}})$, получаем, что ширина домена определяется следующей формулой:

$$W = \left[\frac{(1+\sqrt{\varepsilon_a \varepsilon_b})\, d\sigma}{3{,}4}\right]^{1/2} \frac{1}{P}, \tag{7.19}$$

которая согласуется с экспериментальными результатами, описываемыми формулой (7.16). Значение формулы (7.19) состоит в том, что она позволяет из результатов измерения ширины доменов W в хорошо отожженных образцах оценить верхний предел плотности энергии стенок σ. Рассчитанное значение этой величины составляет 0,12 *эрг/см*^{2}. Если учесть компенсацию поверхностных зарядов из-за проводимости, то получим [53]

$$\sigma = 0{,}08 \ \textit{эрг/см}^2.$$

Тот же порядок величины энергии стенок был получен Жирновым [118] путем вычисления минимума свободной энергии доменных стенок (см. также гл. IV, § 7)[1]). В этой работе выражение для свободной энергии было написано с учетом энергии анизотропии, упругой энергии, пьезоэлектрического эффекта, электрострикции и неоднородного распределения поляризации в пределах стенки. Приведем полученные Жирновым численные значения энергии стенок σ и их толщины t:

при $T = 0°$ C, $\quad \sigma \approx 0{,}06$ *эрг/см*^{2}, $\quad t = 12$ Å;
при $T = 20°$ C, $\quad \sigma \approx 0{,}012$ *эрг/см*^{2}, $\quad t = 220$ Å.

Мицуи и Фуруичи [75] развили теорию доменных стенок в сегнетовой соли, рассматривая кристалл как сплошную среду. При этом они исходили из электростатической и упругой энергий и не учитывали электрострикцию (что делал Жирнов [118]) и энергию пьезоэлектрической деформации y_z (последнее допущение уже критиковалось Кенцигом [53]). Полученные ими результаты

[1]) См. также [121].— *Прим. ред.*

выражаются через поляризацию насыщения P следующим образом:

$$\sigma = 1{,}4 \cdot 10^{-10} P^3 \ эрг/см^2, \qquad t = \frac{1{,}8 \cdot 10^{-4}}{P} \tag{7.20}$$

и, следовательно,

при $T = 0°$ C, $\sigma = 0{,}057$ $эрг/см^2$, $t = 24$ Å;

при $T = 20°$ C, $\sigma = 0{,}010$ $эрг/см^2$, $t = 43$ Å.

Результаты различных теоретических подходов удовлетворительно согласуются между собой по крайней мере по порядку величины. Они приводят к одинаковому выводу о том, что стенки доменов должны быть весьма тонкими, порядка нескольких постоянных решетки. Это согласуется с данными для $BaTiO_3$, а также с общими соображениями о характере границ между сегнетоэлектрическими доменами.

ДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДОМЕНОВ

Много работ посвящено изучению влияния механических напряжений [17, 72—75, 84] и электрического поля [5, 17, 75, 76, 78, 85, 110, 119] на доменную структуру сегнетовой соли. При соответствующем учете различий в искажениях решетки можно, по-видимому, говорить о близком сходстве (в широком смысле этого слова) процессов переполяризации, протекающих в сегнетовой соли и титанате бария. В большинстве работ, посвященных сегнетовой соли, изучалось движение доменных стенок под действием статических полей. В этом отношении заметной разницы между b- и c-доменами не обнаружено. Движение доменных стенок имеет гистерезисный и релаксационный характер, причем у каждого домена различный [76]. Было установлено, что некоторые домены могут совсем не переориентировываться. Наблюдения изменения доменной структуры, которые велись в продолжении длительного времени (до 10 *час*) после приложения статических полей, показывают, что в полях, меньших 40 *в/см*, движение стенок не происходит; однако в полях, лишь слегка превышающих 60 *в/см*, уже наблюдаются насыщенные прямоугольные петли [85]. При этом напряженность коэрцитивного поля равна 62 *в/см*, а доля f полного объема кристалла, которая переполяризуется приложенным полем, экспоненциально зависит от времени:

$$f(t) = 1 - e^{-t/\tau}, \tag{7.21}$$

где постоянная времени τ — величина порядка 1 *час* при 10° C. Эти наблюдения[1]) служат дополнительным подтверждением

[1]) См. также [127, 134, 129, 167].— *Прим. ред.*

заметной частотной зависимости коэрцитивного поля вообще и резко выраженных релаксационных эффектовв сегнетовой соли в частности. Можно напомнить, что при 50 *гц* зависимость между P и E остается почти строго линейной до полей порядка 150 *в/см*, а насыщенные петли гистерезиса могут наблюдаться лишь в полях около 400 *в/см*.

Процесс переполяризации происходит путем зарождения и роста клинообразных доменов в направлении полярной оси, а также за счет бокового движения доменных стенок. Скорость зарождения доменов[1]) экспоненциально зависит от величины приложенного поля [75]:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \text{const} \cdot e^{-\alpha/E}, \tag{7.22}$$

в то время как скорость бокового движения доменных стенок зависит от напряженности поля линейно:

$$v = \mu (E - E_0), \tag{7.23}$$

где подвижность μ и критическое поле E_0 — структурно чувствительные характеристики, равные при 11° С соответственно $1{,}36 \cdot 10^{-3}$ *см²/в·сек* и 80 *в/см* [75]. Таким образом, при температуре 11° С и напряженности поля 200 *в/см* скорость движения стенок равна примерно 0,14 *см/сек*.

Эти значения резко расходятся с данными, которые получил Видер [110] при исследовании переполяризации в импульсных полях по методике, ранее использованной Мерцем в аналогичных экспериментах с кристаллами $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8). Как и в этом последнем случае, при малых напряженностях поля (меньших 200 *в/см*) максимальный ток переключения $i_{\text{макс}}$ экспоненциально зависел от поля:

$$i_{\text{макс}} \sim e^{-\alpha/E}, \tag{7.24}$$

тогда как в больших полях имело место линейное соотношение:

$$i_{\text{макс}} \sim \mu (E - E_0). \tag{7.25}$$

Подвижность стенок μ, вычисленная по этим данным, равна 110 *см²/в·сек*, а скорость движения стенок v составляет 10^3 *см/сек*

[1]) Интересное исследование было недавно проведено Такахаши и др. [99], изучавшими условия, в которых «выживают» зародыши доменов. Расчет проводился для идеализированной двумерной модели, выбранной, разумеется, с учетом особенностей кристаллов сегнетовой соли. В качестве зародышей были приняты цилиндрические домены, закрепленные вдоль линий дислокаций. Проведенные вычисления показывают, что в отсутствие внешнего поля домены имеют пластинчатую форму, а в присутствии поля — клинообразную.

при 11° С. Пороговое поле не было обнаружено вплоть до полей порядка 10 *в/см*. Большую разницу этих и приведенных выше результатов нельзя объяснить только различием экспериментальных методик. Согласно Видеру [110][1]), эта разница связана с различием между типичными для быстрой переполяризации процессами зарождения доменов и движения стенок в направлении сегнетоэлектрической оси, с одной стороны, и процессом медленного бокового движения *b*- и *c*-доменных стенок — с другой. Аналогичная ситуация существовала сначала и при изучении соответствующей проблемы для титаната бария; есть основания полагать, что решения этих двух проблем будут качественно подобны. Однако следует помнить, что изменения деформации при переполяризации 180°-доменов в этих двух кристаллах совершенно различны.

§ 7. ИЗОМОРФНЫЕ КРИСТАЛЛЫ

ИЗОТОПИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ

Поскольку можно было предполагать, что водородные связи (и молекулы воды) играют важную роль в возникновении сегнетоэлектрического эффекта в сегнетовой соли, многие исследователи обратились к изучению дейтерированной сегнетовой соли [35, 41]. (Аналогичная ситуация, как мы помним, имела место и при изучении KH_2PO_4 и изоморфных ему кристаллов.) Для получения кристаллов дейтерированной сегнетовой соли в высококонцентрированной тяжелой воде растворялась обычная сегнетова соль, которая предварительно тщательно высушивалась при повышенной температуре. При таком способе, разумеется, дейтерием замещаются не все атомы водорода, а лишь находящиеся в молекулах кристаллизационной воды и в OH-группах. Химическая формула дейтерированной соли может быть записана в виде

$$NaKC_4H_2D_2O_6 \cdot 4D_2O.$$

Точки Кюри этого соединения лежат при —22 и +35° С, т. е. замещение водорода расширяет область стабильности сегнетоэлектрической фазы. По сравнению с обычной сегнетовой солью спонтанная поляризация возрастает (см. фиг. 7.4) и достигает своего максимального значения $0{,}35 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} при 6° С. Напряженность коэрцитивного поля изменяется примерно так же и имеет максимум порядка 400 *в/см* около 18° С.

В данном случае изотопический эффект не так велик, как в случае сегнетоэлектриков типа KH_2PO_4, хотя и здесь происходит

[1]) См. также [111].— *Прим. ред.*

расширение сегнетоэлектрической области примерно на 40%. К сожалению, на основе только этих данных невозможно точно определить, какие атомы водорода ответственны за сегнетоэлектрический эффект.

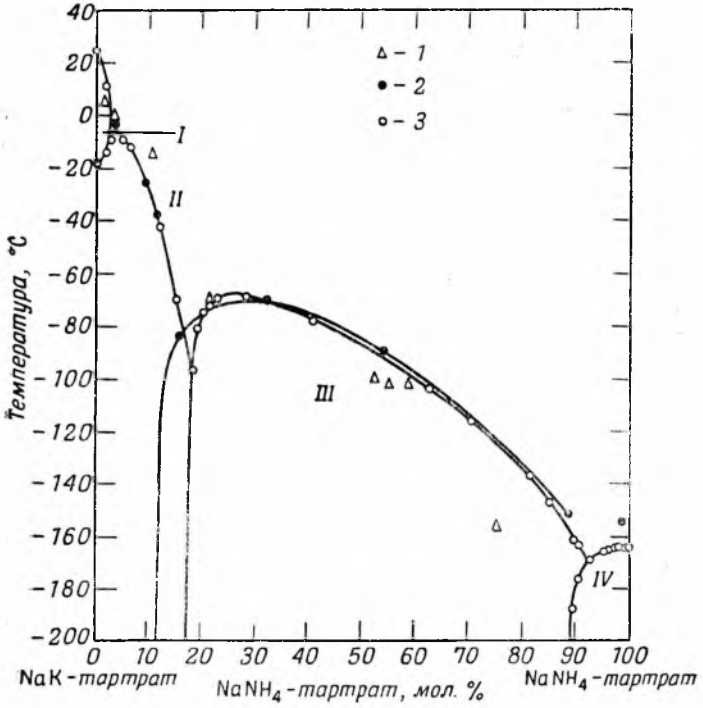
ИЗОМОРФНЫЕ ЗАМЕЩЕНИЯ

Системы твердых растворов сегнетовой соли с некоторыми другими изоморфными двойными тартратами: $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (это соединение иногда называют аммониевой сегнетовой солью), $NaRbC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ и $NaTlC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$, были обстоятельно изучены уже довольно давно [12, 27, 30, 50]. Первая система недавно была вновь исследована [79, 80]; мы рассмотрим ее более подробно.

Интересные диэлектрические свойства этой системы очень четко выявляются из приведенной на фиг. 7.11 фазовой диаграммы соединения $Na(K, NH_4)C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$. Смешанные кристаллы выращивались из растворов, содержащих обе соли — $NaNH_4$-тартрат и NaK-тартрат. Состав кристаллов определенным образом зависит от состава маточного раствора, однако эта зависимость не совсем линейная, так что достаточно однородными можно считать лишь небольшие кристаллы, выращенные из больших объемов раствора. При добавлении всего лишь 1 мол.% $NaNH_4$-соли к чистой сегнетовой соли температурный интервал существования сегнетоэлектрических свойств уменьшается примерно вдвое. Добавление же $\sim$3 мол.% $NaNH_4$-соли приводит к полному исчезновению сегнетоэлектрических свойств; остается лишь максимум на кривой зависимости диэлектрической проницаемости от температуры. Следовательно, область *I* на фиг. 7.11 относится к сегнетоэлектрической фазе, которая рассматривалась нами выше. В кристаллах, содержащих от 3 до $\sim$18 мол.% $NaNH_4$-соли, сегнетоэлектрическая активность вообще не обнаруживается, хотя остается размытый максимум диэлектрической проницаемости, смещающийся в сторону более низких температур при увеличении содержания $NaNH_4$-соли. Указанная тенденция на фиг. 7.11 отражена фазовой линией *II*; это может указывать на то, что верхняя и нижняя фазы сегнетовой соли, по-видимому, не вполне изоструктурны.

Наиболее интересная особенность рассматриваемой системы — это вторичное появление сегнетоэлектрических свойств при более низких температурах у кристаллов, содержащих более 18 мол.% $NaNH_4$-соли. Эта новая сегнетоэлектрическая фаза, которая, по-видимому, отличается от сегнетоэлектрической фазы чистой сегнетовой соли, характеризуется лишь одной точкой Кюри (область *III* на фиг. 7.11). Имеются основания полагать, что переход к этой фазе представляет собой переход первого рода. В области *III*

спонтанная поляризация и коэрцитивное поле возрастают с понижением температуры, как и у большинства сегнетоэлектриков, Так, например, у кристалла, содержащего 55 мол.% $NaNH_4$-соли. спонтанная поляризация при —190° С равна $1 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а напряженность коэрцитивного поля составляет $\sim 10^4$ *в/см* [49].

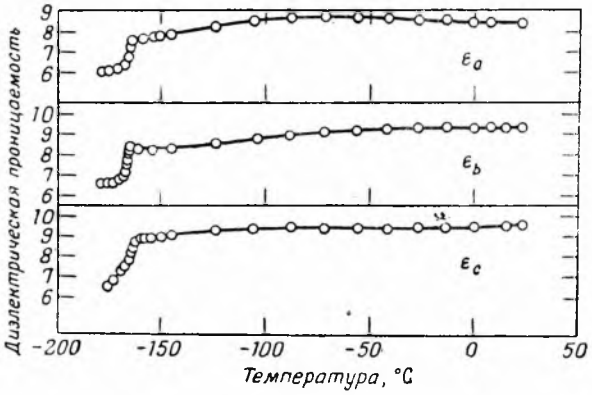


Фиг. 7.11. Фазовая диаграмма системы $Na(K,NH_4)C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$.
Области *I* и *III* соответствуют сегнетоэлектрическим фазам. Линия *II*, возможно, разделяет две близкие, но не полностью изоструктурные фазы. Область *IV* представляет собой полярную фазу, у которой спонтанная поляризация может изменить знак лишь при наложении на кристалл механических напряжений, тогда как электрическое поле не может вызвать переполяризации. *1* — данные Курчатова [50]; *2* — данные Мелмеда и др. [79]; *3* — данные Макита и Такаги [80].

Эта новая сегнетоэлектрическая фаза простирается вплоть до содержания $NaNH_4$-соли, равного $\sim$85 мол.%. При большей концентрации $NaNH_4$-соли появляется новая фаза (область *IV* на фиг. 7.11), которая простирается вплоть до чистого $NaNH_4$-тартрата. Физические свойства этой фазы необычайно интересны и заслуживают специального рассмотрения.

Диэлектрические свойства кристаллов $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ были изучены Иона и Пепинским [46]. Диэлектрическая проницае-

мость вдоль всех трех ромбических осей обнаруживает небольшую аномалию при 109° К. Как видно из фиг. 7.12, эта аномалия состоит в уменьшении ε примерно на 17% и, следовательно, совершенно не похожа на аномалию, имеющую место у сегнетовой соли в точках Кюри. Сегнетоэлектрические петли гистрезиса в низкотемпературной фазе не наблюдаются. Вместе с тем Такаги и Макита [98] установили, что ниже 109° К эти кристаллы являются пироэлектриками; полярная ось их параллельна оси [010], а оси [100] и [001]



Ф и г. 7.12. Температурная зависимость диэлектрических проницаемостей $NaNH_4C_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (по Иона и Пепинскому [46]).

неполярны. Следовательно, эта фаза отлична от сегнетоэлектрической фазы сегнетовой соли, полярная ось которой параллельна [100]. Уже неполярные фазы этих двух кристаллов обладают разными оптическими свойствами: $NaNH_4$-тартрат оптически отрицателен, плоскость оптических осей совпадает с плоскостью (100) и биссектриса острого угла между оптическими осями направлена вдоль [001]. Ниже 109° К в пластинках, вырезанных перпендикулярно оси [010], наблюдаемая доменная структура очень напоминает доменную структуру в кристаллах сегнетовой соли. Угол между положениями погасания для соседних доменов равен примерно 3,5° и не зависит от температуры. Различие в положениях погасания доменов свидетельствует о возникновении спонтанной деформации z_x и моноклинной симметрии. Направление спонтанной поляризации в кристалле не изменяется на обратное даже при наложении электрического поля, равного 20 *кв/см* (петли диэлектрического гистерезиса при этом не наблюдаются), но кристалл *можно переполяризовать с помощью механических напряжений* Z_x порядка 100 *кг/см*^{2}.

Зависимость между поляризацией и механическим напряжением характеризуется петлей электромеханического гистерезиса. «Коэрцитивное механическое напряжение», выраженное через давление, приложенное вдоль [101], равно при 92° К примерно 100 *кг/см*^{2}, а спонтанная поляризация равна $0{,}21 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} и не зависит от температуры. Поэтому Такаги и Макита считают правомерным называть этот кристалл ниже 109° К сегнетоэлектриком, хотя переполяризация может быть осуществлена только с помощью механических напряжений, так что термин «сегнетоэлектрик» надо понимать в более широком смысле.

Естественно возникает вопрос: почему механическое напряжение может вызвать переполяризацию, а электрическое поле нет? Как известно, зависимость поляризации от механических напряжений и электрического поля определяется уравнением, имеющим в данном случае вид

$$P_2 = -d_{25}X_5 + k_2E_2$$

[см. (1.5б)], но так как при наложении только механических напряжений (изолированный кристалл) $E_2 + 4\pi P_2 = 0$, то отсюда следует, что

$$E_2 = \frac{4\pi d_{25}X_5}{\varepsilon_2}.$$

Используя приводимые Мэзоном [65] значения $d_{25} = 95 \cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.* и $\varepsilon_2 = 8{,}9$[1]) и полагая $X_5 = 50$ *кг/см*^{2}, можно рассчитать, что напряженность поля, соответствующая давлению 100 *кг/см*^{2} вдоль направления [101], равна 19,7 *кв/см*. Это значение соответствует максимальным полям (20 *кв/см*), применявшимся при попытках обнаружить петли гистерезиса; такие поля все же не могли изменить направление поляризации. Ошибочность такого рассуждения убедительно показали Такаги и Макита [98], и мы остановимся на их выкладках. В действительности необходимо сравнивать поля и механические напряжения, создающие одинаковую деформацию, а не одинаковую поляризацию. В соответствии с соотношениями (1.4а) мы можем написать

$$\begin{aligned} X_5 &= -c_{55}x_5 + a_{25}P_2, \\ E_2 &= -a_{25}x_5 + \chi_2 P_2, \end{aligned} \tag{7.26}$$

где, как обычно, $x_5 = z_x$. Полагая механическое напряжение равным нулю, получаем

$$X_5 = 0, \quad x_5 = \frac{a_{25}}{c_{55}} P_2 \tag{7.27}$$

[1]) Хотя эти значения определены при комнатной температуре, мы все же можем использовать их для оценки величин, так как температурные коэффициенты и d_{25} и ε_2 малы.

и, следовательно,

$$E_2 = \left(\chi_2 - \frac{a_{25}^2}{c_{55}}\right) P_2, \tag{7.28}$$

что соответствует условиям эксперимента, в котором к образцу прикладывается электрическое поле. Если же положить напряженность электрического поля равной нулю:

$$E_2 = 0, \quad x_5 = \frac{\chi_2}{a_{25}} P_2, \tag{7.29}$$

то мы получим

$$X_5 = \left(a_{25} - \frac{c_{55}\chi_2}{a_{25}}\right) P_2; \tag{7.30}$$

этот результат соответствует эксперименту с приложением механического напряжения. Если произвести вычисления по формулам (7.28) и (7.30), используя значение $s_{55} = 1/c_{55} = 33 \cdot 10^{-12}$ *эл. стат. ед.* (см. [65]), то оказывается, что давление 100 *кг/см*^{2} вдоль [101] эквивалентно напряженности поля около 500 *кв/см*; эта величина намного превышает электрическую прочность $NaNH_4$-тартрата. Именно по этой причине удается достигнуть коэрцитивного механического напряжения и нельзя достигнуть коэрцитивной напряженности электрического поля.

Эти свойства $NaNH_4$-тартрата присущи всем составам, соответствующим области *IV* на фиг. 7.11. Особый интерес представляют кристаллы, содержащие 90,5 мол.% $NaNH_4$-соли, так как, согласно фиг. 7.11, они при —163° С испытывают переход в фазу *III* и затем при —176° С — в фазу *IV*. Как установили Макита и Такаги [80], первый переход сопровождается высоким пиком ε_a, что характерно для перехода в фазу *III*, в то время как второй переход сопровождается лишь небольшими аномалиями всех трех компонент диэлектрической проницаемости ε_a, ε_b и ε_c, что характерно для перехода в фазу *IV*. В промежуточной температурной области (фаза *III*) наблюдаются нормальные петли диэлектрического гистерезиса в полях, приложенных вдоль [100], и соответственно только вдоль этого направления обнаруживается пироэлектрическая активность.

Ниже —176° С при механических напряжениях Z_x наблюдаются петли электромеханического гистерезиса, а пироэлектрическая активность обнаруживается только вдоль направления [010]. Соответственно этому на пластинках, вырезанных параллельно плоскости (100), наблюдается доменная структура (в фазе *III*), которая исчезает, когда температура становится ниже —176° С. Напротив, на пластинках, вырезанных параллельно плоскости (010), доменная структура видна только при охлаждении кристалла ниже —176° С. Все эти наблюдения указывают на то, что

обратимая внешним электрическим полем спонтанная поляризация в направлении [100] (сопровождающаяся спонтанной деформацией y_z) возникает в верхней точке перехода и увеличивается с понижением температуры вплоть до нижней точки перехода. В этой точке направление спонтанной поляризации изменяется скачком на 90° и она становится направленной вдоль оси [010]; спонтанной деформацией теперь является сдвиг z_x; при этом изменить направление спонтанной поляризации можно только с помощью механических напряжений. Включение в число сегнетоэлектриков тех кристаллов, переполяризация которых возможна лишь под действием механических напряжений, может вызвать в известной мере обоснованные возражения. Действительно, в связи с этим впоследствии, возможно, придется включить в число сегнетоэлектриков значительно большее количество пироэлектрических кристаллов, чем можно ожидать в настоящее время. Однако мы считаем, что сейчас такое расширение определения сегнетоэлектрического кристалла не может привести к каким-либо трудностям.

§ 8. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Как уже упоминалось в § 1, выше верхней точки Кюри сегнетова соль обладает ромбической структурой. Уббелоде и Вудворд [101] определили точные значения параметров ячейки для всех трех фаз при +35° С:

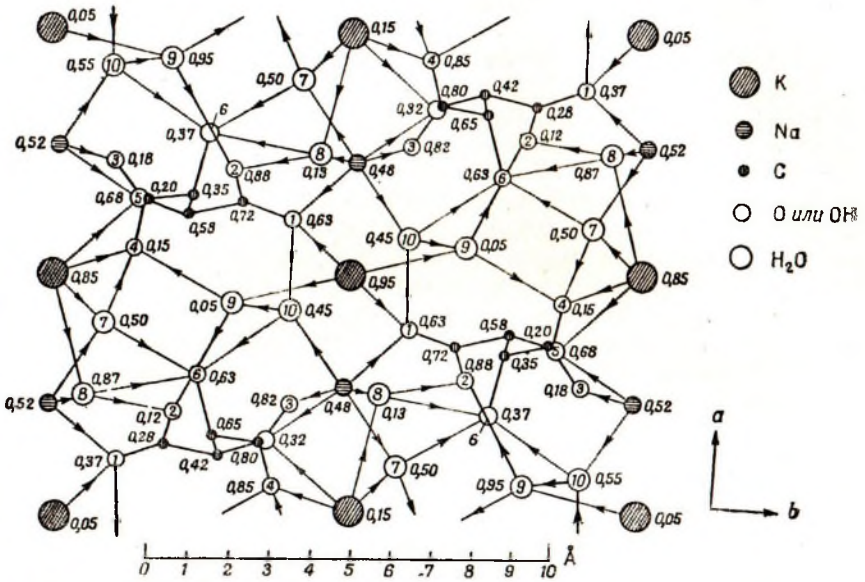
$$a = 11{,}878\text{Å}; \quad b = 14{,}246\text{Å}, \quad c = 6{,}218\text{Å}.$$

Биверс и Хьюз [13] первыми рентгенографически исследовали структуру сегнетовой соли в области комнатных температур.

Указанные авторы определили, что кристаллы принадлежат к пространственной группе $P2_12_12$, а элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы. Хотя точное значение температуры, при которой велась рентгеновская съемка, неизвестно, полученные результаты, вообще говоря, относятся к верхней неполярной фазе, поскольку рентгенографически невозможно различить полярную и неполярную фазы. Так, при ромбической симметрии рефлексы типа $(h00)$ и $(0k0)$ должны отсутствовать для нечетных h и k, что и имеет место на рентгенограммах, полученных как вне, так и внутри сегнетоэлектрической области.

Учитывая очень слабую чувствительность рентгеновских лучей к атомам водорода, а также моноклинную симметрию полярной фазы, можно сделать вывод, что отклонение от ромбической симметрии вызвано в основном атомами водорода. Нейтронографические исследования, проведенные Фрейзером и др. [34], показали, что действительно рефлексы типа $(0k0)$ с нечетным k

наблюдаются для полярной фазы и исчезают в точках Кюри, в то время как рефлексы ($h00$) с нечетным h отсутствуют во всех фазах. Это означает, что полярная фаза действительно моноклинна и моноклинная ось (в соответствии с выбором осей, рассмотренным в § 3) параллельна направлению [100].



Фиг. 7.13. Проекция структуры сегнетовой соли на плоскость (001) (по Биверсу и Хьюзу [13]).

Кислородные атомы имеют номера от *1* до *10*. Числа около каждого атома представляют собой координату z.

Структура, которую рентгенографически определили Биверс и Хьюз [13], показана в проекции на фиг. 7.13. В дальнейшем Мацци и др. [82] уточнили эту структуру, а также исследовали структуру неполярной низкотемпературной фазы при —64° С. Помимо уточнения координат x и y, которые ранее определили Биверс и Хьюз для всех атомов, кроме атомов водорода, Мацци и др. [82] обнаружили сильные тепловые колебания атомов калия. Это, в частности, объясняет, почему различие между тремя фазами сегнетовой соли, выявляемое рентгенографически, так ничтожно мало. Сначала система водородных связей была построена предположительно на основе рентгеновских данных Биверса и Хьюза [13]. Эти авторы, а также и другие исследователи (см. [65, 101]) особое внимание уделили водородной связи, возникающей между атомом кислорода, обозначенным цифрой *1*, и молекулой воды, обозначенной цифрой *10* (см. фиг. 7.13). Эта водородная связь направ-

лена приблизительно вдоль полярной оси a, и ее считали ответственной за аномальные диэлектрические свойства, которые связывались с перемещением водородных атомов между двумя положениями равновесия вдоль направления связи (см. § 9).

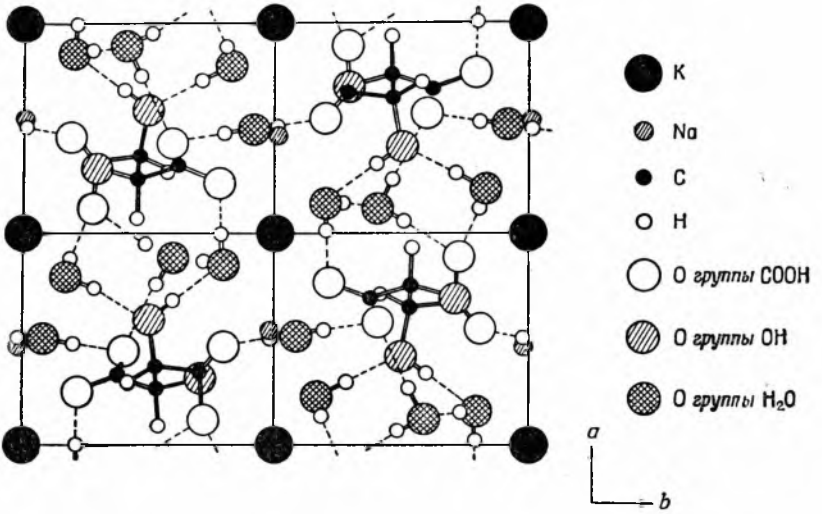
Однако нейтронографические исследования Фрейзера и др. [34] показали, что эта связь не играет никакой роли в возникновении спонтанной поляризации. Вместе с тем нейтронографическим путем было обнаружено, что существенное значение имеет ориентация гидроксильной группы *5* в молекуле тартрата. При одной из своих ориентаций эта группа обращена к кислороду *4* карбоксильной группы соседней ячейки, что можно рассматривать как слабую водородную связь. В другом положении связь OH$\sim$ (*5*) не направлена в сторону какого-нибудь определенного атома кислорода, но все же эта группа находится в электроотрицательной области[1]). Результатом этого изменения ориентации является суммарный сдвиг протонов вдоль полярной оси a, что, по-видимому, и вносит основной вклад в процессы поляризации. В этой структуре, вероятно, имеются еще небольшие смещения и других атомов. К сожалению, из-за значительного «взаимодействия» между огромным числом позиционных параметров и анизотропными температурными факторами провести точную расшифровку этой структуры чрезвычайно трудно (см. гл. X, § 3).

В связи с этим интересно отметить, что сравнение нейтронографических данных для дейтерированных и водородсодержащих кристаллов не позволяет объяснить отклонение от ромбической симметрии только смещениями атомов водорода. Если бы это было так, то для дейтерированного кристалла интенсивности отражений типа $(0k0)$ с нечетным k просто в определенное число раз отличались бы от соответствующих интенсивностей для обычных кристаллов, что на опыте не подтверждается даже качественно[1]). В настоящее время мы пока не можем выявить все атомные смещения, возникающие в кристаллах сегнетовой соли в точках Кюри. Мы можем лишь сделать вывод, что наиболее существенную роль при фазовом переходе играют группы OH (*5*). Предварительные данные нейтронографического структурного анализа представлены на фиг. 7.14.

Определенные сведения о роли водородных атомов в структуре сегнетовой соли могут быть получены при интерпретации спектров комбинационного рассеяния [19—23, 59][2]) (дополнительные ссылки на литературу см. в работе [15]) и инфракрасных поляризационных спектров поглощения [14, 15]. При 2938 и 2983 $см^{-1}$ наблюдались сильные линии комбинационного рассеяния.

[1]) B. C. Frazer, частное сообщение, март 1960 г.
[2]) См. также [136].— *Прим. ред.*

которые относятся к С — Н-колебаниям; их частота не зависит от температуры. Другие полосы комбинационного рассеяния в интервале между 3130 и 3560 $см^{-1}$ приписываются колебаниям молекул воды и О — Н-групп. Аналогично три сильные полосы, обнаруженные в районе 5000 $см^{-1}$ в инфракрасном поляризационном спектре, были отнесены к колебаниям молекул воды.



Ф и г. 7.14. Система водородных связей в кристаллах сегнетовой соли (по Фрейзеру и др. [34]).
Представлена проекция структуры на плоскость (001).

Исходя из этих соображений, а также из полученной в результате рентгенографических исследований грубой модели структуры сегнетовой соли, Бейкер и Веббер [15] рассчитали две системы возможных положений всех атомов водорода (за исключением гидроксильных). Полученные результаты оказались в разумном согласии с оптическими данными. Подобное рассмотрение представляется весьма обнадеживающим, так как одна из этих систем хорошо согласуется (за исключением локализации одного атома водорода, принадлежащего молекуле воды *8*) с предварительными результатами нейтронографического исследования (см. фиг. 7.14), хотя Бейкер и Веббер рассматривали структуру верхней неполярной фазы и получили свои данные независимо от результатов нейтронографического анализа. Что касается расхождения в положениях атома водорода, то в настоящее время нельзя с полной уверенностью сказать, имеется ли оно в действительности.

§ 9. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ТЕОРИИ

Первая теория сегнетовой соли была предложена Кобеко и Курчатовым в 1930 г. и впоследствии переработана Курчатовым [50]. В этой молекулярной теории, основанной на дебаевской теории электрических диполей, как и в теории ферромагнетизма Ланжевена — Вейсса, рассматриваются вращающиеся диполи, а возникновение спонтанной поляризации объясняется дипольным взаимодействием. Для объяснения нижней точки Кюри в теории постулируется образование антипараллельных цепочек, так что число диполей, участвующих в создании спонтанной поляризации, уменьшается с температурой. Следовательно, в низкотемпературной фазе кристалл должен быть антиполярным.

К аналогичным выводам пришел Фаулер [33], который подошел к задаче иначе, хотя в его теории, как и в теории Курчатова, поляризованное состояние интерпретируется как промежуточное между полностью разупорядоченным состоянием при высоких температурах и полностью упорядоченным состоянием при низких температурах. В обеих теориях вращающиеся диполи идентифицируются с молекулами воды в решетке кристалла. Хотя структурные исследования, как теперь известно, не обнаружили свободного вращения этих молекул в высокотемпературной неполярной фазе, наиболее серьезное возражение против теорий Курчатова и Фаулера (выдвинутое Кэди [16]) состоит в том, что в этих теориях не учитывался пьезоэлектрический эффект. Поэтому в настоящее время эти теории значительно устарели, хотя они представляют интерес и теперь с точки зрения понимания процессов поляризации в твердых телах.

Наиболее успешные попытки теоретического рассмотрения сегнетоэлектрического эффекта в сегнетовой соли принадлежат Мэзону, Девонширу и Мицуи (см. ниже). Эти теории являются по существу статистическими теориями локального поля. Настоящая атомная теория сегнетовой соли может быть создана лишь после завершения структурных исследований всех трех фаз. Вместе с тем термодинамический формализм развит достаточно полно, и мы его вкратце изложим.

Феноменологическую теорию сегнетоэлектрического эффекта сегнетовой соли, развитую Мюллером [60—64] и Кэди [16][1]), можно считать непосредственной предшественницей общей теории сегнетоэлектричества, разработанной впоследствии Девонширом [25] и уже изложенной нами в гл. I, § 5. Полное выражение для разложения свободной энергии $A(P, x)$, включая члены четвертой степени относительно P, было недавно получено Мицуи

[1]) См. также [122, 123].— *Прим. ред.*

[81]. Свойства зажатого кристалла, поляризованного в направлении [100], определяются следующим выражением для свободной энергии:

$$A(P;\ x=0)=\frac{1}{2}\chi_1^x P_1^2+\frac{1}{4}\xi^x P_1^4; \tag{7.31}$$

тогда как для свободного кристалла в тех же условиях мы имеем

$$A(P;\ X=0)=\frac{1}{2}\chi_1^X P_1^2+\frac{1}{4}\xi^X P_1^4. \tag{7.32}$$

Разность между обратными восприимчивостями зажатого и свободного кристаллов можно записать в виде [25, 81]

$$\chi_1^x-\chi_1^X=b_{14}^2 c_{44}^P; \tag{7.33}$$

здесь b_{14} — пьезоэлектрическая константа, которая равна отношению деформации сдвига $x_4=y_z$ к поляризации P_1 [см. (1.4б)], а c_{44}^P — упругая константа, связывающая величину сдвигового напряжения X_4 с деформацией сдвига x_4 при постоянной поляризации [см. (1.4а)]. Как b_{14}, так и c_{44}^P представляют собой «истинные» константы, почти не зависящие от температуры и не имеющие аномалий в точках перехода (см. § 4). Поэтому, измерив их при какой-нибудь одной температуре, можно определить их произведение для любых температур. Как оказалось [61, 63],

$$\chi_1^x-\chi_1^X=0{,}04. \tag{7.34}$$

Как видно из фиг. 7.16, *б*, величина χ_1^x исчезающе мала в окрестности 0° С.

Этот весьма своеобразный результат указывает, что температурная область, в которой возможно спонтанно поляризованное состояние, сводится почти что к нулю (при атмосферном давлении), если деформации подавлены. Таким образом, свободный кристалл обладает спонтанной поляризацией в узком температурном интервале, ограниченном переходами второго рода, а зажатый кристалл никогда полностью не достигает полярного состояния и обнаруживает лишь аномалию диэлектрической проницаемости. Здесь, может быть, следует напомнить, что при зажатии кристалла $BaTiO_3$ характер сегнетоэлектрического перехода меняется: он становится переходом второго рода, тогда как для кристаллов KH_2PO_4 зажатие лишь снижает температуру Кюри примерно на 4°. В дейтерированной же сегнетовой соли зажатие уменьшает область существования сегнетоэлектрической фазы примерно до $^1/_3$ величины такой области у свободного кристалла.

Что же касается коэффициентов при P^4 в выражениях (7.31) и (7.32), то их разность можно представить в виде

$$\xi^x-\xi^X=F, \tag{7.35}$$

где F — функция упругих, пьезоэлектрических и электрострикционных констант [81]. Коэффициент ξ^X был измерен Мюллером [62]; он оказался равным $(5{,}8 \pm 0{,}7)\cdot 10^{-8}$ *эл. стат. ед.*, а ξ^x, как оценил Мицуи [81], по порядку величины лежит между 10^{-8} и 10^{-6} *эл. стат. ед.*

Теория Мэзона [65] была первой успешной попыткой рассмотрения свойств сегнетовой соли на основе структурных (микроскопических) представлений. Мэзон исходил из системы водородных связей, построенной на основании результатов первого рентгеновского определения структуры Биверсом и Хьюзом [13], а также из предположения Уббелоде и Вудворда [101], согласно которому за диэлектрические свойства сегнетовой соли ответственна водородная связь между атомом кислорода *1* и молекулой воды *10* (см. фиг. 7.13). Как уже отмечалось в предыдущем параграфе, нейтронографические исследования не подтвердили роли этой связи, а показали, что основное значение имеет ориентация гидроксильной группы OH (*5*) молекулы тартрата. Однако эти данные задевают лишь ту часть теории Мэзона, которая касается расчетов дипольного момента и энергетического барьера для переполяризации, основные же черты теоретической модели сохраняются.

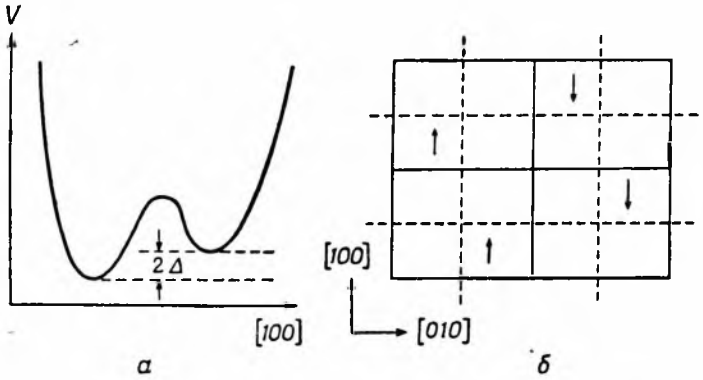
Основная особенность этой модели состоит в предположении о том, что определенные атомы водорода имеют два возможных положения равновесия в решетке, причем нахождение атома водорода в одном из этих положений может рассматриваться как возникновение диполя с обратимым знаком. Однако энергия диполя оказывается различной в этих двух положениях, что можно описать с помощью асимметричного потенциала, схематически изображенного на фиг. 7.15, *а*. В соответствии с симметрией полярной фазы такие диполи должны группироваться попарно и должны быть связаны друг с другом винтовой осью второго порядка, параллельной направлению [100]. Энергия одной системы диполей имеет минимум, когда они ориентированы, например, вдоль положительного направления [100], в то время как энергия другой системы минимальна, когда диполи ориентированы в противоположном направлении. Так как в неполярных фазах проекция этой структуры на плоскость (001) обладает центром симметрии, то из сказанного следует, что диполи расположены антипараллельно, как показано на фиг. 7.15, *б*. Возможно, что такое антипараллельное расположение существует при низких температурах, полный беспорядок — при высоких температурах, а параллельное расположение возникает в промежуточном интервале температур.

На основе этой модели Мэзон вычислил свободную энергию $A = U - TS$. Пусть $2N$ — полное число диполей в единице объе-

ма. Допустим, что в некоторый момент времени $^1/_2N\,(1+n_1)$ диполей первой группы и $^1/_2N\,(1+n_2)$ диполей второй группы ориентированы в положительном направлении оси [100]. Тогда поляризацию P можно представить в виде

$$P=N\mu\,(n_1+n_2), \tag{7.36}$$

где μ — дипольный момент. Обозначив через 2Δ разность энергии диполя в двух положениях и введя для описания внутреннего



Ф и г. 7.15. Теоретическая модель кристалла сегнетовой соли. *а* — асимметричная потенциальная кривая для водородного атома; *б* — симметрия неполярной фазы: схематическое изображение проекции на плоскость (001). Стрелки изображают диполи, штриховые линии показывают положения винтовых осей второго порядка. Обратите внимание на различие направлений оси [100] на схемах *а* и *б*.

поля единственный коэффициент γ (энергия дипольного взаимодействия равна $-^1/_2\gamma P^2$), мы можем написать выражение для внутренней энергии U в виде

$$U=-\frac{1}{2}\,\gamma N^2\mu^2\,(n_1+n_2)^2+\Delta\,(2+n_2-n_1)\,N. \tag{7.37}$$

Принимая, что энтропия S определяется только конфигурацией, можно выразить свободную энергию A как функцию величины (n_1+n_2) и двух следующих констант:

$$\alpha=\frac{\gamma N\mu^2}{kT}, \quad \beta=\frac{\Delta}{kT}. \tag{7.38}$$

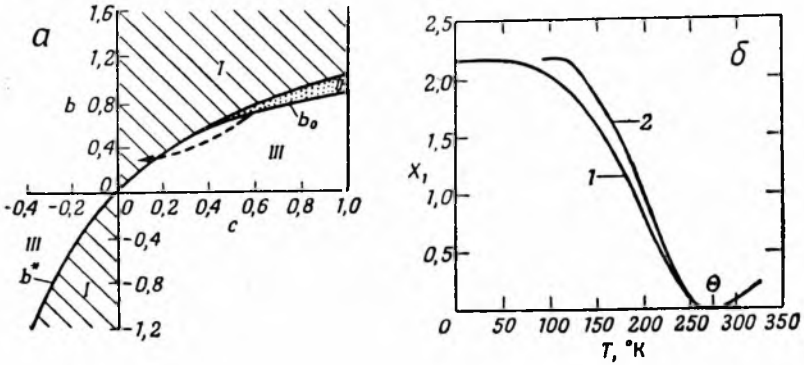
Вычисляя минимум свободной энергии, Мэзон нашел отличное от нуля решение для величины (n_1+n_2), наложив на константы α и β некоторые определенные условия. Таким образом, если эти условия выполнены, то в кристалле возникает спонтанная поляризация. Однако для объяснения существования двух точек

Кюри Мэзон был вынужден предположить, что дипольный момент μ зависит от температуры. Это предположение трудно принять в случае зажатого кристалла. С другой стороны, исследования зависимости диэлектрических свойств кристалла от гидростатического давления [11] показали, что при высоких давлениях и постоянном объеме кристалл должен все же обладать двумя точками Кюри. Таким образом, теория Мэзона объясняет существование двух точек Кюри при атмосферном давлении, но не может объяснить подобную ситуацию в условиях постоянства объема.

В *теории Девоншира* [26] этот недостаток теории Мэзона устраняется путем введения предположения о том, что два состояния водородного атома (см. фиг. 7.15, *а*) обладают различным весом. Это соответствует предположению, что энтропия S содержит не только конфигурационный, но также и колебательный член, поскольку в классическом случае водородный атом имеет различные частоты колебаний в двух положениях равновесия. С помощью такой небольшой модификации теории Мэзона Девоншир сумел объяснить существование двух температур перехода при постоянном объеме кристалла. Однако эта модифицированная теория все же не вполне удовлетворительна, так как, исходя из нее, трудно объяснить, почему область поляризованного состояния возрастает при уменьшении объема кристалла (это было установлено Бэнкрофтом). Теория Девоншира показывает, что экспериментальные результаты можно объяснить, если считать зависящими от давления либо коэффициент внутреннего поля γ, либо полное число диполей N, либо, наконец, величину дипольного момента μ. Поскольку при изменении объема γ и N изменяются очень мало, то можно сделать вывод, что в основном меняется дипольный момент μ. Но для объяснения экспериментальных данных необходимо, чтобы при уменьшении объема кристалла дипольный момент возрастал, однако это противоречит ожидаемому поведению. Таким образом, теории Мэзона и Девоншира нельзя считать вполне удовлетворительными.

В *теории Мицуи* [81] эти трудности устраняются путем более строгого рассмотрения внутреннего поля, общая же модель в основном остается той же, что и в предыдущих двух теориях. Диполь-дипольное взаимодействие описывается двумя параметрами (b и c), а не одним (γ), как в теории Мэзона и Девоншира. Это значительно усложняет математические расчеты, которые можно найти в оригинальной работе. Здесь мы лишь укажем, что состояние кристалла определяется относительными значениями этих двух параметров (b и c), как видно из фиг. 7.16, *а*, где приведена кривая зависимости b от c. Если значения этих параметров таковы, что изображающая точка попадает в область *II*, то кристалл будет сегнетоэлектриком в температурной области, ограниченной

двумя точками перехода. Сегнетова соль является частным случаем, поскольку изображающая ее точка должна находиться на нижней границе области *II* (обратная диэлектрическая восприимчивость зажатого кристалла имеет единственное нулевое значение — в окрестности 0° С). Это позволяет рассчитать χ^x по параметрам теории. Как видно из фиг. 7.16, *б*, результаты расчета



Фиг. 7.16. К теории кристаллов сегнетовой соли (по Мицуи [81]).

а — условия возникновения сегнетоэлектрических свойств; рассмотрение ведется в плоскости параметров *b* и *c*, которые являются функциями коэффициентов внутреннего поля. В области *I* сегнетоэлектрический эффект существует ниже некоторой температуры Кюри; в области *II* сегнетоэлектрический эффект существует между двумя температурами Кюри; в области *III* кристалл обладает неполярными свойствами при всех температурах. Штриховая стрелка показывает смещение изображающей точки для смешанных кристаллов NaK-и $NaNH_4$-тартратов при увеличении содержания NH_4. *б* — температурная зависимость величины обратной диэлектрической восприимчивости зажатого кристалла (*1* — рассчитанная кривая; *2* — кривая, построенная Мюллером по экспериментальным данным).

достаточно удовлетворительно согласуются с кривой, полученной Мюллером непосредственно из экспериментальных данных с помощью соотношения (7.34).

Теория Мицуи позволяет также качественно объяснить свойства смешанных кристаллов сегнетовой соли и $NaNH_4$-тартрата, рассмотренные в § 7, а также опыты Бэнкрофта по влиянию гидростатического давления на диэлектрическую восприимчивость. Объяснение свойств смешанных кристаллов NaK-и $NaNH_4$-тартратов основывается на предположении, что для них изображающая точка при увеличении содержания $NaNH_4$ смещается вдоль штриховой линии, показанной на фиг. 7.16, *а*; при этом соединения становятся сначала несегнетоэлектриками, затем опять сегнетоэлектриками ниже точки Кюри (теперь уже единственной), а переход становится переходом первого рода. Влияние гидростатического давления без особого труда можно объяснить тем, что параметры *b* и *c* очень сильно зависят от давления.

В настоящее время теория Мицуи дает наиболее удовлетворительное объяснение свойств кристаллов типа сегнетовой соли. К сожалению, эта теория является лишь качественной, поскольку известны не все коэффициенты в разложении свободной энергии. Согласно этой теории, кристалл, удовлетворяющий условиям, налагаемым данной моделью, и характеризующийся соответствующими значениями параметров b и c, которые являются функциями коэффициентов внутреннего поля, будет обладать диэлектрическими свойствами, аналогичными свойствам сегнетовой соли. Отсюда можно сделать лишь вывод, что сегнетова соль полностью удовлетворяет указанным условиям. Но данная теория не может объяснить, почему сегнетова соль обладает такими особыми значениями параметров внутреннего поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алявдин Н. В., Шефталь Н. Н., Фролова З. И., Кристаллография, **2**, 193 (1957).
2. Asselmeyer F., Bienert W., Zs. angew. Phys., **9**, 253 (1957).
3. Akao H., Takakura T., Sasaki T., Journ. Phys. Soc. Japan, **7**, 361 (1952).
4. Akao H., Sasaki T., Journ. Chem. Phys., **23**, 2210 (1955).
5. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 244 (1958).
6. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 795 (1960).
7. Busch G., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, **6**, 234 (1933).
8. Bantle W., Busch G., Helv. Phys. Acta, **10**, 262 (1937).
9. Баранский К. Н., Грибов Л. А., Приходько В. П., Кристаллография, **1**, 368 (1956).
10. Bantle W., Helv. Phys. Acta, **15**, 373 (1942).
11. Bancroft D., Phys. Rev., **53**, 587 (1938).
12. Bloomenthal S., Physics, **4**, 172 (1933).
13. Beevers L. A., Hughes W., Proc. Roy. Soc., **A177**, 251 (1941).
14. Bernard M. P., Compt. rend., **242**, 1012 (1956).
15. Baker A. N., Webber D. S., Journ. Chem. Phys., **27**, 689 (1957).
16. Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1946. (Имеется перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практические применения, ИЛ, 1949.)
17. Чернышева М. А., ДАН СССР, **74**, 247 (1950); **81**, 1065 (1951); **91**, 87 (1953).
18. Чернышева М. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 289 (1957).
19. Chapelle J., Champier G., Delain C., Journ. chim. phys., **50**, No. 9 (1953).
20. Chapelle J., Compt. rend., **223**, 993 (1946); **226**, 401 (1948).
21. Chapelle J., Journ. chim. phys., **45**, 79 (1948).
22. Chapelle J., Bull. soc. franç. minéral. et crist., **73**, 511 (1950).
23. Chapelle J., Galy A., Journ. phys. rad., **13**, 111 (1952).
24. David R., Helv. Phys. Acta, 8, 431 (1935).
25. Devonshire A. F., Theory of Ferroelectrics, Phil. Mag. Suppl. **3**, 85 (1954).
26. Devonshire A. F., Phil. Mag., **2**, 1027 (1957).
27. Еремеев М., Курчатов Б., ЖЭТФ, **2**, 329 (1932).
28. Эйснер И. Я., Кристаллография, **2**, 296 (1957).

29. Эйснер И. Я., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 334 (1957).
30. Evans R. C., Phil. Mag., **24**, 70 (1937).
31. Forsbergh P. W., Jr., Piezoelectricity, Electrostriction and Ferroelectricity, в книге Handbuch der Physik, Bd. 17, Berlin, 1956.
32. Furuichi J., Mitsui T., Phys. Rev., **80**, 93 (1950).
33. Fowler R. H., Proc. Roy. Soc., **149**, 1 (1935).
34. Frazer B. C., McKeown M., Pepinsky R., Phys. Rev., **94**, 1435 (1954).
35. Hablützel J., Helv. Phys. Acta, **12**, 489 (1939).
36. Hablützel J., Helv. Phys. Acta, 8, 499 (1935).
37. Hinz H., Zs. Phys., **111**, 617 (1939).
38. Hicks J. F. G., Hooley J. G., Journ. Am. Chem. Soc., **60**, 2994 (1938).
39. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **107**, 1255 (1957).
40. Huntington H. B., Phys. Rev., **72**, 321 (1947).
41. Holden A. N., Mason W. P., Phys. Rev., **57**, 54 (1940).
42. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., Кристаллография, **2**, 526 (1957).
43. Инденбом В. Л., Чернышева М. А., ЖЭТФ, **32**, 697 (1957).
44. Jona F., Helv. Phys. Acta, **23**, 795 (1950).
45. Jaffe H., Phys. Rev., **51**, 43 (1937).
46. Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **92**, 1577 (1953).
47. Козловский М. И., Кристаллография, **2**, 760 (1957).
48. Кривоглаз М. А., Рыбак С. А., ЖЭТФ, **33**, 139 (1957).
49. Кобеко П., Нелидов И. Г., Sow. Phys. **1**, 382 (1932).
50. Курчатов И. В., Le champ moléculaire dans les diélectriques (le sel de seignette), Paris, 1936.
51. Kawai H., Journ. Phys. Soc. Japan, **2**, 131 (1947); **3**, 111 (1948).
52. Kawai H., Marutake M., Journ. Phys. Soc. Japan, **3**, 8 (1948); **4**, 91 (1949).
53. Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, vol. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
54. Константинова В. П., Юрин В. А., Кристаллография, **2**, 294 (1957).
55. Kluge M., Schönfield H., Naturwiss., **21**, 194 (1933).
56. Классен-Неклюдова М. В., Чернышева М. А., Штернберг А. А., ДАН СССР, **63**, 527 (1948).
57. Krueger H. H. A., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 425 (1959).
58. Lüdy W., Helv. Phys. Acta, **15**, 527 (1942).
59. Laroche A. M., Chapelle J., Compt. rend., **244**, 876 (1957).
60. Mueller H., Phys. Rev., **47**, 175 (1935).
61. Mueller H., Phys. Rev., **57**, 829 (1940).
62. Mueller H., Phys. Rev., **58**, 565 (1940).
63. Mueller H., Phys. Rev., 58, 805 (1940).
64. Mueller H., Ann. N. Y. Acad. Sci., **40**, 321 (1940).
65. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, New York, 1950. (Имеется перевод: У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике, ИЛ, 1952.)
66. Mason W. P., Bell. Syst. Tech. Journ., **26**, 80 (1947).
67. Mayer H., Compt. rend., **243**, 246 (1956).
68. Mason W. P., Phys. Rev., **55**, 775 (1939).
69. Mandell W., Proc. Roy. Soc., **116**, 623 (1927).
70. Matthias B., Helv. Phys. Acta, **16**, 99 (1943).
71. Müser H. E., Zs. angew. Phys., **10**, 249 (1958)

72. Miyake S., Journ. Phys. Soc. Japan, **2**, 98 (1947).
73. Miyake S., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **23**, 371, 810 (1941).
74. Miyake S., Acta. Cryst., **2**, 192 (1949).
75. Mitsui T., Furuichi J., Phys. Rev., **90**, 193 (1953).
76. Marutake M., Journ. Phys. Soc. Japan., **7**, 25 (1925).
77. Müser H. E., Flunkert H., Zs. Phys., **150**, 21 (1958).
78. Mitsui T., Furuichi J., Phys. Rev., **95**, 558 (1954).
79. Melmed A., Jona F., Pepinsky R., Tech. Rep. No. 20, Wright Air Development Center, Contract AF 33 (616) — 2133 (1954).
80. Makita Y., Takagi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 367 (1958).
81. Mitsui T., Phys. Rev., **111**, 1259 (1958).
82. Mazzi F., Jona F., Pepinsky R., Zs. Krist., **108**, 359 (1957).
83. Norgorden O., Phys. Rev., **49**, 820 (1936); **50**, 782 (1936).
84. Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 624 (1956).
85. Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **12**, 477 (1957).
86. Okada K., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 363 (1960); **16**, 1647 (1961).
87. Pockels F., Lehrbuch der Kristalloptik, Leipzig, 1906.
88. Price W. J., Phys. Rev., **75**, 946 (1949).
89. Rusterholz A. A., Helv. Phys. Acta, **7**, 643 (1934); 8, 39 (1935).
90. Schwartz E., Elek. Nachr. Tech., **9**, 481 (1932).
91. Шульвас-Сорокина Р. Д., Zs. Phys., **73**, 700 (1932); **77**, 541 (1932).
92. Sawyer C. B., Tower C. H., Phys. Rev., **35**, 269 (1930).
93. Stankowski J., Bull. Acad. Polon. Sci., **6**, 599 (1958).
94. Straubel-Fischer E., Naturwiss., **44**, 230 (1957).
95. Спивак Г. В., Играс Е., Желудев И. С., ДАН СССР, **122**, 54 (1958).
96. Спивак Г. В., Крохина А. И., Яворская Т. В., Дурасова Ю. А., ДАН СССР, **114**, 1001 (1957).
97. Takahashi H., Hara S., Journ. Phys. Soc. Japan., **4**, 257, 261 (1949).
98. Takagi Y., Makita Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 272 (1958).
99. Takahashi H., Nakamura T., Ishibashi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 853 (1960).
100. Toyoda K., Shimada A., Tanaka T., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 536 (1960).
101. Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., **A185**, 448 (1946).
102. Valasek J., Phys. Rev., **17**, 475 (1921); **19**, 478 (1922); **20**, 639 (1922); **24**, 560 (1924).
103. Valasek J., Science, **65**, 235 (1927).
104. Vergnoux A. M., Blanc J., Vierne R., Compt. rend., **244**, 580 (1957).
105. Vigness I., Phys. Rev., 46, 255 (1934); 48, 198 (1935).
106. Van Klooster H. S., Journ. Chem. Educ., **36**, 314 (1959).
107. Wilson A. J. C., Phys. Rev., **54**, 1103 (1938).
108. Wehrle W., Thesis, E. T. H., Zürich, 1937.
109. Wildberger A., Thesis, E. T. H., Zürich, 1938.
110. Wieder H. H., Phys. Rev., **110**, 29 (1958).
111. Wieder H. H., Collins D. A., Phys. Rev., **120**, 725 (1960).
112. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., ЖЭТФ, **33**, 1075 (1957).
113. Юрин В. А., Кристаллография, **1**, 734 (1956).
114. Юрин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 329 (1957).
115. Zwicker B., Scherrer P., Helv. Phys. Acta, **27**, 346 (1944).
116. Желудев И. С., Проскурнин М. А., Юрин В. А., Баберкин А. С., ДАН СССР, **103**, 207 (1955).

117. Желудев И. С., Юрин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **20**, 211 (1956).
118. Жирнов В. А., ЖЭТФ, **35**, 1175 (1958).
119. Желудев И. С., Ситько Р. Я., Изв. АН СССР, серия физич., **21**, 286 (1957).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

120. Баранский К. Н., Шустин О. А., Величкина Т. С., Яковлев И. А., ЖЭТФ, **43**, 730 (1962).
121. Булаевский Л. Н., Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **45**, 772 (1963).
122. Гинзбург В. Л., ЖЭТФ, **15**, 739 (1945).
123. Гинзбург В. Л., Успехи физич. наук, **38**, 490 (1949).
124. Гинзбург В. Л., Успехи физич. наук, **77**, 621 (1962).
125. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., в сборнике памяти Г. С. Ландсберга, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 104.
126. Гинзбург В. Л., Леванюк А. П., ЖЭТФ, **39**, 192 (1960).
127. Желудев И. С., Романюк Н. А., Кристаллография, **4**, 710 (1959).
128. Кармен К. Н., Физика твердого тела, **2**, 679 (1960).
129. Кармен К. Н., Физика твердого тела, **2**, 1671 (1960).
130. Леванюк А. П., ЖЭТФ, **36**, 810 (1959).
131. Меркулов Л. Г., Соколова Е. С., Акуст. журнал., **7**, 495 (1961).
132. Пешиков Е. В., Стародубцев С. В., Физика твердого тела, **4**, 238 (1962).
133. Петров В. М., Кристаллография, **7**, 403 (1962).
134. Романюк Н. А., Желудев И. С., Кристаллография, **5**, 403, 904 (1960).
135. Санников Д. Г., Физика твердого тела, **4**, 1619 (1962).
136. Стеханов А. И., Габричидзе З. А., Физика твердого тела, **5**, 1335 (1963).
137. Фотченков А. А., Кристаллография, **5**, 415 (1960).
138. Фотченков А. А., Желудев И. С., Зайцева М. П., Кристаллография, **6**, 576 (1961).
139. Широков А. М., Шувалов Л. А., Кристаллография, **8**, 733 (1963).
140. Шувалов Л. А., Лихачева Ю. С., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1216 (1960).
141. Шувалов Л. А., Широков А. М., ДАН СССР, **154**, 1075 (1964).
142. Шувалов Л. А., Широков А. М., Кристаллография, **9**, 886 (1964).
143. Шустин О. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., Яковлев И. А., ЖЭТФ, **40**, 979 (1961).
144. Эйснер И. Я., Кристаллография, **9**, 111 (1964).
145. Юрин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1329 (1960).
146. Юрин В. А., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, 253 (1959).
147. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Баранский К. Н., ЖЭТФ, **32**, 935 (1957).
148. Яковлев И. А., Величкина Т. С., Успехи физич. наук, **63**, 411 (1957).
149. Abe R., Journ. Phys. Soc. Japan, **11**, 104 (1956).
150. Asch G., Fontanel M., Mesnard G., Journ. phys. rad., **23**, 1006 (1962).
151. Bernard M. P., Compt. rend., **250**, 1235 (1960).

152. Blattner H., Känzig W., Merz W., Sutter H., Helv. Phys. Acta, **21**, 207 (1948).
153. Boutin H., Frazer B. C., Jona F., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 1341 (1963).
154. Flunkert H., Zs. Phys., **159**, 253 (1960).
155. Gilliland J. W., Yockey H. P., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 367 (1962).
156. Jäckle W., Zs. angew. Phys., **12**, 148 (1960).
157. Krueger H. H. A., Cook W. R., Sartain C. C., Yockey H. P., Journ. Appl. Phys., **34**, 218 (1963).
158. Matthias B. T., Hippel A., Phys. Rev., **73**, 1378 (1948).
159. Nakamura T., Ohi K., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 209 (1961).
160. Ohi K., Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 1195 (1962).
161. Okada K., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 414 (1961).
162. Okada K., Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 613 (1963).
163. Rewaj T., Phys. Stat. Sol., **2**, 1151 (1962).
164. Rewaj T., Acta Phys. Polon., **24**, 45 (1963).
165. Schmidt G., Zs. Phys., **161**, 579 (1961).
166. Schmidt G., Neumann K. H., Zs. Phys., **166**, 207 (1962).
167. Unruh H. G., Zs. angew. Phys., **16**, 315 (1963).
168. Wiseman G. G., Kuebler J. K., Phys. Rev., **131**, 2023 (1963).

Глава VIII

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СУЛЬФАТЫ И РОДСТВЕННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Вплоть до 1955 г. сегнетоэлектричество считалось довольно редким явлением, свойственным ограниченному числу веществ. Оно было обнаружено только у некоторых тартратов, ортофосфатов и арсенатов и у ряда двойных окислов. Диэлектрически это явление характеризовалось существованием по крайней мере одной точки Кюри, связанной с очень большой аномалией диэлектрической проницаемости и общей для всех веществ справедливостью закона Кюри — Вейсса. После того как в 1955 г. была открыта сегнетоэлектрическая активность гуанидиналюминийсульфата гексагидрата, число известных сегнетоэлектриков стало очень быстро увеличиваться, что в конце концов привело к пересмотру старых представлений. Первая группа сегнетоэлектрических сульфатов пополнилась почти сразу — были открыты сегнетоэлектрические свойства некоторых квасцов, диэлектрические аномалии которых были известны уже довольно давно. Это в свою очередь выявило важную роль таких тетраэдрических ионов, как $(NH_4)^+$ и $(SO_4)^{2-}$, и привело к необходимости заново исследовать все те многочисленные соединения, которые, как было известно, испытывают полиморфные превращения и обнаруживают диэлектрические аномалии. Первым успехом этих исследований было обнаружение сегнетоэлектрической активности у простейшего сульфата, а именно $(NH_4)_2SO_4$. Впоследствии при изучении новых материалов была обнаружена сегнетоэлектрическая активность триглицинсульфата и изоморфных ему соединений (уже рассмотренных нами в гл. II) и различных кристаллов с водородными связями, из которых наиболее важным, по-видимому, является $LiH_3(SeO_3)_2$.

Открытие новых сегнетоэлектриков привело к значительному изменению первоначальных представлений о связи сегнетоэлектрической активности с диэлектрическими свойствами. Обнаружилось, что для сегнетоэлектриков не обязательно ни наличие больших диэлектрических аномалий, ни выполнение закона Кюри — Вейсса (выше точки Кюри); у некоторых сегнетоэлектриков даже вообще нет точки Кюри. Эти факты будут подтверждены при рассмотрении свойств конкретных сегнетоэлектриков в данной и после-

дующих главах. Структура большинства этих сегнетоэлектриков в настоящее время еще не настолько известна, чтобы можно было обсуждать возможные модели. Во многих случаях не удалось построить даже классической феноменологической теории, поэтому мы вынуждены будем ограничиться простым описанием полученных результатов.

Настоящая глава посвящена сегнетоэлектрикам с водородными связями, содержащим тетраэдрические ионы $(SO_4)^{2-}$, $(SeO_4)^{2-}$, $(BeF_4)^{2-}$ и пирамидальные ионы, например $(SeO_3)^{2-}$.

§ 2. ГУАНИДИНАЛЮМИНИЙСУЛЬФАТ ГЕКСАГИДРАТ И ИЗОМОРФНЫЕ ЕМУ КРИСТАЛЛЫ

В 1955 г. Холден и др. [30] открыли новый класс сегнетоэлектрических кристаллов, который впоследствии дополнили Ремейка и Мерц [70]. Эти кристаллы, изоморфные друг другу, представляют собой содержащие кристаллизационную воду двойные сульфаты гуанидиния и трехвалентного металла и могут быть представлены общей формулой

$$[C(NH_2)_3]\,[M\,(H_2O)_6]\cdot[AO_4]_2,$$

где $M = Al^{3+}$, Ga^{3+}, Cr^{3+} или V^{3+}, $A = S$ или Se и кристаллизационная вода может быть замещена на D_2O. Данная формула более обоснована со структурной точки зрения, чем чаще применяемая $C(NH_2)_3M(AO_4)_2\cdot 6H_2O$. Как формулы, так и химические наименования этих соединений несколько громоздки, поэтому для каждого из них введены соответствующие сокращенные обозначения. Соединение, содержащее сульфат алюминия (гуанидиналюминийсульфат гексагидрат), обозначается GASH (на нем была выполнена бóльшая часть диэлектрических исследований); для соединения, содержащего сульфат галлия, используется обозначение GGSH (на нем проводились структурные исследования); соответствующие селенаты записываются как GASeH и GGSeH. Симметрия всех этих кристаллов тригональная.

Крупные кристаллы этих соединений могут быть выращены из насыщенных водных растворов. Подробное описание оптимального процесса выращивания кристаллов GASH содержится в работе Шапеля и Шолло [11], а также в работах ряда других исследователей [17, 31, 56] [1]). Растворимость GASH в воде весьма велика (750 *г/л* при комнатной температуре) и мало изменяется с температурой вплоть до 60° С, так что выращивание кристаллов в этом температурном интервале лучше всего осуществляется при мед-

[1]) См. также [97]. Механизм процессов роста и растворения кристаллов GASH изучен в работе [132].— *Прим. ред.*

ленном испарении насыщенного раствора. В интервале от 60 до 100° С растворимость резко возрастает. В этом интервале предпочтительно работать при как можно более высокой температуре. Ниже 85° С скорость роста вдоль тригональной оси близка к нулю, поэтому вырастают лишь тонкие пластинки. Между 85 и 95° С скорость роста в направлении тригональной оси становится значительной, так что удается получить достаточно толстые кристаллы. Было обнаружено также, что добавление к раствору GASH небольшого количества $Cr_2(SO_4)_3$ (0,01 *моль* на 1 *л* воды) существенно облегчает выращивание больших совершенных кристаллов.

С химической точки зрения обнаружение сегнетоэлектрических свойств у этих солей имело очень большое значение, поскольку эти соединения были первыми сегнетоэлектрическими сульфатами (и селенатами). Указанные соединения занимают среди других сегнетоэлектриков несколько особое положение, так как они не имеют точки Кюри. Однако это обстоятельство в известной мере случайно. Дело в том, что эти гуанидиновые соли разлагаются при температуре порядка 200° С, тогда как их точки Кюри должны, по-видимому, лежать вблизи 300° С или выше (см. далее). Следовательно, нам известна лишь полярная фаза этих сегнетоэлектриков, которая обладает тригональной симметрией. Результаты кристаллографического исследования этих соединений приведены в работах Вуда [78], Ежковой и др. [17] и Хауссюля [31]. При комнатной температуре параметры элементарной ячейки GASH имеют следующую величину [78]:

$$a = 11{,}77 \pm 0{,}04\ \text{Å}, \quad c = 8{,}98 \pm 0{,}03\ \text{Å};$$

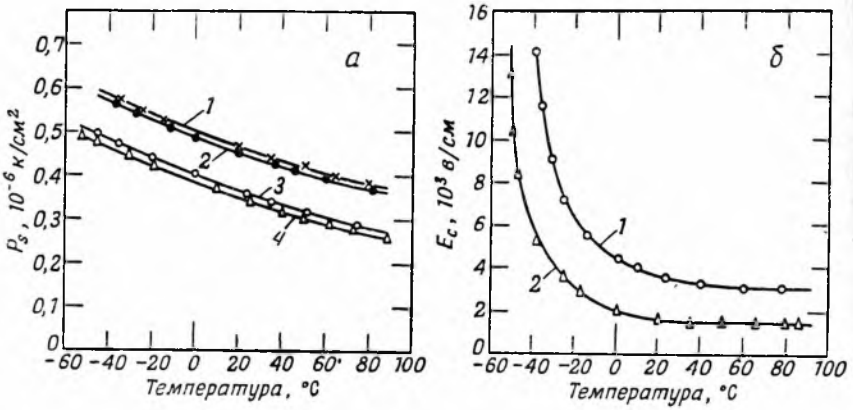
на ячейку приходятся три формульные единицы; пространственная группа C_{3v}^2 — $P31m$. Кристаллы оптически одноосные, отрицательные; величина двулучепреломления составляет около 0,09 для D-линии натрия [31] [1]). Коэффициент теплового расширения обнаруживает заметную анизотропию: вдоль тригональной оси он примерно в 9 раз больше, чем в направлениях, перпендикулярных этой оси [17, 33]. Приготовление тонких пластинок для диэлектрических измерений облегчается спайностью по плоскости (0001) (совершенной у кристаллов GASH и менее совершенной, но вполне отчетливой у GVSH).

Диэлектрические свойства гуанидиновых сегнетоэлектриков были достаточно подробно исследованы Холденом и др. [30, 32, 50] [2]). При комнатной температуре диэлектрическая проницае-

[1]) О нелинейных оптических свойствах кристаллов типа GASH см. [134, 136].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [87, 89, 88]. Свойства γ-облученных кристаллов GASH изучались в работах [109, 122].— *Прим. ред.*

мость в слабых полях в направлении (полярной) тригональной оси очень мала ($\varepsilon_c = 6$); диэлектрическая проницаемость ε_a, измеренная под прямым углом к этой оси, равна 5. Никаких изменений этих величин практически заметить не удается вплоть до 100° С; при более высоких температурах результаты становятся невоспроизводимыми из-за дегидратации. Спонтанная поляризация GASH при комнатной температуре равна $0{,}35 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} и, как показано на фиг. 8.1, *а*, уменьшается почти линейно при



Ф и г. 8.1. Диэлектрические свойства гуанидиновых сегнетоэлектриков (по Холдену и др. [32]).

а — температурная зависимость спонтанной поляризации P_s для кристаллов GGSeH (кривая *1*), GASeH (кривая *2*), GGSH (кривая *3*), GASH (кривая *4*); *б* — температурная зависимость напряженности коэрцитивного поля E_c для кристаллов GGSH (кривая *1*) и GASH (кривая *2*).

повышении температуры. Экстраполируя эту линию к высоким температурам, можно видеть, что спонтанная поляризация должна была бы исчезнуть где-то около 300° С, если бы кристалл не разлагался до достижения этой температуры.

Кристаллы, изоморфные GASH, ведут себя совершенно аналогично. У сульфатов Ga, Cr и V спонтанная поляризация P_s имеет величину $(0{,}35 \div 0{,}38) \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, тогда как у селенатов Al, Ga и Cr она несколько больше — в интервале $(0{,}45 \div 0{,}48) \times \times 10^{-6}$ *к/см*^{2} (см. фиг. 8.1, *а*). Петли гистерезиса у этих солей оказываются обычно смещенными, т. е. асимметричными по отношению к оси P (оси Y). Этот эффект особенно четко выражен у GASH (и гораздо меньше — у GVSH), причем Холден и др. [32] заметили, что смещение и форма гистерезисной петли сильно различаются у образцов, вырезанных из разных частей одного кристалла. Удовлетворительного объяснения этих эффектов пока

нет, однако можно предполагать, что они связаны с дислокациями (см. ниже), которые затрудняют перемещение доменных стенок.

Поскольку петли гистерезиса часто бывают искаженными, надежные значения напряженности коэрцитивного поля получить трудно. Значение E_c, измеренное на частоте 60 *гц*, имеет порядок 1000—3000 *в/см*. Зависимость E_c от температуры для кристаллов GASH и GGSH представлена на фиг. 8.1, *б*. Из-за резкого увеличения E_c вблизи —40° С затрудняются достижение поляризованного состояния и получение петель гистерезиса (при 60 *гц*) при низких температурах. Это увеличение E_c, однако, обусловлено не переходом того или иного рода, а связано с тем, что время релаксации для переключения быстро возрастает при понижении температуры. Чайновис [12] экспериментально обнаружил, что кристалл можно переполяризовать даже при —180° С, если приложить постоянное электрическое поле в соответствующем направлении. Переполяризация проявляется в изменении направления пироэлектрического тока.

Скорость, с которой происходит такая переполяризация, зависит от напряженности поля. Так, например, если при —180° С приложить постоянное электрическое поле, величина которого равна коэрцитивному полю для частоты 60 *гц* при комнатной температуре, то полная переполяризация завершается примерно за 30 *сек*. Такой сильной зависимостью времени переключения от температуры и объясняется увеличение напряженности коэрцитивного поля и его частотная зависимость [31] при измерениях в переменных полях. Чайновис [12] в ходе пироэлектрических измерений установил, что спонтанная поляризация GASH линейно возрастает при понижении температуры, достигая при —175° С значения $0{,}60 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Линейное возрастание P_s при понижении температуры — характерная особенность гуанидиновых сегнетоэлектриков, не встречающаяся ни у каких других веществ.

Весьма характерна также зависимость спонтанной поляризации от гидростатического давления. Мерц [51] обнаружил, что при комнатной температуре значения P_s кристаллов GASH линейно увеличиваются с ростом гидростатического давления. При давлении 5000 *атм* величина P_s составляет $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, т. е. равна ее значению при атмосферном давлении и температуре около —110° С. Таким образом, результаты Мерца доказывают, что по крайней мере по порядку величины изменение P_s пропорционально изменению объема независимо от того, каким способом достигнуто это изменение — гидростатическим сжатием или понижением температуры. Однако коэффициент пропорциональности оказывается примерно в 20—25 раз больше, чем можно было бы ожидать, исходя только из изменения числа диполей в единице объема. Отсюда следует, что гидростатическое давление долж-

но вызывать увеличение дипольных моментов. Такое поведение кристалла совершенно необычно. Его можно объяснить, предположив, что спонтанная поляризация обусловлена теми водородными связями, которые имеют большую компоненту вдоль сегнетоэлектрической оси [51]. Это предположение, по-видимому, подтверждается тем, что пьезоэлектрический эффект в кристаллах GASH довольно мал [31] и не может быть причиной сильного увеличения поляризации. Кроме того, кристаллы GASH характеризуются высокой упругой анизотропией (одной из самых больших среди известных у кристаллов [31]), причем они легче всего деформируются именно в направлении полярной оси.

Выполненные Хауссюлем [31] широкие исследования упругих свойств GASH, GGSH, GASeH и GGSeH показали, что аномально большая анизотропия упругих свойств (количественно выражаемая отношением упругих констант c_{33}/c_{11}) присуща кристаллам всех этих веществ. Как показывает сравнение упругих свойств кристаллов гуанидиновых солей и квасцов (которые родственны им с кристаллохимической точки зрения), такая сильная анизотропия упругих свойств, по-видимому, объясняется тем, что у кристаллов типа GASH осевое отношение c/a значительно больше, чем у квасцов (отнесенных к тригональной ячейке). Поэтому причину значительной анизотропии GASH следует искать не в особом характере химических связей, а в том, что элементарная ячейка этого кристалла вытянута вдоль оси третьего порядка и сжата в перпендикулярных направлениях по сравнению с соответствующей ячейкой квасцов. Кристаллы GASH и изоморфных ему соединений характеризуются шестью независимыми упругими константами:

$$c_{11}=c_{22},\ c_{33},\ c_{44}=c_{55},\ c_{12},\ c_{13}=c_{23},\ c_{14}=-c_{24}.$$

Среди этих констант заметно отличаются от упругих констант (изотропных) квасцов только те, на которые влияют указанные искажения решетки, тогда как остальные упругие константы, на которые деформации влияют меньше (c_{13} и c_{44}), имеют значения, близкие к соответствующим значениям у квасцов [31].

Из-за больших искажений решетки (а также из-за того обстоятельства, что сегнетоэлектрические кристаллы типа GASH могут быть выращены только в своей полярной фазе) в этих кристаллах естественно ожидать существования неоднородной деформации, а следовательно, и большого числа дефектов решетки, например дислокаций. Существование дислокаций в кристаллах GASH экспериментально подтвердил Накамура [57][1]) при тщательном изучении фигур травления, получающихся при обработке водным

[1]) См. также [131].— *Прим. ред.*

раствором этилового спирта поверхности скола, параллельного (0001). Эти фигуры травления обычно имеют форму симметричных или косых треугольников со сторонами, параллельными ребрам грани (0001). Число фигур травления равно примерно 10^4 на 1 $см^2$, причем их количество может возрасти при механических воздействиях. Соответствие между распределением фигур травления на двух поверхностях, образующихся при расколе кристалла, свидетельствует о том, что дислокации пересекали эту плоскость и до раскола. Симметричные ямки соответствуют дислокациям, пересекающим плоскость спайности под углом 90°, а косые ямки — дисклокациям, пересекающим эту плоскость под углом, который, согласно оценкам, изменяется в пределах от 15 до 30°. По-видимому, как это уже отмечалось выше, дислокации в процессе переполяризации взаимодействуют с движущимися доменными стенками, чем и объясняется смещение петель гистерезиса, обнаруженное Холденом и др. [32], и четко выраженная зависимость коэрцитивного поля от частоты и напряженности внешнего поля.

Метод травления, по-видимому, не позволяет сколь-либо существенно выявить сегнетоэлектрическую доменную структуру кристаллов GASH. Домены не удается наблюдать и в поляризационном микроскопе, если к образцам не приложено деформирующее поле. Однако Пирсон и Фельдман [61], применяя метод порошковых фигур (использовались коллоидные суспензии серы и красной окиси свинца), смогли выявить доменную картину, отражающую распределение областей разной полярности на гранях (0001) (см. также гл. II, § 7). При этом они смогли установить непосредственную корреляцию между смещением гистерезисных петель и характером картины, выявленной порошковым методом[1]).

Данные о динамических свойствах доменов в кристаллах GASH получены Видером [79] и Праттоном [62, 63] при изучении процесса переполяризации. Результаты этих исследований свидетельствуют о том, что процессы переполяризации кристаллов GASH и тетрагонального $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8) протекают аналогично. В импульсном режиме при малых амплитудах импульсов обратное время переключения экспоненциально зависит от напряженности поля:

$$\frac{1}{t_s} = \frac{1}{t_\infty} e^{-\alpha/E}.$$

Поле активации α равно $4{,}1 \cdot 10^3$ $в/см$, т. е. имеет такой же порядок величины, как и у тетрагонального $BaTiO_3$. Как поле акти-

[1]) Доменная структура в кристаллах GASH была визуализирована также люминесцентным методом [90, 109].— *Прим. ред.*

вации α, так и коэрцитивное поле зависят от толщины исследуемого образца; это заставляет предположить существование либо пространственного заряда, либо дегидратированного слоя на поверхности. У кристаллов GASH отсутствует так называемое пороговое поле, т. е. любое сколь угодно малое поле, если оно действует в течение достаточно длительного времени, приводит к переполяризации. При больших напряженностях поля обратная величина времени переключения линейно возрастает с увеличением амплитуды приложенных импульсов напряжения, так что подвижность доменных стенок можно представить в виде

$$\mu = \frac{d}{t_s (E - E_0)},$$

где d — толщина кристалла, а E_0 — значение напряженности поля, экстраполированное к $t_s = \infty$. Подвижность доменных стенок составляет примерно $(2 \div 8) \cdot 10^{-2}$ *см²/в·сек*, что значительно меньше соответствующей величины для $BaTiO_3$ ($\mu \approx 2{,}5$ *см²/в·сек*). Недавние исследования Фатуццо [20] подтверждают, что в сильных электрических полях время движения доменных стенок больше времени зарождения доменов и, следовательно, определяет длительность процесса переключения (см. гл. II, § 7). Потери на гистерезис у GASH также значительно меньше, чем у $BaTiO_3$ (примерно в 10 раз), однако верхний предел частоты, при которой еще наблюдаются сегнетоэлектрические явления, у обоих кристаллов примерно одинаков (25—50 *кгц*) [79].

СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Геллер и Бут [21] провели рентгеноструктурный анализ гуанидингаллийсульфата гексагидрата. Основные черты этой структуры, которые, по-видимому, являются общими для всех известных гуанидиновых сегнетоэлектриков, в настоящее время можно представить следующим образом. Ионы металла (Ga^{3+}) лежат на оси третьего порядка и окружены несколько искаженными октаэдрами из молекул воды. Последние в свою очередь соединены с S-тетраэдрами водородными связями; эти тетраэдры слегка наклонены к плоскости (0001) под углом, изменяющимся от 5 до 16°. Ионы гуанидиния, по-видимому, довольно слабо химически связаны с остальными ионами в структуре и, возможно, находятся в неупорядоченном состоянии или могут свободно вращаться. Несмотря на обнаруженную сильную анизотропию тепловых колебаний атомов, в структурном исследовании использовался один общий изотропный температурный фактор. Этим отчасти можно объяснить довольно большие значения фактора расходимости [для GGSH 18% по рефлексам (0*kil*) и 21% по рефлексам

(*h*0*il*), для GASH 23% по рефлексам (*h*0*il*)]. Вместе с тем между вычисленными и экспериментальными значениями структурных факторов имеется ряд существенных расхождений (включая несколько отсутствующих рефлексов); это показывает, что найденные положения атомов могут содержать значительные ошибки. Для некоторых из рефлексов согласие можно несколько улучшить путем учета атомов водорода, однако в целом координаты атомов еще не настолько хорошо определены, чтобы можно было предложить определенную схему атомного механизма процесса переполяризации. Использование трехмерного набора интенсивностей рентгеновских отражений, а также применение метода дифракции нейтронов, по-видимому, позволят определить структуру с той степенью точности, которая необходима для построения модели, объясняющей возникновение сегнетоэлектрического эффекта. В настоящее же время любое подобное построение будет в лучшем случае чисто умозрительным.

Несколько иная структура гуанидиновых сегнетоэлектриков, предложенная Варфоломеевой и др. [75], отличается от структуры Геллера и Бута [21] параметрами металлических ионов (которые лежат на оси третьего порядка), расстояниями от ионов металла до молекул воды и положениями ионов гуанидиния. Данные относительно этой структуры не отличаются полнотой. Геллер [22] указал, что хотя модель структуры, предложенная Варфоломеевой и другими, выглядит весьма правдоподобно, особенно с точки зрения рациональной упаковки, в целом она приводит к худшему соответствию между экспериментальными и теоретическими значениями структурных факторов.

На соединениях типа GASH был выполнен ряд радиоспектроскопических исследований, однако, к сожалению, они не дали чего-либо существенного для понимания сегнетоэлектрического эффекта в этих кристаллах. Ядерное квадрупольное взаимодействие Al в GASH, по-видимому, сильно зависит от температуры и указывает на аксиальную симметрию градиента поля в обоих неэквивалентных положениях Al [3][1]), что согласуется с результатами рентгеновских исследований. Спектр электронного парамагнитного резонанса Cr^{3+} в кристаллах GASH не обнаруживает изменений при диэлектрической поляризации [2, 14]. Опыты по протонному резонансу, по-видимому, дают некоторые основания считать, что группы гуанидиния могут вращаться в плоскости (0001) [52, 72][2]). Имеющихся данных, однако, недостаточно, чтобы решить, являются ли ионы гуанидиния плоскими или нет, хотя

[1]) В работе [116] приведены более полные данные по изучению кристаллов семейства GASH методами ядерного квадрупольного и электронного спинового резонансов.— *Прим. ред.*

[2]) См. также [85, 94].— *Прим. ред.*

из данных по инфракрасным спектрам гуанидиновых галогенидов следует, что в этих кристаллах они действительно плоские [1]. Инфракрасные спектры и спектры комбинационного рассеяния кристаллов GASH и частично дейтерированных изоморфных соединений изучал Лафон [49][1]).

§ 3. КВАСЦЫ

Квасцами обычно называют обширное семейство двойных солей с общей формулой

$$M^{+}M^{3+}(RO_4)_2 \cdot 12H_2O,$$

где M^{+} — одновалентный ион, например K, Rb, Cs, Tl, NH_4, CH_3NH_3 и т. д.; M^{3+} — трехвалентный металл: Al, Fe, Cr, V, In, Ga и т. д.; а R — S, Se или Te. Все кристаллы этих соединений при комнатной температуре обладают кубической симметрией. Крупные монокристаллы этих веществ легко могут быть получены выращиванием из насыщенных водных растворов. Большое число рассматриваемых соединений испытывают фазовые переходы при низких температурах. Поскольку хромовые и железные квасцы парамагнитны, их физические свойства широко исследовались как физиками-теоретиками, так и экспериментаторами. Превосходный обзор свойств различных хромовых квасцов опубликовал Эйзенштейн [18]. Фазовые переходы при низких температурах в этих и других типах квасцов были обнаружены рядом авторов в ходе экспериментального исследования различных свойств: поглощения света [13, 40], теплоемкости [4, 37], электронного парамагнитного резонанса [4, 5, 23, 80] и ядерного квадрупольного резонанса [8]. Хауссюль [31, 35] недавно произвел измерения упругих констант различных квасцов. Диэлектрические свойства широко изучались главным образом французскими учеными: аномалии диэлектрической проницаемости были обнаружены Гилье [24, 25] и Гранье [26], аномалии диэлектрических потерь на сверхвысоких частотах были исследованы Фрейманом и др. [19], а также Гриффитсом и Пауэллом [27].

Однако только в 1956 г. Пепинский и др. [64] установили, что фазовые переходы в алюминийметиламмониевых квасцах и мочевинахромгидросульфате являются сегнетоэлектрическими. Впоследствии сегнетоэлектрические свойства были обнаружены у многих аммониевых и аммонийзамещенных квасцов[2]), хотя не все соединения, у которых были обнаружены диэлектрические аномá-

[1]) Спектры поглощения и эффект Зеемана в кристаллах гуанидинхромсульфата гексагидрата изучались в работах [113, 128].— *Прим. ред.*

[2]) R. P e p i n s k y, K. V'e d a m, F. J o n a, неопубликованная работа, 1957 г.

лии, оказались сегнетоэлектриками. Некоторые характеристики ряда наиболее исследованных квасцов приведены в табл. 8.1. Оказалось, что гидроксиламиновые и гидразиновые квасцы разрушаются при охлаждении ниже соответствующих точек перехода.

Таблица 8.1

Свойства аммониевых и аммонийзамещенных квасцов *

Соединения перечисляются в порядке увеличения радиуса иона M^{3+} (по Арену); этот радиус равен (в ангстремах) 0,51 для Al^{3+}, 0,62 для Ga^{3+}, 0,63 для Cr^{3+}, 0,64 для Fe^{3+}, 0,74 для V^{3+}, 0,81 для In^{3+}. *Обозначения: a*—параметр ячейки при температуре, указанной в скобках; ϱ—плотность; T_c—температура перехода; крестик (†) в этой колонке означает наличие сегнетоэлектрических свойств ниже T_c; P_s—спонтанная поляризация при температуре примерно на 2° ниже T_c; E_c—коэрцитивное поле на частоте 60 *гц* при температуре примерно на 2° ниже T_c.

Формула	a, Å	ρ, г/см³	T_c, °K	P_s, 10^{-6} к/см²	E_c, кв/см
$NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,240 (15° C)	1,642	71	—	—
Ga	12,267 (25° C)	1,784	110	—	—
Cr	12,274 (25° C)	1,718	85	—	—
Fe	12,318 (25° C)	1,713	88†	0,4	33
V	12,355 (12° C)	1,680	116†	1,0	12
In	12,427 (10° C)	1,872	127†	1,2	10
$ND_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	12,317 (22° C)	1,812	88†	0,4	30
$NH_4Cr(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	— —	—	108	—	—
$CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,502 (23° C)	1,585	177†	1,0	6
Ga	— —	—	171†	—	—
Cr	12,559 (20° C)	1,650	164†	1,0	6
Fe	12,60 (12° C)	1,647	169†	1,3	6
V	12,594 (10° C)	1,633	157†	0,9	6
In	12,688 (0° C)	1,805	164†	1,2	6
$CH_3ND_3Al(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	— —	—	177†	1,0	6
$CH_3NH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,698 (22° C)	1,820	216†	1,2	9
$NH_3OHAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	12,314 (21° C)	1,668	261	—	—
$(NH_2)_2HAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	— —	—	155	—	—
Cr	— —	—	225	—	—
$CO(NH_2)_2HCr(SO_4) \cdot 12H_2O$	— —	—	160†	0,2	10

* Данные взяты из неопубликованных работ Пепинского с сотрудниками, Иона с сотрудниками и Данна, а также из работ [43, 64].

Сегнетоэлектрические петли гистерезиса у алюминийаммониевых, галийаммониевых и хромаммониевых квасцов не наблюдаются, хотя у остальных аммониевых квасцов и у всех исследованных метиламмониевых квасцов при низких температурах обнаружены сегнетоэлектрические свойства. Дейтерирование железоаммониевых квасцов не влияет на размеры элементарной ячейки и на положение точки Кюри.

Аналогичные результаты были получены для алюминийметиламмониевых квасцов. У селенсодержащих аналогов квасцов температуры переходов обычно выше, чем у сульфатов. Легко можно вырастить смешанные кристаллы соединений одной и той же подгруппы (солей аммония и метиламмония). В таких системах, как $NH_4(Fe,In)(SO_4)_2\cdot 12H_2O$ и $CH_3NH_3(Al,Cr)(SO_4)_2\cdot 12H_2O$, температура фазовых переходов линейно зависит от состава; при этом низкотемпературная фаза всегда оказывается сегнетоэлектрической[1]). Для твердых растворов систем $(Tl,NH_4)Al$-, $(Tl, K)Al$- и $(K,NH_4)Cr$-квасцов в более ранних исследованиях [41] была также установлена линейная зависимость параметров ячейки от состава. Наконец, следует упомянуть, что попытки вырастить кристаллы замещенных квасцов с высшими аминами ни разу не оказались успешными (см. также [40]).

По сравнению с большей частью других рассмотренных ранее сегнетоэлектрических кристаллов квасцы отличаются двумя специфическими особенностями. Одна из них — относительно малая величина диэлектрической проницаемости в точке Кюри, другая — необычайно быстрое возрастание коэрцитивного поля (измеренного на частоте 60 *гц*) при понижении температуры. Это увеличение выражено столь сильно, что насыщенные петли гистерезиса могут наблюдаться лишь до температур на 13—15° ниже точки Кюри для метиламмониевых и на 2—3° ниже точки Кюри для аммониевых квасцов. Диэлектрические свойства соединений этих двух подгрупп были подробно исследованы Иона и другими[2]) на примере кристаллов алюминийметиламмониевых квасцов[3]), в дальнейшем сокращенно обозначаемых MASD (в соответствии с английским наименованием.— *Ред.*), и железоаммониевых квасцов[4]). Ниже приводятся результаты этих исследований.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов MASD, измеренной в слабых полях в направлении [100], представлена на фиг. 8.2. Между точками Кюри, определя-

---

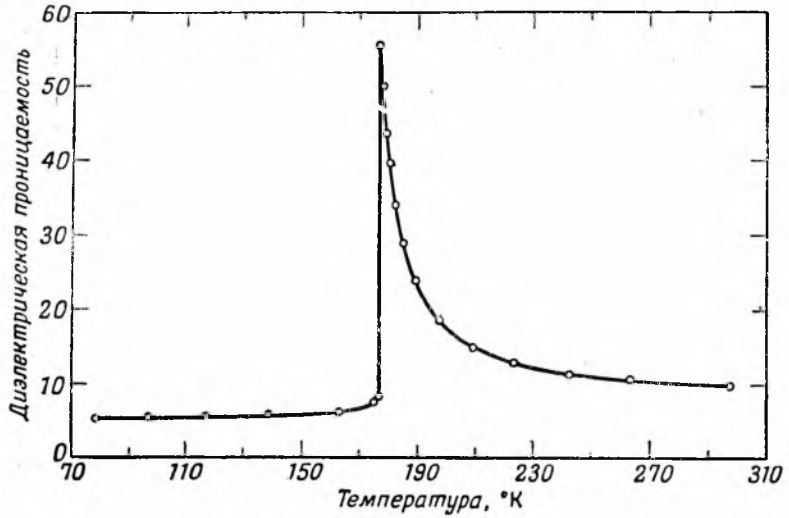
[1]) См. примечание 2 на стр. 454.

[2]) F. Jona, T. Mitsui, R. Pepinsky, неопубликованная работа (I), 1957 г.

[3]) См. также [130].— *Прим. ред.*

[4]) F. Jona, K. Vedam, T. Mitsui, R. Pepinsky, неопубликованная работа (II), 1957 г.

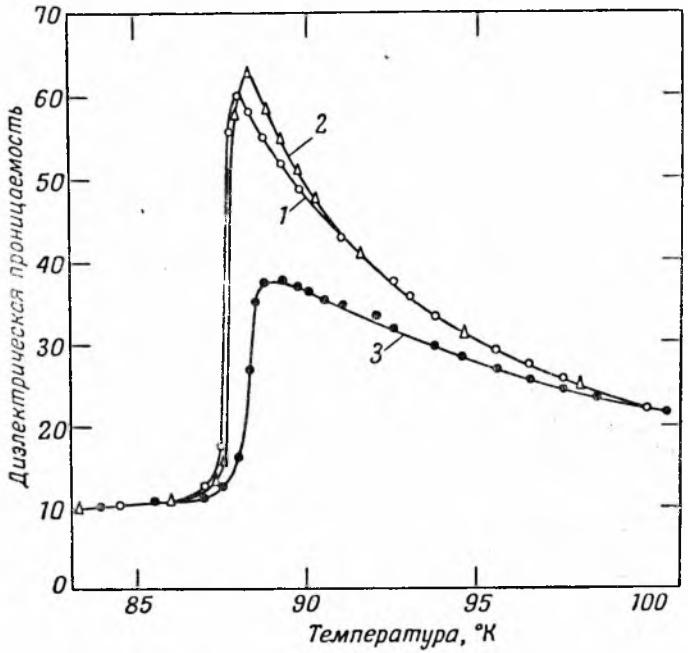
емыми при повышении и при понижении температуры, обнаруживается небольшой температурный гистерезис. Скачкообразное изменение диэлектрической проницаемости и ее конечная величина в точке Кюри свидетельствуют о том, что это переход первого



Ф и г. 8.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (измеренной вдоль [100]) в слабых полях для кристаллов алюминийметиламмониевых квасцов [по неопубликованной работе (1) Иона и других].

рода. Выше 177° К закон Кюри — Вейсса $\varepsilon = C/(T-T_0)$ выполняется в узком интервале (примерно 6°), причем здесь $C = 500$ *град*, $T_0 = 168{,}5°$ К; в интервале от 183 до 203° К величина C равна 700 *град*, $T_0 = 160{,}0°$ К, и наконец в интервале от 203 до 243° К имеем $C = 1200$ *град*, $T_0 = 120{,}0°$ К. Такое поведение диэлектрической проницаемости напоминает ее поведение у кристаллов сегнетовой соли (см. гл. VII, § 2). Влияние постоянного смещающего поля на диэлектрическую проницаемость в слабых полях для кристаллов железоаммониевых квасцов (точка Кюри 88° К) можно видеть из кривых, приведенных на фиг. 8.3. Из этих данных следует, что влияние смещающего поля оказывается различным в зависимости от того, приложено ли оно вдоль [100] или вдоль [111]. В обоих случаях точка Кюри смещается в сторону более высоких температур со скоростью $\sim 10^{-5}$ *град*$\cdot(в/см)^{-1}$. Однако в первом случае значение диэлектрической проницаемости выше первоначальной точки Кюри (существовавшей

у кристалла в отсутствие смещающего поля) несколько увеличивается, а ниже уменьшается, тогда как при наложении поля вдоль [111] диэлектрическая проницаемость уменьшается и выше и ниже первоначальной точки Кюри. Такое поведение станет понятным в ходе дальнейшего рассмотрения.



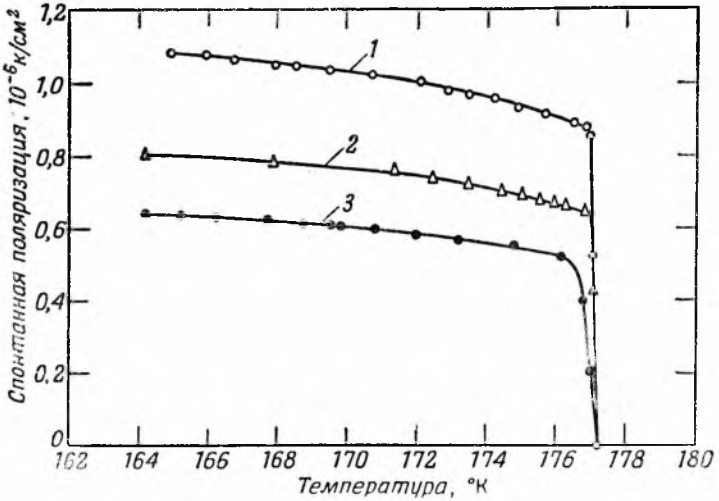
Фиг. 8.3. Влияние напряженности постоянного смещающего поля на диэлектрическую проницаемость кристаллов железоаммониевых квасцов [по неопубликованной работе (II) Иона и других].

1 — смещающее поле равно нулю; *2* — поле 20 *кв/см* в направлении [100]; *3* — поле 20 *кв/см* в направлении [111].

На фиг. 8.4 представлена температурная зависимость спонтанной поляризации P_s кристаллов MASD, измеренная в псевдокубических направлениях [100], [110] и [111]. Из этих данных следует, что полярная ось сегнетоэлектрической фазы совпадает с направлением [100] исходной кубической фазы, так как значения P_s вдоль [110] и [111] соответственно в $\sqrt{2}$ и $\sqrt{3}$ раз меньше, чем вдоль [100]. Как уже указывалось раньше, коэрцитивное поле (при 60 *гц*) очень быстро возрастает при понижении температуры: при наложении электрических полей порядка 20 *кв/см*

насыщенные петли гистерезиса у MASD могут наблюдаться лишь до температур около 15° ниже точки Кюри.

Рентгеновское исследование кристаллов MASD показало, что параметр ячейки неполярной кубической фазы линейно уменьшается при понижении температуры вплоть до точки Кюри. Симметрия полярной фазы моноклинная (пространственная группа



Ф и г. 8.4. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов алюминийметиламмониевых квасцов [по неопубликованной работе (I) Иона и других].

Измерения выполнены в направлениях [100] (кривая *1*), [110] (кривая *2*) и [111] (кривая *3*).

$P2_1$); полярная ось направлена вдоль винтовой оси второго порядка, которая параллельна одному из исходных кубических направлений ⟨100⟩. Оси *a* и *c* моноклинной фазы приблизительно параллельны двум другим исходным направлениям ⟨100⟩. Спонтанная деформация представляет собой, следовательно, сдвиг в плоскости {001}. Значения параметров ячейки MASD для трех различных температур приведены в табл. 8.2; из этих данных следует, что при переходе из кубической фазы в моноклинную происходит объемное сжатие кристалла.

Таким образом, MASD представляет собой первый пример сегнетоэлектрика, который испытывает переход непосредственно из кубической фазы в моноклинную. Как нетрудно показать и геометрически и аналитически, в этом случае в отсутствие внешних механических напряжений 90°-доменные стенки оказываются запрещенными. Следовательно, недеформированная пластинка

Таблица 8.2

Температурная зависимость параметров ячейки алюминийметиламмониевых квасцов *

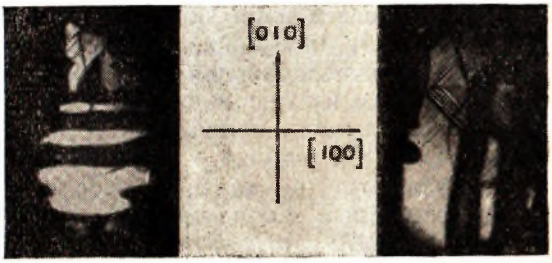
Температура, °С	23	−82	−165
Фаза	Кубическая	Кубическая	Моноклинная
Параметры ячейки, Å	12,502	12,462	$a=12{,}47$ $b=12{,}33$ $c=12{,}28$ $\beta=90°40'$ $V^{1/3}=12{,}36$

* Данные взяты из неопубликованной работы (I) Иона с сотрудниками.

MASD в сегнетоэлектрической фазе должна состоять из антипараллельных доменов, разделенных 180°-стенками. Такую конфигурацию доменов нельзя обнаружить с помощью поляризационного микроскопа (если, разумеется, не прикладывать деформирующее поле подобно тому, как это делалось в случае $BaTiO_3$; однако при таких измерениях могут возникнуть серьезные экспериментальные трудности, так как исследования кристаллов MASD должны проводиться при низких температурах). Если же пластинка неоднородно деформирована, например, путем приклеивания ее к предметному стеклу микроскопа перед охлаждением, то 90°-домены могут появляться, так как их возникновение, очевидно, приводит к уменьшению механических напряжений.

Доменные картины, наблюдающиеся в этих условиях, обычно очень сложны. Два примера таких картин для деформированных пластинок приведены на микрофотографиях (фиг. 8.5). Тщательный анализ доменной структуры, отвечающей этим картинам, показал, что она слагается из трех областей с различными величинами двулучепреломления. Именно этого следовало ожидать при наблюдении вдоль псевдокубического направления ⟨100⟩, если допустимо существование всех возможных ориентаций моноклинных осей по отношению к ребрам исходной кубической ячейки. Эти три области можно различить на фиг. 8.5: 1) клиновидные прослойки, ориентированные под углом 45° к псевдокубическим осям (верхние части фотографий фиг. 8.5), 2) светлые горизонтальные полосы с диффузными границами, расположенные приблизительно параллельно ребрам псевдокубической ячейки, и 3) темные области, окружающие и клиновидные прослойки и светлые полосы. Все три области погасают в направлениях, параллельных псевдокубическим осям ⟨100⟩.

В клиньях и полосах полярная ось расположена в плоскости пластинки и соответственно направлена (на фиг. 8.5) горизонтально и вертикально, тогда как в темных областях полярная ось перпендикулярна поверхности пластинки. Эти последние области, по-видимому, почти перпендикулярны оптической оси; следовательно, мы можем сделать вывод, что полярная ось является биссектрисой острого угла между оптическими осями моноклинной фазы и что этот угол очень мал. Доменными стенками в такой



Фиг. 8.5. Доменные картины в деформированных пластинках алюминийметиламмониевых квасцов, вырезанных параллельно плоскости (100) [по неопубликованной работе (I) Иона и других].
Пластинки повернуты под углом 45° по отношению к положению погасания.

деформированной пластинке служат, по всей вероятности, плоскости {110} и {111} псевдокубической решетки. Эти стенки являются местами локализации несовершенств структуры, и, кроме того, на них, по-видимому, происходит нейтрализация противоположно поляризованных («голова к голове» или «хвост к хвосту») соседних доменов. Вследствие этого такие доменные стенки закреплены и не могут перемещаться при наложении электрического поля вплоть до пробивного.

Следовательно, только 180°-стенки могут двигаться и вносить вклад в процесс переполяризации, обнаруживаемый по гистерезисным петлям. Поэтому для надежного измерения спонтанной поляризации необходимо, чтобы кристалл не был зажат в держателе. Иногда зажатие может оказаться таким, что петли гистерезиса вообще не будут наблюдаться.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ

Для термодинамического рассмотрения сегнетоэлектрических переходов в квасцах необходимо знать точечную группу симметрии кристаллов в неполярной фазе. Как мы увидим в ходе даль-

нейшего изложения, имеется некоторая неоднозначность в определении точечной группы неполярной фазы аммониевых и метиламмониевых квасцов, а именно остается выбор между центросимметричной точечной группой $m3$ и нецентросимметричной точечной группой 23. В этом последнем случае кристаллы должны быть пьезоэлектриками. К сожалению, было сделано слишком мало попыток обнаружить пьезоэлектрический эффект в этих кристаллах. Отрицательные результаты испытаний, проведенных методом Гибе — Шайбе, еще не могут служить достаточным основанием для исключения возможности пьезоэлектрической активности.

Если кристалл действительно принадлежит к точечной группе 23, то пьезоэлектрическая поляризация может возникнуть только при сдвиговой деформации и будет направлена вдоль ⟨100⟩. При обратном эффекте поляризация, направленная для определенности, например, вдоль [100], вызовет сдвиговую деформацию y_z. Однако нам известно, что прямая пропорциональность между поляризацией и деформацией сохраняется и в сегнетоэлектрической фазе (см. гл. III, § 4); это позволяет нам сделать дальнейший шаг. Спонтанная деформация в сегнетоэлектрической фазе действительно является деформацией сдвига и полярная ось параллельна направлению [100] псевдокубической решетки, поэтому более вероятно, что неполярная фаза принадлежит к точечной группе 23, а не $m3$. В последнем случае деформации, связанные с поляризацией вдоль ребра куба, были бы электрострикционными, и тогда низкотемпературная фаза должна была бы иметь ромбическую симметрию. Разумеется, все эти соображения носят чисто качественный характер, поэтому лучше считать, что для неполярных фаз аммониевых и метиламмониевых квасцов возможны обе точечные группы[1]).

Поскольку нас интересуют только диэлектрические свойства, мы ограничимся рассмотрением разложения свободной энергии механически свободного кристалла по степеням поляризации. Для точечной группы 23 свободная энергия (вплоть до членов шестой степени) может быть представлена в виде

$$A(P) = \left(\frac{1}{2}\right)\chi(P_1^2+P_2^2+P_3^2) + \omega_{123}P_1P_2P_3 + \frac{1}{4}\xi_{11}(P_1^4+P_2^4+P_3^4) + \\ + \frac{1}{2}\xi_{12}(P_1^2P_2^2+P_1^2P_3^2+P_2^2P_3^2) + \psi_{11123}(P_1^3P_2P_3+P_2^3P_3P_1+P_3^3P_1P_2) + \\ + \frac{1}{6}\zeta_{111}(P_1^6+P_2^6+P_3^6) + \frac{1}{2}\zeta_{112}(P_1^4P_2^2+P_1^4P_3^2+P_2^4P_1^2+P_2^4P_3^2+ \\ + P_3^4P_1^2 + P_3^4P_2^2) + \frac{1}{2}\zeta_{123}P_1^2P_2^2P_3^2 + \ldots, \tag{8.1}$$

[1]) См. примечание на стр. 470.— *Прим. ред.*

где, как обычно, P_1, P_2 и P_3— компоненты вектора поляризации вдоль кубических осей. Для кристалла, относящегося к классу симметрии $m3$, выражение для свободной энергии совпадает с (8.1) при дополнительном условии $\omega_{123} = \psi_{11123} = 0$. Полагая $P_1 = P$ и $P_2 = P_3 = 0$, мы получаем привычное выражение

$$A(P) = \frac{1}{2}\chi P^2 + \frac{1}{4}\xi_{11}P^4 + \frac{1}{6}\zeta_{111}P^6. \qquad (8.2)$$

Если известна температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости и величина спонтанной поляризации в точке Кюри, то можно вычислить значения коэффициентов ξ_{11} и ζ_{111} по формулам Девоншира [16] [см. (1.13) и (1.14)]. Результаты для MASD и железоаммониевых квасцов приведены в табл. 8.3, где они сравниваются с данными для других сегнетоэлектриков.

Коэффициенты ξ_{11} и ζ_{111}, разумеется, могут быть также определены из двойных петель гистерезиса, которые характеризуют связь между поляризацией P и полем E при температурах, лишь

Таблица 8.3

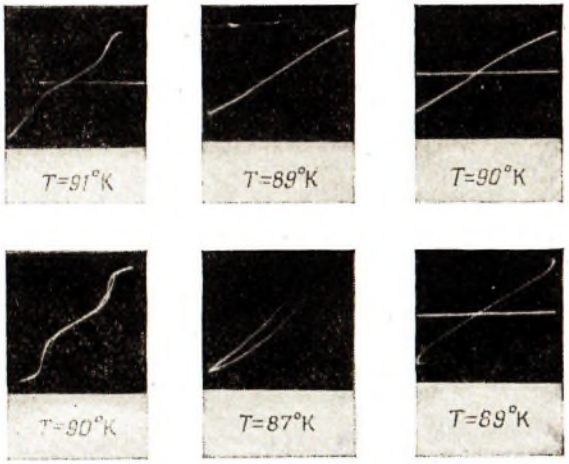
Сравнение значений коэффициентов в разложении свободной энергии для механически свободных кристаллов некоторых сегнетоэлектриков

Приведенные значения были получены из измерений в окрестности точек Кюри соответствующих кристаллов. Методы определения: I—из термодинамических соотношений (1.13) и (1.14), II—из экспериментов с двойными петлями гистерезиса, III—из зависимости диэлектрической проницаемости от поляризации, IV—из зависимости P^2 от температуры.

Кристалл	ξ_{11}, *эл. стат. ед.*	ζ_{11}, *эл. стат. ед.*	Метод	Литература
$BaTiO_3$	$-10{,}8\cdot10^{-13}$	$28{,}2\cdot10^{-23}$	I	[53]
	$-\ 6{,}8\cdot10^{-13}$	$22{,}8\cdot10^{-23}$	II	[53]
	$-10{,}0\cdot10^{-13}$	—	III	[15]
Триглицинсульфат	$8{,}0\cdot10^{-10}$	$5{,}04\cdot10^{-18}$	IV	[74]
	$7{,}7\cdot10^{-10}$	—	III	[74]
Триглицинфторбериллат	$13{,}5\cdot10^{-10}$	—	IV	[34]
Триглицинселенат	$4{,}7\cdot10^{-10}$	—	IV	[38]
Алюминийметиламмониевые квасцы	$-\ 8{,}9\cdot10^{-8}$	$7{,}4\cdot10^{-15}$	I	*
Железоаммониевые квасцы	$-\ 7{,}8\cdot10^{-7}$	$5{,}3\cdot10^{-13}$	I	*
	$-\ 3{,}3\cdot10^{-7}$	$2{,}6\cdot10^{-13}$	II	*
Колеманит	$9{,}4\cdot10^{-8}$	$12{,}6\cdot10^{-15}$	IV	[81]

* Данные взяты из неопубликованных работ (I, II) Иона с сотрудниками (см. стр. 456).

слегка превышающих точку Кюри (в том случае, когда имеет место фазовый переход первого рода, см. гл. IV, § 4). При исследовании квасцов имеются некоторые преимущества, так как



Ф и г. 8.6. Осциллограммы, иллюстрирующие зависимость между поляризацией и полем для железоаммониевых квасцов при температурах, на несколько градусов превышающих точку Кюри [по неопубликованной работе (II) Иона и других].

Левые осциллограммы — поле 33 *кв/см* приложено в направлении [100]; средние — поле 24 *кв/см* приложено в направлении [111]; правые — поле 36 *кв/см* приложено в направлении [110].

в отличие от $BaTiO_3$ квасцы можно вырастить в виде крупных монокристаллов, вырезать из них пластинки любой ориентации и приложить электрическое поле в различных кристаллографических направлениях.

Такие исследования и были выполнены Иона с сотрудниками [неопубликованная работа (II)] для железоаммониевых квасцов (точка Кюри 88° К). На фиг. 8.6 приведена серия осциллограмм, характеризующих зависимость P от E. Осциллограммы получены для полей, приложенных вдоль направлений [100], [111] и [110] при температурах, на несколько градусов превышающих точку Кюри. В первом случае (т. е. для электрического поля, параллельного [100]) кривая зависимости P от E имеет ярко выраженную вогнутость, обращенную в сторону оси P, и в конце концов превращается в обычную двойную петлю. В случае же поля, приложенного вдоль [111] или [110], кривая обращена вогнутостью к оси E. Эти различия можно объяснить [исходя из выражения (8.1)] следующим образом.

1. Когда поле приложено в направлении [100], аналитическая зависимость поля от поляризации определяется дифференцированием выражения (8.2) и имеет вид

$$E = \chi P + \xi_{11} P^3 + \zeta_{111} P^5. \tag{8.3}$$

Коэффициенты ξ_{11} и ζ_{111} определялись так, чтобы получить наилучшее согласие между теоретическим выражением (8.3) и экспериментальными кривыми. Найденные таким способом значения ξ_{11} и ζ_{111} (см. табл. 8.3) неплохо согласуются со значениями, полученными с помощью соотношений (1.13) и (1.14). Расхождение, по-видимому, обусловлено главным образом зависимостью коэффициентов от температуры, а не ошибками эксперимента.

2. Когда поле приложено в направлении [111], теоретическую кривую $P(E)$ можно получить из выражения (8.1) путем подстановки $P_1 = P_2 = P_3 = P/\sqrt{3}$ и последующего дифференцирования по P. Для точечной группы $m3$ мы получаем

$$E = \chi P + \frac{\xi_{11} + 2\xi_{12}}{3} P^3 + \frac{\zeta_{111} + 6\zeta_{112} + \zeta_{123}}{9} P^5. \tag{8.4}$$

Интересно отметить, что в случае точечной группы 23 кривая $P(E)$ должна быть несимметричной (по отношению к началу), поскольку коэффициенты ω_{123} и ψ_{11123} отличны от нуля. К сожалению, точность эксперимента недостаточна, чтобы на этом основании можно было сделать выбор между точечными группами $m3$ и 23, поэтому мы ограничимся рассмотрением случая, описываемого уравнением (8.4).

Если ввести обозначение

$$\xi^* = \frac{\xi_{11} + 2\xi_{12}}{3}, \tag{8.5}$$

то легко видеть, что вогнутость экспериментальной кривой $P(E)$, обращенная в сторону оси E, соответствует положительным значениям ξ^*, а вогнутость кривой, обращенная в сторону оси P, соответствует отрицательным значениям ξ_{11}. Так как коэффициент ξ_{11} нам известен из предыдущего случая, мы можем определить ξ_{12}, сопоставляя экспериментальные кривые с уравнением (8.4) и используя затем (8.5). В результате получаем, что $\xi_{12} = 5{,}3 \cdot 10^{-7}$ *эл. стат. ед.*

3. Если поле направлено вдоль [110], то $P_1 = P_2 = P/\sqrt{2}$, а $P_3 = 0$. Зависимость E от P определяется выражением

$$E = \chi P + \frac{\xi_{11} + \xi_{12}}{2} P^3 + \frac{\zeta_{111} + 4\zeta_{112}}{4} P^5. \tag{8.6}$$

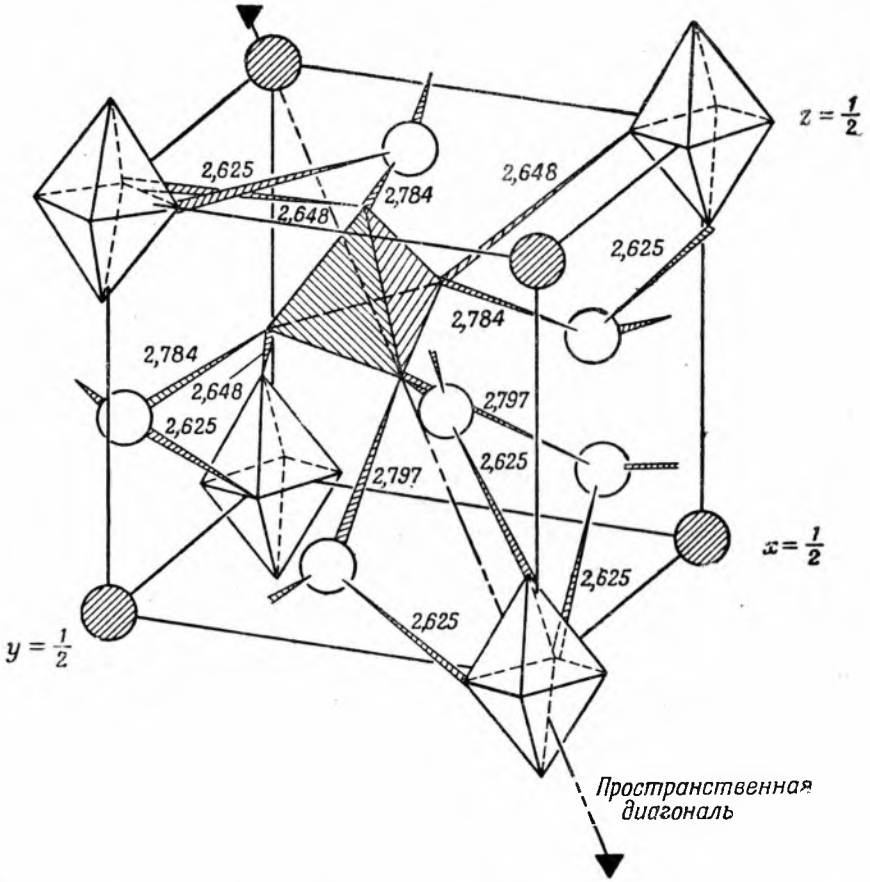
Поскольку оба коэффициента ξ_{11} и ξ_{12} известны из рассмотрения

у MASD центра симметрии. Замеченные Липсоном [47] различия в структурах разных квасцов заслуживают определенного внимания. По его мнению, существуют три различные структурные модификации квасцов, которые он обозначил через α, β и γ и впоследствии рассмотрел более подробно в работе [48].

Для соединений с ионами «среднего размера» типична α-структура, для соединений с более крупными ионами — β-структура и, наконец, для соединений с небольшим ионом Na характерна γ-структура. Во всех структурах каждый из трехвалентных катионов окружен шестью молекулами воды, расположенными почти октаэдрически; остальные шесть молекул воды связывают SO_4-тетраэдр с октаэдрами $M^{3+}(H_2O)_6$ и одновалентным ионом.

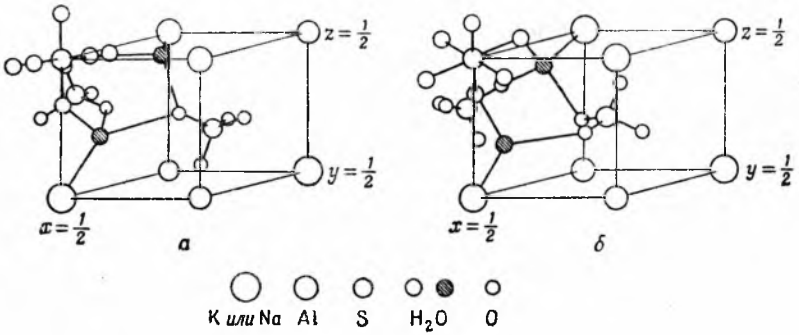
Каждая из этих молекул воды контактирует с двумя кислородами, одной молекулой воды, входящей в октаэдр, и одним одновалентным ионом таким образом, что связи расположены примерно тетраэдрически. Поэтому если исходить из α-структуры и увеличивать радиус одновалентного иона, то ближайшая к нему молекула воды будет отталкиваться по направлению к другим группам. В результате ориентация этих групп будет стремиться измениться таким образом, чтобы сохранялись приемлемые межатомные расстояния. В частности, положение равновесия групп SO_4 должно измениться по сравнению с тем, которое существует в α-структурах, так что в конце концов изменится все распределение связей и возникнет β-структура (фиг. 8.7). Если же радиус одновалентного иона настолько мал, что сравним с радиусом иона Na, то молекулы воды, контактирующие с одновалентным ионом, будут приближаться к нему. Это вызовет соответствующее «приспосабливание» групп SO_4; в результате возникнет структура с противоположной ориентацией тетраэдров вдоль оси третьего порядка, т. е. γ-структура (фиг. 8.8).

Эти различия в структурах квасцов не настолько четки, чтобы можно было с уверенностью предсказать тип структуры, которым должны обладать те или иные конкретные квасцы. Трудно также понять, почему при замещении определенных ионов другими переход от α-структуры к β-структуре не происходит непрерывно. Так, например, алюморубидиевые и алюмоталлиевые квасцы обладают α-структурой, в то время как хромрубидиевые и хромталлиевые квасцы имеют β-структуру, а галлийрубидиевые квасцы — снова α-структуру [42, 43]. Относительно же сегнетоэлектрических квасцов мы можем сделать лишь эмпирический вывод о том, что в кристаллах с β-структурой появление сегнетоэлектрических свойств более вероятно, чем в α-структурах, поскольку оказалось, что алюминийметиламмониевые и хромметиламмониевые квасцы принадлежат к β-типу, в то время как алюминийам-



Ф и г. 8.7. Структура алюминийметиламмониевых квасцов при комнатной температуре (по Окайя и др. [59]).

На фигуре изображена 1/8 элементарной ячейки и схематически показана ориентация $Al(H_2O)_6$-октаэдров по отношению к SO_4-тетраэдру и шести остальным молекулам воды. Межатомные расстояния даны в ангстремах.



Ф и г. 8.8. Сравнение структур α- и γ-квасцов (по Липсону [48]).

а — калиевые квасцы (α-структура); *б* — натриевые квасцы (γ-структура). На схемах изображено октаэдрическое окружение катиона (1/2, 0, 1/2) и показано расположение связей по отношению к остальным молекулам воды.

мониевые и хромаммониевые квасцы относятся к α-типу. В этом отношении было бы интересно исследовать диэлектрические свойства кристаллов MASD, относящихся не к β-, а к α-типу (согласно Липсону [48], их можно вырастить из растворов на затравках рубидиевых квасцов).

Структуру кристаллов MASD недавно вновь исследовали Окайя и др. [59] рентгенографическим методом (см. фиг. 8.7). Наиболее ценный результат этого исследования — установление того факта, что ионы CH_3NH_3 не лежат вдоль пространственной диагонали куба, а расположены статистически под углом к ней. Неясно, является это статистическое расположение следствием тепловой разупорядоченности или истинным статистическим расположением, распространяющимся на большее число элементарных ячеек. Однако имеются некоторые основания считать, что справедливо второе предположение. Если это действительно так, то структура MASD является кубической лишь статистически, а отдельная элементарная ячейка не имеет кубической симметрии, и выбор между пространственными группами $P2_1/a3$ и $P2_13$ становится тривиальным. Хотя структура при комнатной температуре известна, механизм сегнетоэлектрического перехода совсем не очевиден, так как рентгеновские данные позволяют лишь приблизительно установить сложную систему водородных связей [1]).

Бэкон и Гарднер [7] провели нейтронографические исследования структуры хромкалиевых квасцов, однако полученные ими результаты относительно системы водородных связей неприложимы к случаю сегнетоэлектрических квасцов прежде всего потому, что хромкалиевые квасцы обладают α-структурой. Однако одна особенность, по-видимому, является общей для этих кристаллов и для кристаллов MASD: в обеих структурах атомы серы имеют нормальные значения температурного фактора, тогда как у атомов кислорода, окружающих атом серы и образующих правильный тетраэдр, его значения выше, чем у остальных кислородов структуры. Такая нестабильность сульфатной группы, по-видимому, вызвана асимметричным распределением сил связи по отношению к этой группе [7]. Не исключено, что сильные тепловые колебания атомов кислорода, расположенных вокруг атома серы, играют заметную роль в фазовом переходе, возникающем при низких температурах.

---

[1]) Недавно при рентгеновском исследовании структуры MASD [119, 120] сделан вывод, что неполярная фаза принадлежит к центросимметричному классу $m3$ (пространственная группа $Pa3$), а полярная фаза — к ромбическому классу $mm2$ (пространственная группа $Pca2_1$).— *Прим. ред.*

§ 4. СУЛЬФАТ ДИАММОНИЯ-ДИКАДМИЯ

Сегнетоэлектрическая активность кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ была обнаружена Иона и Пепинским [39] при температурах ниже 95° К. Эти кристаллы принадлежат к довольно многочисленной группе соединений с общей формулой $(M^+)_2(M^{2+})_2(SO_4)_3$, где $M^+ = K$, Rb, Tl или NH_4 и $M^{2+} = Zn$, Co, Mn, Mg или Cd. Всю эту группу кристаллов обычно относят к типу лангбейнита [по наименованию минерала $K_2Mg_2(SO_4)_3$]. В настоящее время в этом семействе открыт лишь один сегнетоэлектрик — $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$, однако возможно, что и содержащие NH_4Mn и NH_4Mg соли обладают схожими свойствами.

Химические и кристаллографические данные о $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ весьма скудны. Образование двойной соли $2CdSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4$ впервые описал Вер [76]; позднее более подробные данные привели Бенрат и Тиман [9]. Довольно крупные кристаллы (до 1 $см^3$) могут быть выращены из кислых водных растворов $CdSO_4$ и $(NH_4)_2SO_4$ при 85° С. Габитус кристалла тетраэдрический; наиболее часто встречающиеся простые формы — это {111}, {110} и {100}. При комнатной температуре кристаллы обладают кубической симметрией; параметр элементарной ячейки

$$a = 10{,}360\ Å;$$

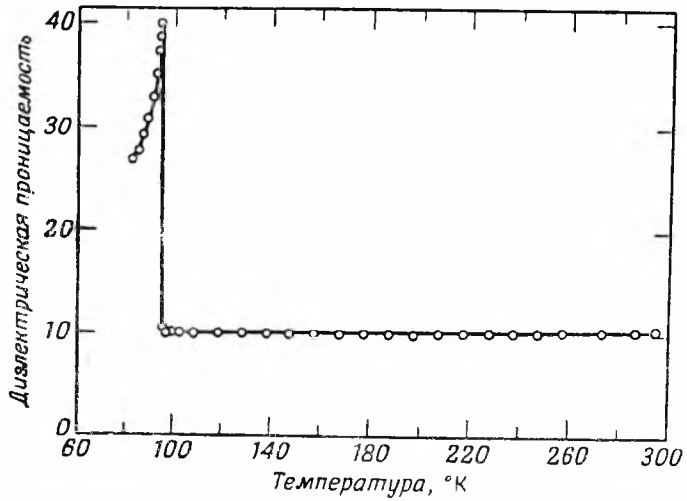
пространственная группа $P2_13$; плотность $\varrho = 3{,}28\ г/см^3$; следовательно, на элементарную ячейку приходятся четыре формульные единицы. Отсутствие центра симметрии подтверждается существованием пьезоэлектрической активности[1]).

Истмен и др. [2]) исследовали диэлектрические свойства этих кристаллов. На фиг. 8.9 изображена температурная зависимость диэлектрической проницаемости в слабых полях, измеренной вдоль [100]. Отметим, что на величину пика диэлектрической проницаемости при температуре Кюри (95° К) и на ход этой аномальной зависимости сильно влияют не только качество кристаллов и степень их зажатия, но и скорость изменения температуры в процессе измерений. Аномальная кривая, изображенная на фиг. 8.9, получена при чрезвычайно малых скоростях охлаждения. Такое поведение диэлектрической проницаемости совершенно необычно для сегнетоэлектриков; впоследствии оно было также обнаружено у кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ (см. § 5). Совершенно очевидно, что не имеет смысла говорить о законе Кюри — Вейсса

[1]) Отсутствие центра симметрии у кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ подтверждается также недавним обнаружением у них линейного электрооптического эффекта [114].— *Прим. ред.*

[2]) D. Eastman, F. Jona, R. Pepinsky, неопубликованная работа, 1957 г.

для температур выше точки Кюри. Ясно также, что в точке Кюри имеет место переход первого рода, хотя температурный гистерезис очень мал (или вообще отсутствует). Возникновение спонтанной поляризации P_s происходит скачком, а температурная зависимость P_s оказывается очень слабой, так что кривая $P_s(T)$ имеет излом почти под прямым углом, напоминая зависимость P_s от T, найденную Такаги и Макита для $NaNH_4$-тартрата тетрагидрата



Фиг. 8.9. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости в слабых полях для кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ (по неопубликованной работе Истмена и других).

(см. гл. VII, § 7). Спонтанная поляризация вдоль псевдокубического направления [100] при 93° К равна $0{,}5 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле при 60 *гц* составляет 10 *кв/см*. Значения P_s в псевдокубических направлениях [110] и [111] оказались соответственно в $\sqrt{2}$ и $\sqrt{3}$ раз меньше, чем в направлении [100]. Из этого следует, что полярная ось сегнетоэлектрической фазы параллельна одному из направлений ⟨100⟩ исходной кубической ячейки.

Таким, образом, в отношении симметрии низкотемпературной фазы ситуация аналогична той, которая имеет место для квасцов. Оптические исследования также обнаруживают, что недеформированные пластинки ниже точки Кюри становятся однородно двулучепреломляющими и, по-видимому, состоят из 180°-доменов, неразличимых в поляризационном микроскопе. Однако в неоднородно деформированных пластинках доменные картины очень сложны и сильно напоминают картины, наблюдавшиеся у кристал-

лов MASD в сегнетоэлектрической фазе (см. фиг. 8.5). Поэтому (хотя непосредственные рентгеновские определения симметрии низкотемпературной фазы не проводились) разумно предположить, что структура полярной фазы $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ относится к пространственной группе $P2_1$ моноклинной сингонии. Поскольку точечная группа неполярной фазы 23, то ожидаемая симметрия полярной фазы действительно должна быть моноклинной.

Как показывают дилатометрические измерения, параметр элементарной ячейки линейно уменьшается с температурой, т. е. коэффициент линейного теплового расширения отрицателен и равен $-11{,}4\cdot10^{-6}$ *град*$^{-1}$. Аномалия в точке Кюри состоит в сокращении линейных размеров на 0,2% при понижении температуры. Методом дифференциального термического анализа обнаружена довольно большая аномалия теплоемкости в точке Кюри, однако теплота перехода может быть оценена лишь очень грубо и составляет по порядку величины несколько сотен калорий на 1 *моль*.

Хотя структура кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ непосредственно и не изучалась дифракционными методами [1]), многие ее черты могут быть выведены из рентгенографического анализа лангбейнита $K_2Mg_2(SO_4)_3$ [83]. Согласно этим данным, каждый кислородный атом связывает серу с магнием таким образом, что каждый атом магния окружен шестью кислородами, расположенными в вершинах слегка искаженного октаэдра. Структурный каркас поэтому определяется комплексами $[Mg_2(SO_4)_3]^{2-}$, а ионы калия располагаются в пустотах между этими комплексами. Цеман [84] приводит также параметры элементарной ячейки ряда соединений типа лангбейнита.

§ 5. СУЛЬФАТ АММОНИЯ И ФТОРБЕРИЛЛАТ АММОНИЯ

СУЛЬФАТ АММОНИЯ

Хотя аномалия диэлектрических свойств $(NH_4)_2SO_4$ была известна уже давно [28, 29], сегнетоэлектрические свойства этого кристалла были обнаружены лишь в 1956 г. Их открыли Маттиас и Ремейка [54], которые установили, что точка Кюри $(NH_4)_2SO_4$ лежит при $-49{,}5^\circ$ С. Несколько позднее диэлектрические свойства, теплоемкость и тепловое расширение кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ были детально исследованы Хошино и др. [36]. Рассмотрим основные результаты этих исследований.

При комнатной температуре кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ обладают ромбической симметрией. Кристаллы принадлежат к простран-

[1]) Кристаллы $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ изучались методами ЯМР [115] и ЭПР [136]. — *Прим. ред.*

ственной группе $Pnam$ и имеют следующие параметры элементарной ячейки [82]:

$$a = 7{,}729\ \text{Å}, \quad b = 10{,}560\ \text{Å}, \quad c = 5{,}951\ \text{Å}.$$

Обозначение осей при этом выбрано в соответствии с кристаллографическим условием для ромбических кристаллов: $b > a > c$. Приведенные параметры соответствуют так называемой подъячейке $(NH_4)_2SO_4$, так как кристаллы этого соединения, как было отмечено в работе Окайя и др. [60], иногда обнаруживают сверхструктуру. В этой ромбической фазе $(NH_4)_2SO_4$ кристаллографически относится к группе кристаллов типа K_2SO_4, многие из которых претерпевают при различных температурах полиморфные превращения [1]).

Ниже температуры Кюри плоскости зеркального отражения исчезают и кристаллы $(NH_4)_2SO_4$ уже относятся к пространственной группе $Pna2_1$. При этом ромбическая симметрия еще сохраняется, однако ось c становится полярной, что подтверждается диэлектрическими измерениями [2]).

Поведение диэлектрической проницаемости ε_c [36] обнаруживает те же самые особенности, как и у кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$ (см. фиг. 8.9), с той лишь разницей, что пиковое значение ε_c в точке Кюри равно примерно 160. Диэлектрические проницаемости ε_a и ε_b характеризуются нормальной температурной зависимостью (без аномалий в точке Кюри). Форма аномалии ε_c оказалась зависящей от скорости изменения температуры и от частоты, причем ни в одном случае не выполнялся закон Кюри — Вейсса. Хошино и др. [36] не обнаружили влияния постоянного смещающего поля на температуру Кюри, что находится в резком противоречии с данными Камийоши [44], свидетельствующими о весьма сильном влиянии постоянного поля. Столь значительное расхождение пока еще не объяснено, однако в свете последних данных о свойствах сегнетоэлектриков результаты Хошино и др. [36] представляются более достоверными.

Температурная зависимость спонтанной поляризации (приведенная на фиг. 8.10, *а*) весьма похожа на соответствующую зависимость для кристаллов $(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$, рассмотренную в предыдущем параграфе. Ниже температуры Кюри спонтанная поляризация не зависит от температуры и равна $0{,}45 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Поведение коэрцитивного поля E_c (при 60 *гц*) также весьма специфично: примерно до —60° С оно очень мало отклоняется от сво-

---

[1]) Недавно структура $(NH_4)_2SO_4$ изучена электронографическим методом [107].— *Прим. ред.*

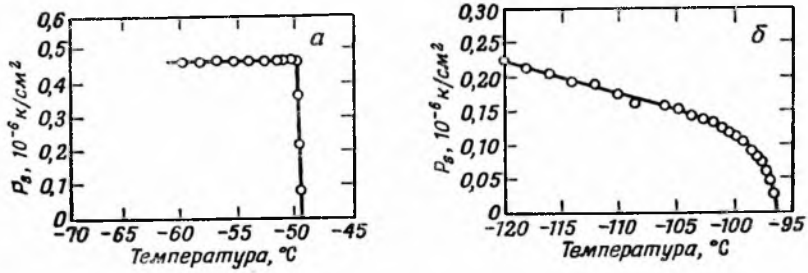
[2]) Доменная структура в кристаллах $(NH_4)_2SO_4$ была визуализирована [105] недавно предложенным [106] методом «росы».— *Прим. ред.*

его начального значения ~ 4 *кв/см*, а затем линейно возрастает с понижением температуры, достигая 12 *кв/см* примерно при —73° С.

Измерения теплоемкости проводили Нитта и Суенага [58], Шомейт [73] и Хошино и др. [36]. Аномалия в точке Кюри относится к λ-типу. Теплота перехода и изменение энтропии имеют следующие значения [36]:

$$\Delta Q = 0{,}93 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S = 4{,}2 \text{ кал/моль·град}.$$

Результаты измерения теплового расширения свидетельствуют об аномалии всех трех параметров элементарной ячейки в точке



Фиг. 8.10. Температурная зависимость спонтанной поляризации кристаллов $(NH_4)_2SO_4$ (*а*) и $(NH_4)_2BeF_4$ (*б*) (по Хошино и др. [36]).

Кюри и об объемной аномалии, состоящей в увеличении объема ячейки в точке Кюри при понижении температуры [1]).

Интересно отметить, что изотопический эффект для сульфата аммония не обнаружен. Кристаллы дейтерированной соли $(ND_4)_2SO_4$ обладают теми же самыми диэлектрическими и тепловыми свойствами, что и кристаллы обычного водородсодержащего соединения [36]. Это поведение аналогично обнаруженному у гуанидиновых сегнетоэлектриков и у квасцов и совершенно противоположно довольно сильным изотопическим эффектам, наблюдаемым у «старых» сегнетоэлектриков с водородными связями, свойства которых мы рассматривали в предыдущих главах [2]).

---

[1]) Из ряда упомянутых в книге работ и более поздних исследований оптических [92, 99], диэлектрических и тепловых [93] свойств и электропроводности [134] кристаллов $(NH_4)_2SO_4$, а также из прямого наблюдения фазовых границ при переходе в точке Кюри [105] с несомненностью следует, что этот переход является переходом первого рода.— *Прим. ред.*

[2]) Недавно опубликован ряд спектроскопических исследований [96, 86, 98, 95] сегнетоэлектрических сульфатов, в том числе $(NH_4)_2SO_4$. Спин-решеточная релаксация в кристаллах $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2BeF_4$ и $(NH_4)HSO_4$ изучалась в [129].— *Прим. ред.*

ФТОРБЕРИЛЛАТ АММОНИЯ

Известно, что в некоторых соединениях группы $(SO_4)^{2-}$ могут быть частично или полностью замещены группами $(BeF_4)^{2-}$ или $(ZnCl_4)^{2-}$. В гл. II при рассмотрении триглициновых сегнетоэлектриков мы уже встречались со случаем, когда первое из таких замещений приводит к изоморфному соединению. Фторбериллат аммония $(NH_4)_2BeF_4$ сначала считался изоморфным $(NH_4)_2SO_4$, и ему приписывались при комнатной температуре следующие значения параметров элементарной ячейки [55]:

$$a = 7{,}49\ \text{Å}, \quad b = 10{,}39\ \text{Å}, \quad c = 5{,}89\ \text{Å},$$

а пространственной группой считалась $Pnam$. Это побудило Пепинского и Иона [65] провести исследования диэлектрических свойств этого кристалла, в результате чего была открыта его сегнетоэлектрическая активность при температурах ниже —97° С[1]). Таким образом, для этих аммониевых солей замещение $(SO_4)^{2-}$ на $(BeF_4)^{2-}$ приводит к понижению температуры Кюри, в противоположность результатам, полученным для триглициновых сегнетоэлектриков. Однако впоследствии Окайя и др. [60] выяснили, что $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2BeF_4$ не истинно изоморфны друг другу. Вышеприведенные параметры ячейки относятся к подъячейке фторбериллата аммония, тогда как точные рентгеновские измерения обнаруживают сверхструктуру. Истинная элементарная ячейка имеет при комнатной температуре следующие размеры:

$$a_{\text{ист}} = a, \quad b_{\text{ист}} = 2b, \quad c_{\text{ист}} = 2c,$$

а пространственной группой следует считать $Acam$. Полярные фазы фторбериллата и сульфата аммония также отличаются друг от друга: если у второго соединения полярная ось направлена вдоль c, то у первого она направлена вдоль b. Подъячейка сегнетоэлектрической фазы фторбериллата аммония имеет следующие размеры:

$$a^{\text{сегн}} \approx 2a, \quad b^{\text{сегн}} \approx b, \quad c^{\text{сегн}} \approx c$$

(пространственная группа $Pn2_1a$), в то время как истинная элементарная ячейка сегнетоэлектрической фазы кратная и имеет параметры [60]:

$$a_{\text{ист}}^{\text{сегн}} \approx 2a, \quad b_{\text{ист}}^{\text{сегн}} \approx 2b, \quad c_{\text{ист}}^{\text{сегн}} \approx 2c.$$

Диэлектрическая проницаемость ε_b кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$ обнаруживает резкую аномалию при температуре Кюри (—97° С),

[1]) Доменная структура в кристаллах $(NH_4)_2BeF_4$ недавно визуализирована методом «росы» [106].— *Прим. ред.*

тогда как диэлектрические проницаемости ε_a и ε_c почти совсем не зависят от температуры в интервале от температуры жидкого азота до комнатной. Спонтанная поляризация $P_s = 0{,}19 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} при —110°С; ее температурный ход изображен на фиг. 8.10, *б*. По-видимому, спонтанная поляризация возникает в точке Кюри скачком, хотя это и не следует из приведенной зависимости (см. [65]). В узком температурном интервале выше точки Кюри могут наблюдаться двойные петли гистерезиса; это подтверждает, что переход в точке Кюри является переходом первого рода [1]).

Вместе с тем аномалия теплоемкости оказывается очень размытой [36], радикально отличаясь от аномалии λ-типа, обнаруживаемой у $(NH_4)_2SO_4$, и напоминая скорее аномалию теплоемкости при сегнетоэлектрическом переходе у глициновых сегнетоэлектриков. Теплота перехода ΔQ и изменение энтропии ΔS имеют следующие значения:

$$\Delta Q = 0{,}31 \text{ ккал/моль}, \quad \Delta S = 1{,}90 \text{ кал/моль} \cdot \text{град}.$$

Как и у сульфата аммония, объемная аномалия состоит в увеличении объема, однако интересно отметить, что изменения соответственных параметров элементарной ячейки для этих двух солей при переходе через их точки Кюри оказываются противоположными.

Своеобразные диэлектрические и тепловые свойства $(NH_4)_2BeF_4$ и особенно сверхструктура, возникающая вдоль осей *b* и *c* у фазы, существующей при комнатной температуре, позволили Хошино и др. [36] выдвинуть гипотезу о том, что этот кристалл, возможно, является антисегнетоэлектриком выше своей точки Кюри. Ниже этой температуры ось *a* должна быть в таком случае антиполярной, тогда как ось *b* полярна. Для проверки гипотезы были предприняты попытки найти при более высоких температурах последующие переходы из антиполярной фазы в неполярное состояние, однако эти попытки оказались безуспешными. Поэтому характер фазы, существующей при комнатной температуре, можно будет установить лишь после завершения расшифровки структуры. Возможно также, что сегнетоэлектрическая фаза, обнаруживаемая ниже —97° С, индуцируется приложенным электрическим полем.

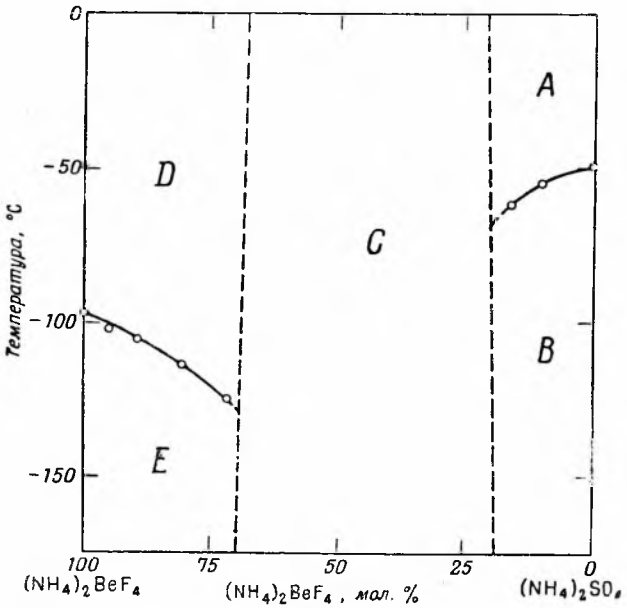
Точка Кюри дейтерированного соединения $(ND_4)_2BeF_4$ лежит лишь на 3° выше, чем у $(NH_4)_2BeF_4$. По сравнению с водородсодержащей солью значения теплоты перехода и изменения энтропии у дейтерированной соли несколько больше ($\Delta Q = 0{,}38$ *ккал/моль*, $\Delta S = 2{,}27$ *кал/моль·град*), тогда как форма

[1]) См. также [92, 93, 99, 100].— *Прим. ред.*

аномалий диэлектрической проницаемости и теплоемкости оказывается такой же. Значения спонтанной поляризации также одинаковы для обоих кристаллов [36][1]).

СИСТЕМА СУЛЬФАТ АММОНИЯ — ФТОРБЕРИЛЛАТ АММОНИЯ

Результаты выполненных Хошино и др. [36] исследований системы твердых растворов $(NH_4)_2SO_4$ и $(NH_4)_2BeF_4$ приведены



Ф и г. 8.11. Фазовая диаграмма системы $(NH_4)_2BeF_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ (по Хошино и др. [36]).

A — несегнетоэлектрическая фаза, пространственная группа *Pnam*; *B* — сегнетоэлектрическая фаза, полярная ось параллельна оси *c*, пространственная группа $Pna2_1$; *C* — несегнетоэлектрическая фаза, пространственная группа $P2_12_12_1$, не совпадает с пространственными группами чистых веществ; *D* — антисегнетоэлектрическая фаза, пространственная группа *Abam* или $Aba2_1$; *E* — сегнетоэлектрическая фаза, полярная ось параллельна оси *b*; ось *c* — удвоенная; пространственная группа $Ab2_1a$.

на фиг. 8.11. Точки Кюри каждого из соединений понижаются при добавлении другого. Твердые растворы образуются, по-видимому, во всех концентрациях, однако в интервале от ~20 до

[1]) Термодинамическая теория кристаллов $(NH_4)_2BeF_4$ недавно развита в работе [102]. — *Прим. ред.*

70 мол.% $(NH_4)_2BeF_4$ возникает новая фаза (с пространственной группой $P2_12_12_1$), которая не испытывает фазовых переходов при температурах выше температуры жидкого азота. Интересно отметить, что, согласно данным Бернса [1]) по ядерному магнитному резонансу, второй момент линии поглощения фтора претерпевает резкое изменение при одной и той же температуре для всех твердых растворов этой системы независимо от состава. Эта температура равна —66° С и представляет собой границу, выше которой имеет место заторможенное вращение групп $(BeF_4)^{2-}$. Практическая независимость этой температуры от состава позволяет предположить, что «замораживание» движений групп $(BeF_4)^{2-}$ не связано непосредственно с сегнетоэлектрическим переходом. На основе данных об инфракрасных спектрах Блинц и Левстек [101] установили, что ниже точки Кюри происходит деформация групп $(BeF_4)^{2-}$ и NH_4 во фторбериллате аммония [и групп $(SO_4)^{2-}$ в сульфате аммония].

§ 6. ГИДРОСУЛЬФАТЫ АММОНИЯ И РУБИДИЯ

ГИДРОСУЛЬФАТ АММОНИЯ

Сегнетоэлектрическая активность кристаллов $(NH_4)HSO_4$ была открыта Пепинским и др. [66]. По своим диэлектрическим свойствам это соединение напоминает сегнетову соль, поскольку спонтанная поляризация существует в области температур, ограниченной двумя точками Кюри: —3 и —119° С. Однако эти кристаллы отличаются от сегнетовой соли тем, что симметрия фазы, существующей выше —3° С, не совпадает с симметрией низкотемпературной фазы (ниже —119° С). При комнатной температуре структура кристалла центросимметричная моноклинная псевдоромбическая; сегнетоэлектрическая фаза обладает (полярной) моноклинной псевдоромбической симметрией, а низкотемпературная фаза, существующая ниже —119° С,— триклинная. Кристаллографические данные о всех трех фазах собраны в табл. 8.4.

Монокристаллы $(NH_4)HSO_4$ лучше всего выращивать из расплава (точка плавления 146,9° С), однако хорошие кристаллы могут быть также получены путем медленного гидролиза хлорацетамида в разбавленной серной кислоте (молярное отношение 1 : 1). Кристаллы обладают совершенной спайностью в плоскости (001), перпендикулярной оси, вдоль которой направлена спонтанная поляризация [66].

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_c очень близка к подобной же зависимости для смешанных кристал-

[1]) G. Burns, частное сообщение, 1960 г. (См. [115].— *Прим. ред.*)

Таблица 8.4

Кристаллографические данные гидросульфата аммония

Параметры элементарной ячейки даны в ангстремах, Z—число формульных единиц в элементарной ячейке. Данные взяты из работы Пепинского и др. [66].

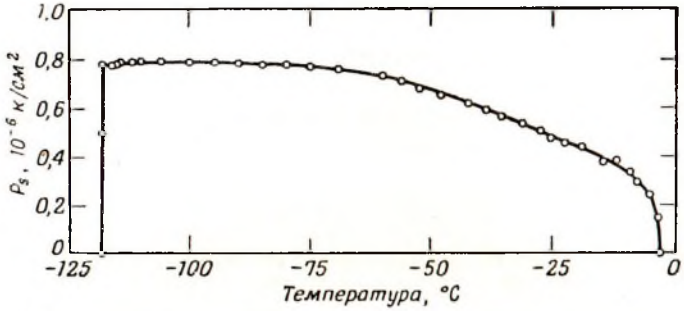
Комнатная температура (центросимметричная фаза)	$T=-30°$ С (полярная сегнетоэлектрическая фаза)	$T=-140°$ С (полярная несегнетоэлектрическая фаза)
Моноклинная ячейка $a=14{,}51$ $b=4{,}54$ $c=14{,}90$ $\beta=120°18'$ Пространственная группа $P2_1/c$ $(Z=8)$	Моноклинная ячейка $a=14{,}26$ $b=4{,}62$ $c=14{,}80$ $\beta=121°18'$ Пространственная группа Pc	Триклинная ячейка $a=14{,}24$ $b=4{,}56$ $c=15{,}15$ $\beta=123°24'$ $\alpha\approx 90°$, $\gamma\approx 90°$ Пространственная группа $P1$
Моноклинная псевдоромбическая ячейка $a=24{,}90$ $b=4{,}54$ $c=14{,}90$ $\beta=90°18'$ Пространственная группа $B2_1/a$ $(Z=16)$	Моноклинная псевдоромбическая ячейка $a=24{,}37$ $b=4{,}62$ $c=14{,}80$ $\beta\approx 90°$ Пространственная группа Ba	Триклинная псевдоромбическая ячейка $a=24{,}43$ $b=4{,}56$ $c=15{,}15$ $\beta=91°12'$ $\alpha\approx 90°$, $\gamma\approx 90°$ Пространственная группа $B1$

лов $Na(K,NH_4)C_4H_4O_6\cdot 4H_2O$ такого состава, что они претерпевают переходы сначала в фазу *III* и затем в фазу *IV* (см. фиг. 7.11 и гл. VII, § 7). Не исключено, что вообще свойства кристаллов $(NH_4)HSO_4$ могут оказаться очень схожими со свойствами упомянутых смешанных тартратов. При температуре —3° С наблюдается резко выраженный пик диэлектрической проницаемости ε_c, который обладает всеми чертами, соответствующими переходу второго рода [1]). При —119° С аномалия состоит лишь в уменьшении ε_c примерно на 50%. В промежуточной области температур наблюдаются петли сегнетоэлектрического гистерезиса в полях, направленных вдоль [001]. На фиг. 8.12 представлена зависимость спонтанной поляризации P_s (вдоль оси c) от температуры; максимальное значение P_s, достигаемое при температурах чуть выше нижней точки Кюри, приблизительно равно $0{,}81\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Коэрцитивное поле (при 60 *гц*) при этой же температуре состав-

[1]) См. также [104].— *Прим. ред.*

ляет около 1,1 *кв/см*[1]). Низкотемпературный переход обнаруживает температурный гистерезис в интервале около 7° и потому, по всей видимости, является переходом первого рода.

Аномалии теплоемкости обнаруживаются в обеих точках Кюри; теплота перехода и изменение энтропии для этого кристалла



Фиг. 8.12. Температурная зависимость спонтанной поляризации вдоль направления [001] для кристаллов $(NH_4)HSO_4$ (по Пепинскому и др. [66]).

оказываются следующими: при —3° С $\Delta Q \approx 0{,}12$ *ккал/моль*, $\Delta S \approx 0{,}5$ *кал/моль·град*; при —119° С $\Delta Q \approx 0{,}34$ *ккал/моль*, $\Delta S \approx 2{,}1$ *кал/моль·град* [2]).

Интересно отметить, что гидросульфат триаммония [условная формула $(NH_4)_3H(SO_4)_2$] также обнаруживает диэлектрические аномалии при двух температурах, а именно при —26 и —130° С, однако ни при каких температурах сегнетоэлектрические свойства у него не были найдены [66].

ГИДРОСУЛЬФАТ РУБИДИЯ

Недавно Пепинский и Ведам [67] сообщили о сегнетоэлектрической активности кристаллов $RbHSO_4$. Это соединение, повидимому, изоморфно аммониевой соли, только что нами рассмотренной, однако в противоположность ей имеет лишь одну точку Кюри при —15° С. Высокотемпературная (неполярная) фаза обладает моноклинной псевдоромбической симметрией и имеет следующие параметры элементарной ячейки:

$$a = 14{,}36\ \text{Å}, \quad b = 4{,}62\ \text{Å}, \quad c = 14{,}81\ \text{Å}, \quad \beta = 121{,}0°;$$

пространственная группа кристаллов $P2_1/c$; число формульных единиц в ячейке равно восьми. Кристаллы сохраняют моноклин-

[1]) Переполяризационные характеристики кристаллов $(NH_4)HSO_4$ изучались в [103].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [101].— *Прим. ред.*

ную симметрию и в полярной фазе, при этом винтовая ось второго порядка исчезает и пространственной группой становится Pc; очевидно, что спонтанная поляризация направлена вдоль оси c.

Диэлектрическая проницаемость ε_c обнаруживает при температуре Кюри резкую аномалию, напоминающую поведение диэлектрической проницаемости литийаммонийтартрата моногидрата (см. фиг. 9.1). Возникновение спонтанной поляризации происходит не скачкообразно, свидетельствуя о том, что переход, по всей вероятности, является переходом второго рода. При —170° С спонтанная поляризация составляет $0{,}65 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а напряженность коэрцитивного поля E_c (при 60 *гц*) равна 23 *кв/см*.

§ 7. ЛИТИЙГИДРАЗИНИЙСУЛЬФАТ

Пепинский и др. [68] обнаружили сегнетоэлектрическую активность у кристаллов $Li(N_2H_5)SO_4$ в интервале примерно от —15 до 80° С. Это не означает, что при указанных температурах действительно имеют место фазовые переходы; просто ниже —15° С коэрцитивное поле на частоте 60 *гц* чрезвычайно быстро возрастает, так что на этой частоте уже нельзя наблюдать хороших петель гистерезиса, а выше 80° С обнаружение петель затрудняется быстрым возрастанием электропроводности. Структура кристаллов $Li(N_2H_5)SO_4$ ромбическая; параметры элементарной ячейки имеют следующую величину:

$$a = 8{,}97\ \text{Å}, \quad b = 9{,}91\ \text{Å}, \quad c = 5{,}18\ \text{Å};$$

пространственная группа $Pbn2_1$[1]). Плотность кристаллов $\varrho = 1{,}966$ *г/см*^{3}; следовательно, на ячейку приходятся четыре формульные единицы. Сегнетоэлектрическая ось в соответствии с пространственной симметрией кристалла направлена вдоль [001].

Диэлектрическая проницаемость ε_c при комнатной температуре равна 14 и почти не зависит от температуры. Ни диэлектрическая проницаемость, ни теплоемкость не обнаруживают аномалий (в интервале температур от —196 до 140° С). Примерно при температуре 140° С начинается разложение, которое завершается слабым взрывом около 285° С. Таким образом, у этих кристаллов, как и у гуанидиновых сегнетоэлектриков, нельзя обнаружить точку Кюри. При комнатной температуре величина спонтанной поляризации составляет $0{,}30 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле на частоте 60 *гц* равно 320 *в/см*.

---

[1]) О структуре литийгидразинийсульфата недавно опубликованы подробные данные [112, 123]. Она исследовалась также методами ЯМР [117] и ЭПР [111]. Авторы работы [133], основываясь на своих структурных данных, высказывают сомнение относительно сегнетоэлектрической природы диэлектрических аномалий $LiN_2H_5SO_4$.— *Прим. ред.*

§ 8. ТРИГИДРОСЕЛЕНИТЫ ЛИТИЯ И НАТРИЯ

ТРИГИДРОСЕЛЕНИТ ЛИТИЯ

Пепинский и Ведам [69] сообщили, что кристаллы тригидроселенита лития $LiH_3(SeO_3)_2$ (формулу записывают также в виде $LiHSeO_3 \cdot H_2SeO_3$) обнаруживают сегнетоэлектрическую активность в температурном интервале от —196 до ~ 90° С. Выше 90° С диэлектрические измерения затруднены из-за большой величины диэлектрических потерь. По диэлектрическим измерениям и измерениям теплоемкости фазовый переход не обнаруживается вплоть до температуры плавления (110° С). Следовательно, точка Кюри отсутствует.

Соединение кристаллизуется в моноклинной системе. Кристаллы относятся к пространственной группе Pn и имеют следующие параметры элементарной ячейки [69]:

$$a = 6{,}26\ \text{Å}, \quad b = 7{,}89\ \text{Å}, \quad c = 5{,}43\ \text{Å}, \quad \beta = 105{,}2°.$$

В элементарной ячейке четыре формульные единицы. Крупные кристаллы легко выращиваются из водных растворов, содержащих 1 *моль* LiOH и 2 *моль* H_2SeO_3. Сегнетоэлектрическое направление перпендикулярно плоскости (001) и приблизительно совпадает с направлением $[40\bar{1}]$ (см. [69]). Кристаллы обнаруживают четко выраженную спайность в плоскости, параллельной сегнетоэлектрическому направлению. В связи с этим обстоятельством необходимо соблюдать особую осторожность при вырезывании образцов для диэлектрических измерений и их креплении [20]. Структура кристаллов была недавно определена Ведамом и др. [77][1]) рентгенографическим методом; при этом, однако, нельзя установить положения слаборассеивающих ионов — водорода и лития. Эти ионы скрепляют каркас из пирамидальных ионов SeO_3. Согласно рентгенографическим данным, длина связей кислород — кислород мала; это означает, что водородные связи весьма сильны и ориентированы почти перпендикулярно направлению полярной оси. С таким положением мы уже сталкивались при рассмотрении KH_2PO_4 (см. гл. III, § 7) и триглицинсульфата (см. гл. II, § 9).

При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость вдоль сегнетоэлектрической оси равна 30, тогда как $\varepsilon_a = 29$ и $\varepsilon_b = 13$. Величина спонтанной поляризации во всем вышеуказанном температурном интервале остается постоянной и равной $15 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Это значение является наибольшим для всех известных к настоящему времени растворимых в воде сегнетоэлектриков и может конкурировать даже со значением $26 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, наблю-

[1]) См. также [123].— *Прим. ред.*

дающимся у монокристаллов тетрагонального $BaTiO_3$. Напряженность коэрцитивного поля (на частоте 60 *гц*) при комнатной температуре равна 1,4 *кв/см* и достигает примерно 20 *кв/см* при температуре жидкого азота [1]).

Механизм переполяризации в кристаллах $LiH_3(SeO_3)_2$ исследовал Фатуццо [20][2]) при помощи импульсной методики. Зависимость времени переключения от поля оказалась качественно такой же, как и у кристаллов $BaTiO_3$. В слабых полях время переключения t_s следует экспоненциальному закону:

$$t_s = t_\infty e^{a/E}, \tag{8.9}$$

в более сильных полях (от 5 до 50 *кв/см*) — степенному закону:

$$t_s = \text{const} \cdot E^{-5/2}. \tag{8.10}$$

Этот последний результат особенно интересен, так как напоминает степенной закон, характеризующий процесс переключения в монокристаллах $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8) и тиомочевины (см. гл. IX, § 13) при больших напряженностях электрического поля, хотя в этих двух последних случаях показатель степени равен $^3/_2$, а не $^5/_2$. В результате рассмотрения тепловых и электрических воздействий на образцы $LiH_3(SeO_3)_2$ Фатуццо пришел к заключению, что вплоть до полей $\sim$50 *кв/см* время переключения определяется временем зарождения доменов, которое, следовательно, характеризуется обоими уравнениями — (8.9) и (8.10). Экспериментальные доказательства этого положения можно суммировать в следующих трех пунктах (см. также гл. IX, § 7).

1. Форма импульса тока переключения остается неизменной при различных амплитудах приложенного поля и сохраняется даже в очень слабых полях, когда наблюдаются довольно значительные электрические скачки Баркгаузена. Из этого, по-видимому, следует, что наиболее медленным и, следовательно, определяющим процессом является зарождение доменов.

2. Непродолжительное нагревание поверхности образца приводит уже через несколько секунд к 5—6-кратному уменьшению времени переключения. Такой краткий цикл нагревания не может изменить температуры внутреннего объема образца, и, следовательно, быстрая «реакция» импульса тока переключения также показывает, что основную роль играет зарождение новых доменов. Как отметил Фатуццо, эти результаты противоположны данным, полученным для кристаллов GASH, у которых время переклю-

[1]) Недавно определены все пироэлектрические, диэлектрические и пьезоэлектрические константы, а также часть упругих констант кристаллов $LiH_3(SeO_3)_2$ [110] (см. также [91]). О дислокациях в кристаллах $LiH_3(SeO_3)_2$ см. [125].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [118].— *Прим. ред.*

чения изменялось лишь на 20% после нагревания в течение примерно 5 *мин*. Отсюда следует, что в кристаллах GASH процесс переключения определяется в первую очередь движением доменных стенок.

3. Переключение в $LiH_3(SeO_3)_2$ может проводиться ступенями путем приложения нескольких последовательных коротких импульсов напряжения. В этом случае на экране осциллографа наблюдаются слабые импульсы тока, слагающиеся в обычную кривую тока переключения, имеющую место при наложении одиночного длительного импульса напряжения. Это служит еще одним подтверждением того, что время зарождения доменов больше, чем время перемещения доменных стенок. Действительно, если бы это было не так, то растущие домены должны были бы исчезать в промежутках между импульсами напряжения, т. е. когда приложенное поле равно нулю.

На основании сравнения указанных свойств кристаллов $LiH_3(SeO_3)_2$ с особенностями переключения других сегнетоэлектриков Фатуццо предположил, что зависимость как времени, так и тока переключения от поля, по-видимому, оказывается аналогичной в случае любого сегнетоэлектрического кристалла. Согласно Фатуццо, при небольших напряженностях электрического поля время переключения определяется временем зарождения доменов; при этом в очень слабых полях справедлив экспоненциальный закон $t_s = t_\infty \exp(\alpha/E)$, а в средних полях время переключения выражается степенной функцией $t_s = \text{const} \cdot E^{-n}$. При больших напряженностях поля время переключения определяется временем перемещения доменных стенок и $1/t_s$ линейно зависит от приложенного поля E [1]).

Интересно отметить [20], что по своим диэлектрическим свойствам $LiH_3(SeO_3)_2$ во многих отношениях очень близок к $BaTiO_3$: он обладает большой спонтанной поляризацией, похожими характеристиками переключения и обнаруживает весьма заметную динамическую усталость, если подвергается многократному импульсному воздействию.

ТРИГИДРОСЕЛЕНИТ НАТРИЯ

О сегнетоэлектрических свойствах $NaH_3(SeO_3)_2$ сообщили Пепинский и Ведам [69]. Кристаллы этого соединения относятся к моноклинной системе и имеют точку Кюри (—79° С). Сегнетоэлектрическая активность наблюдалась ниже этой температуры

[1]) Недавно Футама и Пепинский [121] нашли, что кристаллы $LiH_3(SeO_3)_2$ обладают оптической активностью, изменяющей знак при переполяризации кристалла под действием электрического поля (см. также [108]).— *Прим. ред.*

вплоть до температур жидкого азота. Других сведений о его сегнетоэлектрических свойствах к моменту написания книги опубликовано не было[1]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Angell C. L., Sheppard N., Yamaguchi A., Shimanouchi T., Miyazawa T., Mizushima S., Trans. Farad. Soc., **53**, 589 (1957).
2. Bogle G. S., Gabriel J. R., Bottomley G. A., Trans. Farad. Soc., **53**, 1058 (1957).
3. Burns G., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **3**, 371 (1958); Ser. II, **5**, 159; 253 (1960).
4. Benzie R. J., Cooke A. H., Proc. Phys. Soc., **A63**, 213 (1950).
5. Bleany B., Penrose R. P., Proc. Phys. Soc., **60**, 395 (1948).
6. Bowers K. D., Owen J., Rep. Progr. Phys., **18**, 305 (1955).
7. Bacon G. E., Gardner W. E., Proc. Roy. Soc., **A246**, 78 (1958).
8. Burns G., Journ. Chem. Phys., **32**, 1585 (1960).
9. Benrath A., Thiemann W., Zs. anorg. Chem., **208**, 177 (1932).
10. Blinc R., Levstek I., Journ. Phys. Chem. Solids, **12**, 295 (1960).
11. Chapelle J., Chollot B., Compt. rend., **244**, 1185 (1957).
12. Chynoweth A. G., Phys. Rev., **102**, 1021 (1956).
13. Couture L., Jacquinot P., Tsujikawa I., Conference on low-temperature crystallography, Oxford, April 1956, Brit. Journ. Appl. Phys., **7**, 434 (1956).
14. Daniels J. M., Wesemeyer H., Canad. Journ. Phys., **36**, 144 (1958).
15. Drougard M. E., Landauer R., Young D. R., Phys. Rev., **98**, 1010 (1955).
16. Devonshire A., Theory of Ferroelectrics, Phil. Mag. Suppl., **3**, 85 (1954).
17. Ежкова З. И., Жданов Г. С., Уманский М. М., Кристаллография, **3**, 231 (1958).
18. Eisenstein J., Rev. Mod. Phys., **24**, 74 (1952).
19. Freymann M., Rolland M. T., Freymann R., Compt. rend., **232**, 2312 (1951).
20. Fatuzzo E., Helv. Phys. Acta, **32**, 302 (1959); **33**, 21, 429 (1960).
21. Geller S., Booth D. P., Zs. Krist., **111**, 117 (1959).
22. Geller S., Zs. Krist., **114**, 148 (1960).
23. Гарифьянов Н. С., ЖЭТФ, **35**, 612 (1958).
24. Guillien R., Compt. rend., **209**, 21 (1939); **213**, 991 (1941).
25. Guillien R., Cahiers phys., **11**, 17 (1942).
26. Granier J., Les Diélectriques, Paris, 1948.
27. Griffiths J. H. E., Powell J. A., Proc. Phys. Soc., **A65**, 289 (1952).
28. Guillien R., Compt. rend., **208**, 980 (1939).
29. Guillien R., Ann. de phys., **17**, 334 (1942).
30. Holden A. N., Matthias B. T., Merz W. J., Remeika J. P., Phys. Rev., **98**, 546 (1955).
31. Haussühl S., Zs. Krist., **111**, 321 (1959).
32. Holden A. N., Merz W. J., Remeika J. P., Matthias B. T., Phys. Rev., **101**, 962 (1956).

[1]) Об аномалии теплоемкости $NaH_3(SeO_3)_2$ см. [126]. Отметим, что, как было недавно сообщено [127], $CsH_3(SeO_3)_2$ испытывает фазовый переход при 145° К и ниже этой температуры является антисегнетоэлектриком.— *Прим. ред.*

33. Haussühl S., Trost F., Zs. Naturforsch., **14a**, 437 (1959).
34. Hoshino S., Mitsui T., Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **107**, 1255 (1957).
35. Haussühl S., Fortschr. Mineral., **36**, 75 (1958).
36. Hoshino S., Vedam K., Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **112**, 405 (1958).
37. Johnston H. J., Hu J. H., Horton W. S., Journ. Am. Chem. Soc., **75**, 3922 (1953).
38. Jona F., Shirane G., Phys. Rev., **117**, 139 (1960).
39. Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **103**, 1126 (1956).
40. Kraus D. L., Nutting G. C., Journ. Chem. Phys., **9**, 133 (1941).
41. Klug H. P., Alexander L., Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 2993 (1940); **64**, 1819 (1942).
42. Klug H. P., Journ. Am. Chem. Soc., **62**, 1492, 2992 (1940).
43. Klug H. P., Kieffer G. L., Journ. Am. Chem. Soc., **65**, 2071 (1943).
44. Kamiyoshi K., Journ. Chem. Phys., **26**, 218 (1957).
45. Lipson H., Beevers C. A., Proc. Roy. Soc., **A148**, 664 (1935).
46. Lipson H., Phil. Mag. (7), **19**, 887 (1935).
47. Lipson H., Nature, **135**, 912 (1935).
48. Lipson H., Proc. Roy. Soc., **A151**, 347 (1935).
49. Lafon J., Compt. rend., **247**, 2120 (1958).
50. Merz W. J., Remeika J. P., Holden A. N., Matthias B. T., Phys. Rev., **99**, 626 (1955).
51. Merz W. J., Phys. Rev., **103**, 565 (1956).
52. McCall D. W., Journ. Chem. Phys., **26**, 706 (1957).
53. Merz W. J., Phys. Rev., **91**, 513 (1953).
54. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., **103**, 262 (1956).
55. Mukherjee P. L., Ind. Journ. Phys., **18**, 148 (1944).
56. Nishioka A., Sekikawa K., Journ. Phys. Soc. Japan., **13**, 1237 (1958).
57. Nakamura T., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 1022 (1959).
58. Nitta I., Suenaga K., Bull. Chem. Soc. Japan, **13**, 36 (1938).
59. Okaya Y., Ahmed M. S., Pepinsky R., Vand V., Zs. Krist., **109**, 367 (1957).
60. Okaya Y., Vedam K., Pepinsky R., Acta Cryst., **11**, 307 (1958).
61. Pearson G. L., Feldmann W. L., Journ. Phys. Chem. Solids, **9**, 28 (1959).
62. Prutton M., Proc. Phys. Soc., **B70**, 702 (1957).
63. Prutton M., Proc. Phys. Soc., **B70**, 1064 (1957).
64. Pepinsky R., Jona F., Shirane G., Phys. Rev., **102**, 1181, (1956).
65. Pepinsky R., Jona F., Phys. Rev., **105**, 344 (1957).
66. Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y., Phys. Rev., **111**, 1508 (1958).
67. Pepinsky R., Vedam K., Phys. Rev., **117**, 1502 (1960).
68. Pepinsky R., Vedam K., Okaya Y., Hoshino S., Phys. Rev., **111**, 1467 (1958).
69. Pepinsky R., Vedam K., Phys. Rev., **114**, 1217 (1959).
70. Remeika J. P., Merz W. J., Phys. Rev., **102**, 295 (1956).
71. Shirane G., Pepinsky R., Phys. Rev,, **92**, 504 (1953).
72. Spence R. D., Muller J., Journ. Chem. Phys., **26**, 706 (1957)
73. Shomate C. H., Journ. Am. Chem. Soc., **67**, 1096 (1945).
74. Triebwasser S., IBM Journ. Res. Developm., **2**, 212 (1958).
75. Варфоломеева Л. А., Жданов Г. С., Уманский М. М., Кристаллография, **3**, 368 (1958).

76. Veres M., Compt. rend., 158, 39 (1914).
77. Vedam K., Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., 119, 1252 (1960).
78. Wood E., Acta Cryst., 9, 618 (1956).
79. Wieder H. H., Proc. IRE, 45, 1094 (1957).
80. Whitmer C. A., Weidner R. T., Phys. Rev., 84, 159 (1951).
81. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., 30, 1010 (1959).
82. Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, vol. 2, New York, 1951, ch. 8.
83. Zemann A., Zemann J., Acta Cryst., 10, 409 (1957).
84. Zemann J., Fortschr. Mineral., 35, 155 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

85. Александров К. С., Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Кристаллография, 5, 84 (1960).
86. Бажулин П. А., Мясникова Т. П., Раков А. В., Физика твердого тела, 5, 1783 (1963).
87. Гуревич В. М., Желудев И. С., Рез И. С., Кристаллография, 4, 718 (1959).
88. Желудев И. С., Лелеков В. С., Кристаллография, 7, 463 (1962).
89. Желудев И. С., Рез И. С., Сонин А. С., Гладкий В. В., Гуревич В. М., Мелешина В. А., Филимонов А. А., в сборнике «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 393.
90. Желудев И. С., Филимонов А. А., Юрин В. А., Романюк Н. А., Кристаллография, 6, 676 (1961).
91. Константинова В. П., Сильвестрова И. М., Шувалов Л. А., Юрин В. А., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1318 (1960).
92. Концик В. А., Струков Б. А., Неведомская И. К., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1231 (1960).
93. Копцик В. А., Струков Б. А., Склянкин А. А., Левина М. Е., Изв. АН СССР, серия физич., 24, 1228 (1960).
94. Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Габуда С. П., ЖЭТФ, 40, 1282 (1961).
95. Мясникова Т. П., Арефьев И. М., Оптика и спектроскопия, 16, 540 (1964).
96. Мясникова Т. П., Яценко А. Ф., Физика твердого тела, 4, 653 (1962).
97. Рез И. С., Варфоломеева Л. А., в сборнике «Рост кристаллов», вып. 2, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 126.
98. Стеханов А. И., Габричидзе З. А., Физика твердого тела, 5, 3105 (1963).
99. Струков Б. А., Кристаллография, 6, 635 (1961).
100. Струков Б. А., Гаврилова Н. Д., Копцик В. А., Кристаллография, 6, 780 (1961).
101. Струков Б. А., Данилычева М. Н., Физика твердого тела, 5, 1724 (1963).
102. Струков Б. А., Копцик В. А., Кристаллография, 7, 234 (1962).
103. Струков Б. А., Минаева К. А., Родичева Е. Н., Физика твердого тела, 6, 76 (1964).
104. Струков Б. А., Копцик В. А., Лигасова В. Д., Физика твердого тела, 4, 1334 (1962).
105. Струков Б. А., Тошев С. Д., Кристаллография, 9, 426 (1964).
106. Тошев С. Д., Кристаллография, 8, 114 (1963).
107. Удалова В. В., Пинскер З. Г., Кристаллография, 8, 538 (1963); 9, 600 (1964).

108. Шувалов Л. А., Иванов Н. Р., Кристаллография, **9**, 363 (1964).
109. Юрин В. А., Баберкин А. С., Желудев И. С., Кристаллография, **7**, 147 (1962).
110. Berlincourt D., Cook W. R., Rander M. E., Acta Cryst., **16**, 163 (1963).
111. Blinc R., Schara M., Poberaj S., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 559 (1963).
112. Brown I. D., Acta Cryst., **17**, 654 (1964).
113. Brunetiére F., Compt. rend., **255**, 3394 (1962).
114. Buhrer C. F., Ho L., Appl. Optics, **3**, 314 (1964).
115. Burns G., Phys. Rev., **123**, 64 (1961).
116. Burns G., Phys. Rev., **123**, 1634 (1961).
117. Cuthbert J. D., Petch H. E., Canad. Journ. Phys., **41**, 1629 (1963).
118. Fatuzzo E., Journ. Appl. Phys., **32**, 1571 (1961).
119. Fletcher R. O. W., Steeple H., Acta Cryst., **14**, 891 (1961).
120. Fletcher R. O. W., Steeple H., Acta Cryst., **17**, 290 (1964).
121. Futama H., Pepinsky R., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 725 (1962).
122. Gilliland J. W., Yockey H. P., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 367 (1962).
123. Hende J. H., van den, Boutin H. P., Acta Cryst., **17**, 660 (1964).
124. Hende J. H., van den, Boutin H. P., Acta Cryst., **16**, Suppl. 184 (1963).
125. Iwasaki H., Japan Journ. Appl. Phys., **3**, 59 (1964).
126. Makita Y., Journ. Phys. Soc. Japan., **19**, 576 (1964).
127. Makita Y., Pepinsky R., Bull. Am. Phys. Soc., **7**, 177 (1962).
128. Martin-Brunetiere F., Couture L., Compt. rend., **256**, 5327 (1963).
129. Miller S. R., Blinc R., Brenman M., Waugh J. S., Phys. Rev., **126**, 528 (1962).
130. Montagner S., Le, Rousselot M. M., Journ. phys. rad., **21**, 756 (1960).
131. Nakamura T., Ohi K., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1348 (1960).
132. Nakamura T., Ohi K., Kubota H., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 906 (1961).
133. Niizeki N., Koizumi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 132 (1964).
134. Savage A., Miller R. C., Appl. Optics., **1**, 661 (1962).
135. Schmidt V. H., Journ. Chem. Phys., **38**, 2783 (1963).
136. Smith A. W., Appl. Optics, **3**, 147 (1964).
137. Tatsuzaki I., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 582, 1312 (1962).

Глава IX

РАЗНЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

Настоящая глава посвящена описанию свойств тех сегнетоэлектрических соединений, которых мы еще не касались в предыдущих главах. Сегнетоэлектрические тартраты, которые будут рассмотрены здесь, близки к сегнетовой соли только химически и структурно, но не изоморфны ей. Существует также химическое сходство между такими производными монокарбоновых кислот [47], какими являются, например, новые сегнетоэлектрические соединения: глицинсеребронитрат, аммониймонохлорацетат и дикальцийстронцийпропионат. Среди этих и почти всех других типов химических соединений, с которыми мы встретимся в данной главе, в будущем, вероятно, будет открыто еще много новых сегнетоэлектриков.

С кристаллохимической точки зрения наибольший интерес представляет рассмотрение свойств тиомочевины — молекулярного кристалла, сегнетоэлектрический эффект которого с наибольшим основанием можно представить с помощью классической модели трехмерной решетки жестких макродиполей с ограниченными углами вращения. Со структурной точки зрения наибольший интерес (из числа сегнетоэлектриков, рассматриваемых в настоящей главе) представляет нитрит натрия, который обладает очень простой кристаллической структурой, что позволяет предложить достаточно обоснованный атомный механизм сегнетоэлектрического эффекта в кристаллах этого соединения[1]).

[1]) Уже после выхода в свет данной книги Мерц и др. [101, 86] обнаружили сегнетоэлектрические свойства у кристаллов SbSI ($T_c = 22°$ C, $\varepsilon_{макс} \approx \approx 50\,000$, $P_s = 25$ *мкк/см*^{2} при 0° C). Кристаллы одновременно обладают фотопроводимостью и обнаруживают под действием электрического поля значительный сдвиг края поглощения в сторону коротких длин волн [113, 106]. При изучении их упругих и пьезоэлектрических свойств [95] найдено, что они обладают очень большим пьезоэффектом (при 0° C коэффициент $d_{33} \approx 3 \cdot 10^{-5}$ *эл. стат. ед.*). Выращивание монокристаллов SbSI описано Мори и Тамура [116а].

Недавно по методу Бриджмена выращены новые сегнетоэлектрические кристаллы семейства SbSI с замещением (частичным или полным) Sb на Bi или As, S на Se или O и I на Br или Cl. При замещении (частичном) S на O температура Кюри повышается (вплоть до 65° C), при остальных замещениях снижается [120а]. — *Прим. ред.*

§ 2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ТАРТРАТЫ

ЛИТИЙАММОНИЙТАРТРАТ МОНОГИДРАТ

При поиске новых сегнетоэлектриков среди семейства тартратов (к которому, как известно, принадлежит сегнетова соль) Маттиас и Халм [37] и независимо Мерц [38] обнаружили, что при низких температурах кристаллы $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (сокращенное обозначение LAT) обладают сегнетоэлектрическими свойствами. На возможность существования сегнетоэлектрического эффекта в кристаллах LAT еще ранее указал Мэзон [39], основываясь на результатах пьезоэлектрических измерений Шольца [51]. Маттиас и Халм [37] сообщили, что температура Кюри кристаллов LAT равна 98,5° К, тогда как, по данным Мерца [38], $T_c = 106°$ К. Впоследствии Иона и Пепинский [30] подтвердили первое значение, найдя, что точка Кюри лежит при 98° К. Симметрия фазы, существующей при комнатных температурах, оказывается ромбической, как и у неполярной фазы сегнетовой соли, однако неполярные фазы этих кристаллов неизоморфны. В табл. 9.1

Таблица 9.1

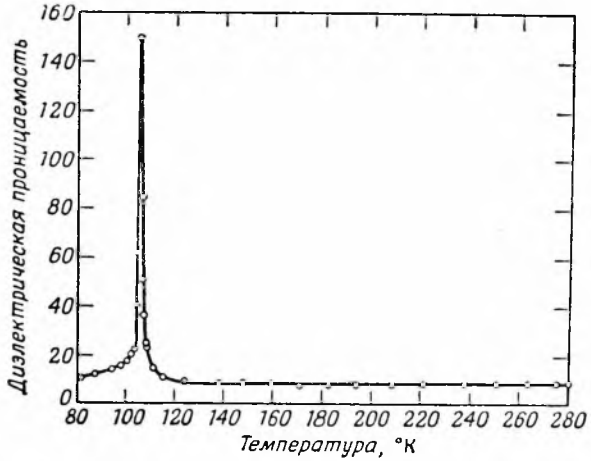
Сравнительные характеристики кристаллов литийаммонийтартрата моногидрата (LAT), литийрубидийтартрата моногидрата (LRT) и сегнетовой соли (RS)

Кристалл	Параметры ячейки, А			Пространственная группа	Свойства
	a	b	c		
LAT	7,86	14,60	6,47	$P2_12_12$ ($Z=4$)	Сегнетоэлектрическая активность ниже 98° К; ось b полярная
LRT	7,87	14,68	6,35	$P2_12_12$ ($Z=4$)	Сегнетоэлектрический эффект не обнаружен
RS	11,93	14,30	6,17	$P2_12_12$ ($Z=4$)	Сегнетоэлектрический эффект обнаруживается между —18 и + 24° С; ось a полярная

приведены кристаллографические и диэлектрические характеристики кристаллов LAT, сегнетовой соли и $LiRbC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (сокращенно LRT). Кристаллы последнего соединения не обнаруживают сегнетоэлектрической активности вплоть до температур жидкого гелия. Полярная фаза LAT, по всей видимости, обладает моноклинной симметрией, поскольку из нейтронографических данных Пепинского и Рока, приведенных в работе [52], следует, что винтовая ось второго порядка вдоль направления a,

а также ось второго порядка вдоль c исчезают ниже температуры Кюри. Диэлектрические измерения подтверждают, что полярная ось сегнетоэлектрической фазы параллельна ромбической оси b.

При комнатной температуре диэлектрические проницаемости ε_a, ε_b и ε_c оказываются приблизительно одинаковыми ($\sim$8), но



Ф и г. 9.1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_b кристаллов литийаммонийтартрата моногидрата (по Мерцу [38]).

их температурные зависимости различаются весьма сильно. Зависимость ε_b от температуры [38] изображена на фиг. 9.1; ε_a обнаруживает в точке Кюри меньшую аномалию: при понижении температуры ε_a медленно возрастает до значения, примерно равного 12 в точке перехода, и затем очень резко падает [30]; что же касается величины ε_c, то она практически от температуры не зависит. Легко видеть (см. фиг. 9.1), что при описании поведения ε_b едва ли возможно говорить о законе Кюри — Вейсса. При попытке аппроксимировать эту зависимость выражением вида

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{C}{T - T_0} \qquad (9.1)$$

были получены следующие значения: $\varepsilon_0 = 8{,}7$, $C = 37$ *град*, $T_0 = 93{,}8°$ К; однако выражение (9.1) согласуется с экспериментальными данными лишь в интервале температур, отличающихся не более чем на 15° от точки Кюри [30].

Были предприняты попытки дейтерировать LAT путем перекристаллизации этого соединения в высококонцентрированной

D_2O. Поскольку при этом лишь 8 водородов (из 10 содержащихся в молекуле LAT) могут быть замещены на дейтерий, на основании определения плотности кристаллов, выращенных из раствора в тяжелой воде, им может быть приписана формула $LiND_4C_4H_4(D_{1,25}H_{0,75})O_6 \cdot (D_{1,25}H_{0,75})O$. Температура Кюри этих кристаллов составляет 95° К, т. е. лежит на 3° ниже точки Кюри недейтерированных кристаллов LAT [30].

Спонтанная поляризация LAT при 78° К равна $0{,}22 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} [37], что почти равно максимальному значению P_s сегнетовой соли. Измерения теплоемкости LAT при переходе через точку Кюри показывают, что аномалия при критической температуре очень мала [1]). Согласно дилатометрическим измерениям, в точке Кюри при понижении температуры объем кристалла возрастает [30].

Рентгеноструктурный анализ LAT при комнатной температуре провели Вернон и Пепинский [63]. В этой работе не было получено такого уточнения структуры, которое позволило бы судить о механизме возникновения сегнетоэлектрического эффекта. Вместе с тем координаты всех атомов (за исключением лития и водородов) были определены достаточно точно, чтобы можно было провести сравнение структуры LAT со структурой неизоморфного кристалла — сегнетовой соли. При этом оказалось, что пространственное расположение тартратных групп в кристаллах сегнетовой соли и LAT практически одинаково. Длины связей C — O и C — C также очень близки в обоих соединениях. Наиболее существенное отличие состоит в том, что сегнетова соль имеет четыре молекулы кристаллизационной воды, в то время как LAT — только одну, что приводит в последнем случае к сокращению расстояния между соседними тартратными группами вдоль оси *a* (см. табл. 9.1), в то же время значения параметров *b* и *c* очень близки в обоих кристаллах.

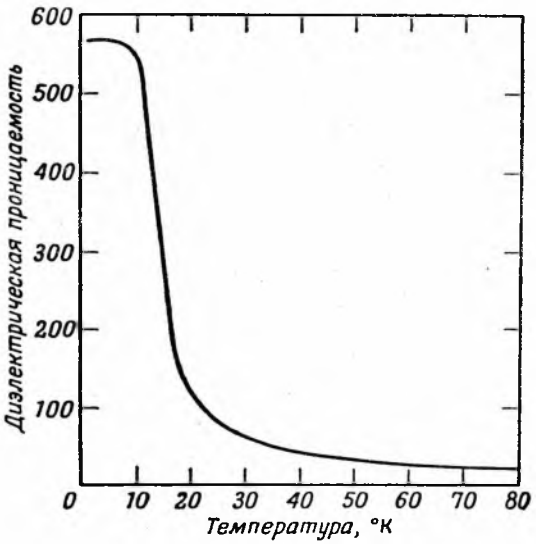
Более подробное описание структуры кристаллов LAT приводится в обзорной статье Ширане и др. [52]. Хотя положения атомов водорода и неизвестны, рентгеновские данные все же указывают на существование цепочек водородных связей между двумя кристаллографически неэквивалентными ионами NH_4, которая образуется с помощью атомов кислорода, расположенных приблизительно вдоль оси *b*. Эти цепочки, по-видимому, ответственны за общую поляризацию в направлении оси *b*, а также, вероятно, и за очень малую дополнительную поляризацию в направлении оси *a* (в соответствии с небольшой аномалией ε_a в точке Кюри) [63].

---

[1]) H. Danner, R. Pepinsky, неопубликованная работа, 1953 г.

ЛИТИЙТАЛЛИЙТАРТРАТ МОНОГИДРАТ

Кристаллы $LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$ (сокращенно LTT), согласно литературным данным, изоморфны кристаллам LAT, как и LiRb-тартрат. Однако в противоположность этому последнему соединению LiTl-тартрат, как показали Маттиас и Халм [37], обладает сегнетоэлектрической активностью. Среди всех известных в настоящее время сегнетоэлектриков LTT имеет наиболее низкую температуру Кюри (10° K). При этом самым удивительным является



Ф и г. 9.2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_a кристаллов литий-таллийтартрата моногидрата (по Маттиасу и Халму [37]).

не столько такое необычайно резкое снижение температуры Кюри при замещении NH_4 почти изостерическим ионом Tl, сколько то обстоятельство, что в кристаллах LTT сегнетоэлектрическая ось параллельна ромбической оси a, тогда как в кристаллах LAT она параллельна оси b. Такое поведение в известной мере аналогично эффектам, наблюдающимся у сегнетовой соли и аммонийзамещенной сегнетовой соли (см. гл. VII, § 7), а также у сульфата аммония и фторбериллата аммония (см. гл. VIII, § 5), хотя в первом случае поляризация имеет иной характер, а во втором кристаллы в полярных фазах оказываются не вполне изоморфными друг другу.

Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_a кристаллов LTT приведена на фиг. 9.2. Максимум в точке Кюри оказывается очень размытым; в сегнетоэлектрической фазе ε_a, по-видимому, стремится к постоянному значению при приближе-

нии температуры к абсолютному нулю. Эта особенность, по-видимому, характерна для фазовых переходов, происходящих при очень низких температурах (другим примером является $KTaO_3$ — соединение типа перовскита, рассмотренное нами в гл. V, § 2). Диэлектрическая проницаемость ε_a кристаллов LTT (в противоположность LAT) строго следует закону Кюри — Вейсса. При 1,3° К величина спонтанной поляризации равна $0{,}14 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле на частоте 60 *гц* составляет всего 120 *в/см* [37]. О симметрии низкотемпературной фазы пока ничего неизвестно. Изучение свойств системы твердых растворов LTT и LAT, по всей вероятности, даст много интересного.

§ 3. ДИГЛИЦИННИТРАТ

Согласно Пенинскому и др. [47], точка Кюри диглициннитрата $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot HNO_3$ лежит при —67° С. Достаточно совершенные кристаллы этого соединения могут быть получены выращиванием из водного раствора компонент, взятых в стехиометрическом отношении. В работе [47] приводятся также и кристаллографические данные диглициннитрата; кристаллы обладают моноклинной симметрией со следующими параметрами ячейки:

$$a = 9{,}50\ \text{Å}, \quad b = 5{,}11\ \text{Å}, \quad c = 9{,}35\ \text{Å}, \quad \beta = 98{,}8°;$$

пространственная группа $P2_1/a$; плотность равна 1,581 *г/см*^{3}; в ячейке содержатся две формульные единицы. Ниже точки Кюри винтовая ось второго порядка исчезает и пространственной группой становится Pa [1]). Спонтанная поляризация направлена вдоль [101].

В соответствии с этим в точке Кюри обнаруживает аномалию только диэлектрическая проницаемость в направлении [101], тогда как диэлектрические проницаемости в направлениях [010] и [$10\bar{1}$] практически от температуры не зависят. Температурная зависимость спонтанной поляризации имеет вид, характерный для фазовых переходов второго рода. При —77° С спонтанная поляризация равна $0{,}60 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а при —190° С составляет $1{,}5 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Соответственно возрастает при понижении температуры и величина коэрцитивного поля (на частоте 60 *гц*): она равна 400 *в/см* при —77° С и 1500 *в/см* при —120° С. Кривая зависимости теплоемкости от температуры имеет плоский максимум, простирающийся от —65 до —80° С и весьма похожий на аномалию теплоемкости триглицинсульфата и триглицинфторбериллата. Теплота перехода оказалась равной 0,15 *ккал/моль*, а изменение энтропии 0,74 *кал/моль·град*.

[1]) О структуре диглициннитрата см. [110].— *Прим. ред.*

§ 4. ГЛИЦИНСЕРЕБРОНИТРАТ

Об обнаружении сегнетоэлектрической активности у кристаллов $NH_2CH_2COOH \cdot AgNO_3$ впервые сообщили Пепинский и др. [48]. Точка Кюри этих кристаллов лежит при —55° С. Фаза, существующая при комнатной температуре, имеет моноклинную симметрию (пространственная группа $P2_1/a$) и характеризуется следующими параметрами элементарной ячейки:

$$a = 5{,}53\ \text{Å}, \quad b = 19{,}58\ \text{Å}, \quad c = 5{,}51\ \text{Å}, \quad \beta = 100°.$$

Плотность кристаллов равна 2,83 *г/см*³, в ячейке содержатся четыре молекулы. Кристаллы (которые могут быть выращены в темноте из водных растворов компонент, взятых в стехиометрическом

Таблица 9.2

Кристаллы сегнетоэлектрических замещенных ацетатов

T_c—точка Кюри; [*hkl*]—направление спонтанной поляризации в соответствии с выбором осей, указанным в тексте; P_s—значение спонтанной поляризации при указанной температуре. Все кристаллы принадлежат к моноклинной системе, за исключением последнего, относящегося к тетрагональной.

Соединение	T_c, °С	[*hkl*]	P_s, 10^{-6} *к/см*²	Литература
Триглицинсульфат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49	[010]	2,8 при 20° С	См. гл. II
Триглицинселенат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$	22	[010]	3,2 при 0° С	См. гл. II
Триглицинфторбериллат $(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	70	[010]	3,2 при 20° С	См. гл. II
Диглициннитрат $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot HNO_3$	—67	[101]	1,5 при —190° С	[47]
Глицинсеребронитрат $NH_2CH_2COOH \cdot AgNO_3$	—55	[010]	0,55 при —195° С	[48]
$NH_2CH_2COOH \cdot (Ag_{0,82}, Tl_{0,18})NO_3$	—38	[010]	0,17 при —48° С	[47]
$NH_2CH_2COOH \cdot (Ag_{0,82}, Li_{0,18})NO_3$	—38	[010]	0,20 при —48° С	[47]
Диглицинмарганецхлорид дигидрат $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$	—	[010]	1,3 при 25° С	[49]
Аммониймонохлорацетат $ClCH_2COONH_4$	—150	[10$\bar{1}$]	0,12 при —170° С	[49, 50]
Дикальцийстронцийпропионат $Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$	8,5	[001]	0,3 при —45° С	[40]

отношении) обладают совершенной спайностью в плоскости, перпендикулярной оси a, и хорошей спайностью в плоскости, перпендикулярной оси c. Сегнетоэлектрическое направление совпадает с осью b, и соответственно диэлектрическая проницаемость ε_b имеет аномалию в точке Кюри. Характер возникновения спонтанной поляризации свидетельствует о том, что переход в точке Кюри является фазовым переходом второго рода; $P_s = 0{,}55 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} при —195° С, а коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) равно 740 *в/см*. Результаты дифференциального термического анализа указывают, что аномалия теплоемкости в точке Кюри, по-видимому, очень мала [1]).

При частичном замещении Ag на Tl или Li кристаллы остаются сегнетоэлектриками; температура Кюри таких смешанных кристаллов оказывается выше, чем у кристаллов чистого глицинсеребронитрата [47, 49].

Некоторые данные для двух таких смешанных соединений приведены в табл. 9.2 (вместе с данными для других родственных сегнетоэлектриков).

§ 5. ДИГЛИЦИНМАРГАНЕЦХЛОРИД ДИГИДРАТ

Сегнетоэлектрические свойства $(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$ были обнаружены Пепинским с сотрудниками [49] в интервале температур от —195 до +55° С. Эта последняя температура соответствует не точке Кюри, а началу процесса дегидратации, который приводит к необратимому разложению соединения. Кристаллы обладают моноклинной симметрией и относятся к пространственной группе $P2_1$. Параметры элементарной ячейки оказались следующими:

$$a = 9{,}96\ \text{Å}, \quad b = 8{,}53\ \text{Å}, \quad c = 6{,}86\ \text{Å}, \quad \beta = 107°.$$

Плотность кристаллов равна 1,875 *г/см*^{3}; на ячейку приходятся две формульные единицы. Направление вектора спонтанной поляризации параллельно моноклинной оси b. Диэлектрические проницаемости $\varepsilon_a = 6{,}6$, $\varepsilon_b = 8{,}1$, $\varepsilon_c = 7{,}4$ практически от температуры не зависят; это же относится и к величине спонтанной поляризации $P_s = 1{,}3 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) увеличивается от 6 *кв/см* при комнатной температуре до примерно 20 *кв/см* при —100° С. Получить изоморфные соединения путем замещения хлора бромом и марганца каким-либо подходящим металлом оказалось невозможным [49].

---

[1]) Недавно Митани [116] подробно исследовал диэлектрические свойства и изменение параметров ячейки кристаллов глицинсеребронитрата вблизи точки Кюри.— *Прим. ред.*

§ 6. АММОНИЙМОНОХЛОРАЦЕТАТ

Как сообщили Пепинский и др. [50], соединение $ClCH_2COONH_4$ при комнатной температуре кристаллизуется в двух кристаллографически различных модификациях. Одна из этих модификаций имеет ромбическую симметрию и не обнаруживает сегнетоэлектрической активности. Другая же принадлежит к моноклинной системе и относится к пространственной группе $C2/c$. Эта модификация имеет следующие параметры элементарной ячейки:

$$a = 8{,}42\ Å, \quad b = 11{,}63\ Å, \quad c = 9{,}82\ Å, \quad \beta = 110°.$$

Плотность кристаллов равна 1,558 *г/см*^{3}; в элементарной ячейке содержится восемь формульных единиц. Кристаллы этой моноклинной модификации претерпевают сегнетоэлектрический фазовый переход при —150° С. Пространственной группой полярной фазы, по-видимому, является Cc [49]. Спонтанная поляризация направлена вдоль $[10\bar{1}]$; при —170° С ее величина составляет $0{,}12 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) равно 10 *кв/см*.

§ 7. ДИКАЛЬЦИЙСТРОНЦИЙПРОПИОНАТ

Как сообщили впервые Маттиас и Ремейка [40], кристаллы $Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$ обладают сегнетоэлектрическими свойствами и имеют точку Кюри при 8,5° С[1]). Кристаллы этого соединения могут быть получены медленным испарением раствора двух окислов металлов в пропионовой кислоте. Фаза, существующая при комнатной температуре, имеет тетрагональную симметрию (пространственная группа $P4_12_12$ или $P4_32_12$) и характеризуется следующими параметрами элементарной ячейки [46]:

$$a = 12{,}48\ Å, \quad c = 17{,}28\ Å.$$

Плотность кристаллов $\varrho = 1{,}48$ *г/см*^{3}; на ячейку приходятся четыре формульные единицы. Сегнетоэлектрическая активность наблюдается вдоль направления тетрагональной оси c, однако данные о структуре полярной фазы пока отсутствуют. Результаты измерений диэлектрической проницаемости не публиковались, однако характер возникновения спонтанной поляризации в точке Кюри (см. [40]) указывает на то, что сегнетоэлектрический переход, по-видимому, является переходом второго рода. При —45° С спонтанная поляризация составляет $0{,}3 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) равно 13 *кв/см* [2]).

[1]) Недавно найден, кроме того, фазовый переход при 104° К [120].— *Прим. ред.*

[2]) Об аномалии двулучепреломления кристаллов дикальцийстронцийпропионата см. [115].— *Прим. ред.*

Ориоли и Пьерони [46] провели рентгеноструктурный анализ фазы, существующей при комнатных температурах. Оказалось, что структура дикальцийстронцийпропионата очень близка к структуре изоморфного соединения дикальцийсвинецпропионата $Ca_2Pb(CH_3CH_2COO)_6$ [22]. Атомы стронция (или свинца), по-видимому, образуют слегка искаженную алмазную решетку; атомы Ca располагаются вокруг Sr (или Pb) почти тетраэдрически, хотя каждый атом Ca и не находится точно посередине между двумя атомами металла.

Несмотря на большое структурное сходство стронциевой и свинцовой солей, последняя не обнаруживает сегнетоэлектрической активности [40][1]). Интересно также отметить, что бариевая соль этой же группы соединений $Ca_2Ba(CH_3CH_2COO)_6$, которая при комнатных температурах имеет кубическую решетку (a = = 18,20 Å) [42], при —6° С испытывает фазовый переход, но в низкотемпературной фазе не обнаруживает сегнетоэлектрической активности[2]). Секи и др. [53, 54] подробно исследовали аномалию теплоемкости и удельного объема кристаллов бариевой соли. Смешанные кубические кристаллы $Ca_2(BaPb)(CH_3CH_2COO)_6$ могут быть выращены при содержании свинцовой соли вплоть до 14,5 мол.%. При содержании свыше 44,4 мол.% свинцовой соли вырастают кристаллы тетрагональной модификации. При промежуточных концентрациях твердые растворы вообще не образуются [53]. Диэлектрические свойства этих смешанных кристаллов к настоящему времени еще не изучались.

§ 8. ТЕТРАМЕТИЛАММОНИЙТРИХЛОРМЕРКУРАТ

Фатуццо и Нитше [23] недавно сообщили о сегнетоэлектрической активности $[N(CH_3)_4]\cdot HgCl_3$. Сегнетоэлектрический эффект в кристаллах $[N(CH_3)_4]\cdot HgCl_3$ был обнаружен между +200 и —80° С. При температурах выше 200° С это соединение разлагается, поэтому точка Кюри не может быть установлена; ниже —80° С коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) становится настолько большим, что наблюдение петель гистерезиса делается невозможным. Как указывают авторы, это соединение обладает ромбической симметрией (a = 8,68 Å, b = 15,75 Å, c = 7,69 Å), однако еще не выяснено, какая из кристаллографических осей является полярной. При комнатной температуре диэлектрическая проницаемость вдоль полярного направления равна 25; спонтанная поляризация составляет $1{,}0\cdot10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле (на

[1]) См. также [120].— *Прим. ред.*

[2]) J. P. Remeika, частное сообщение, 1960 г.

частоте 60 *гц*) равно 3 *кв/см*. Кристаллы, в которых Cl замещен на Ba, также оказываются сегнетоэлектриками[1]).

§ 9. ФЕРРОЦИАНИД КАЛИЯ И ИЗОМОРФНЫЕ ЕМУ КРИСТАЛЛЫ

Чрезвычайно своеобразные оптические и диэлектрические свойства обнаруживают кристаллы $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ [64, 69]. При комнатной температуре вырастают кристаллы, принадлежащие к одной из двух основных модификаций — тетрагональной или моноклинной. Моноклинная модификация — псевдотетрагональная, причем моноклинная ось b является псевдотетрагональной осью. По этой причине могут образовываться сложные пластинчатые двойники, состоящие не только из двух или большего числа моноклинных компонент, но и из моноклинных и тетрагональных компонент, в результате чего возникают самые разнообразные оптические аномалии [62]. Обе модификации, моноклинная и тетрагональная, обнаруживают совершенную спайность соответственно по плоскостям (010) и (001).

Кристаллы моноклинной модификации относятся к пространственной группе $C2/c$, и их элементарная ячейка имеет следующие параметры [62, 64][2]):

$$a = 9{,}38\,\text{Å}, \quad b = 16{,}84\,\text{Å}, \quad c = 9{,}40\,\text{Å}, \quad \beta = 90° \pm 3'.$$

В точке Кюри (—24,5° C) в структуре кристалла исчезает центр симметрии, и в сегнетоэлектрической фазе кристалл относится к пространственной группе Cc (ср. аммониймонохлорацетат; § 6)[3]). Диэлектрическая проницаемость вдоль направления $[10\bar{1}]$ в точке Кюри обнаруживает заметную аномалию, в то время как диэлектрические проницаемости вдоль [101] и [010] имеют лишь слабые аномалии[4]). Спонтанная поляризация направлена вдоль $[10\bar{1}]$ и при —40° C приблизительно равна $1{,}4 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Коэрцитивное поле резко возрастает с понижением температуры, так что насыщенные петли гистерезиса могут быть получены лишь до температур на 20° ниже точки Кюри.

Тетрагональная модификация (пространственная группа $I4_1/a$), характеризующаяся параметрами ячейки [62]:

$$a = 9{,}41\,\text{Å}, \quad c = 33{,}67\,\text{Å},$$

---

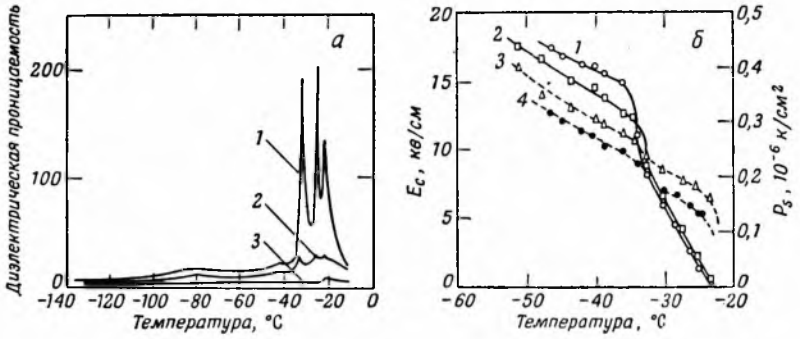
[1]) Сегнетоэлектрические свойства обнаружены также у кристаллов тетраметиламмонийтриодмеркурата и тетраметилфосфонийтрибромомеркурата [102].— *Прим. ред.*

[2]) См. также [87].— *Прим. ред.*

[3]) Структура кристаллов ферроцианида калия недавно изучена рентгеновским методом и методом ЯМР [114]. (См. также более ранние работы [83, 85, 94].)— *Прим. ред.*

[4]) Об аномалии теплоемкости этих кристаллов см. [117].— *Прим. ред.*

при комнатных температурах, по-видимому, является только метастабильной. При охлаждении ниже —55° С она необратимо переходит в моноклинную сегнетоэлектрическую фазу с точкой Кюри при —24,5° С.



Ф и г. 9.3. Диэлектрические свойства кристаллов ферроцианида калия (по Ваку и др. [64]).

а — температурная зависимость диэлектрической проницаемости в направлениях [101] (кривая *1*), [10$\bar{1}$] (кривая *2*) и [010] (кривая *3*).

б — температурная зависимость спонтанной поляризации P_S (кривые *1*, *2*) и коэрцитивного поля E_C (кривые *3*, *4*), измеренных вдоль направлений [101] и [10$\bar{1}$].

Сдвойникованные кристаллы обеих модификаций обладают очень сложными диэлектрическими характеристиками. Примером зависимостей, наблюдаемых в таких кристаллах, могут служить результаты ранней работы Ваку и др. [64], воспроизведенные на фиг. 9.3. Заметные диэлектрические аномалии имеются в направлениях [101] и [10$\bar{1}$], слабые аномалии — в направлении [010]. Диэлектрическая проницаемость в направлении [010] обнаруживает очень слабый пик вблизи —22° С, тогда как диэлектрические проницаемости в направлениях [101] и [10$\bar{1}$] имеют заметные максимумы при —22, —26, —33, —43° С и широкие максимумы при —80° С. Для полей, приложенных вдоль [101] и [10$\bar{1}$], сегнетоэлектрические петли гистерезиса наблюдаются ниже —22° С. Величина спонтанной поляризации у этих сдвойникованных кристаллов обычно меньше, чем у монокристаллов моноклинной фазы (см. выше). Спонтанная поляризация часто претерпевает резкое изменение вблизи —33° С, что соответствует третьему пику диэлектрической проницаемости в направлении [101] (см. фиг. 9.3). Все эти аномалии в сдвойникованных кристаллах, по-видимому, объясняются тем, что в различных двойниковых компонентах возникают разные внутренние напряжения, которые

в свою очередь влияют на стабильность фаз и температуру перехода. Действительно, получен ряд экспериментальных доказательств того, что стабильность каждой фазы и температуры переходов кристаллов ферроцианида калия очень чувствительны к механическим напряжениям [62].

Недавно Ваку и др. [69, 70] обнаружили сегнетоэлектрические свойства у ряда кристаллов, изоморфных $K_4Fe(CN_6)\cdot 3H_2O$, в которых Fe замещен на Ru, Os или Mn. Изотопический эффект (при замещении H на D) состоит в небольшом смещении точки Кюри в сторону более высоких температур. В табл. 9.3 приведены данные для этой группы соединений, полученные к настоящему времени[1]).

Таблица 9.3

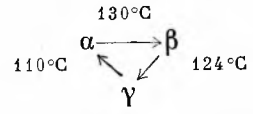
Температура Кюри и спонтанная поляризация сегнетоэлектриков группы ферроцианида калия с общей формулой $K_4M(CN)_6\cdot 3R_2O$

По данным Ваку и др. [62, 64, 69, 70].

M	T_C, °C		P_S, 10^{-6} к/см²	
	R=H	R=D	R=H	R=D
Fe	—24,5	—18,0	1,4 при —40° C	1,5 при —40° C
Ru	—14,5	—7,3	1,4 при —65° C	1,5 при —35° C
Os	—2,4	+1,8	3,5 при —45° C	1,3 при —20° C
Mn	—40,0	—	—	—

§ 10. НИТРАТ КАЛИЯ

О существовании полиморфных превращений в кристаллах KNO_3 известно уже довольно давно благодаря целому ряду дилатометрических, калориметрических и рентгеноструктурных исследований [2, 11, 24, 32, 33, 41]. Переходы между тремя фазами можно представить следующей диаграммой:



При комнатных температурах стабильна α-фаза, обладающая ромбической симметрией. Пространственная группа этой фазы—

[1]) Свойства смешанных кристаллов с частичным замещением K на NH_4, Rb или Tl изучены в [133].— *Прим. ред.*

$Pmnb$, а параметры элементарной ячейки при 26° С имеют следующие значения [67]:

$$a = 6{,}431\ \text{Å}, \quad b = 9{,}164\ \text{Å}, \quad c = 5{,}414\ \text{Å}.$$

На ячейку приходятся четыре формульные единицы. При нагревании вблизи 130° С происходит фазовое превращение и α-фаза переходит в β-фазу, обладающую ромбоэдрической симметрией (пространственная группа $R\bar{3}c$). При охлаждении β-фаза переходит сначала вблизи 124° С в новую фазу (γ-фазу) и лишь затем около 110° С в α-фазу. Имеются указания, что появление γ-фазы в известной мере зависит от скорости охлаждения, однако литературные данные по этому поводу противоречивы [11, 41][1]). Имеются данные, показывающие, что γ-фаза может возникнуть из α-модификации при гидростатическом сжатии [3, 4][2]). Симметрия γ-фазы также ромбоэдрическая, но эта фаза полярна (пространственная группа $R3m$); параметры элементарной ячейки γ-фазы при 120° С [4]:

$$a = 4{,}365\ \text{Å}, \quad \alpha = 76°56'.$$

Как сообщили недавно Савада и др. [55], γ-фаза обнаруживает сегнетоэлектрическую активность. Диэлектрические измерения проводились лишь на образцах, полученных кристаллизацией расплава KNO_3 (точка плавления 334° С), помещенного между двумя металлическими электродами. Поскольку ориентация этих образцов по отношению к кристаллографическим направлениям известна не была, возможно, что приведенные в работе [55] численные результаты будут в дальнейшем пересмотрены[3]). В β-фазе диэлектрическая проницаемость подчиняется закону Кюри — Вейсса

$$\varepsilon \approx \frac{4300°\ \text{K}}{T - 293°\ \text{K}}.$$

При 121° С спонтанная поляризация составляет $6{,}3 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле (на частоте 50 *гц*) равно 4,5 *кв/см*.

---

[1]) Недавно было показано, что сегнетоэлектрическая γ-фаза при определенных условиях может существовать в метастабильном состоянии и при комнатной температуре [121]. В сторону комнатных температур смещается граница сегнетоэлектрической фазы и у смешанных кристаллов $NH_{4x}K_{1-x}NO_3$ [137].— *Прим. ред.*

[2]) Полиморфизм KNO_3 при высоких давлениях изучался недавно в [99, 100].— *Прим. ред.*

[3]) Позднее Савада и др. подробно исследовали диэлектрические свойства сегнетоэлектрической фазы [127]. Недавно в работах [98, 81] изучены спектры поглощения и люминесценция кристаллов KNO_3, облученных γ-лучами, а в работе [92]— аномалии электропроводности кристаллов KNO_3 в области фазовых переходов.— *Прим. ред.*

В литературе отсутствуют какие-либо данные относительно структуры γ-фазы. Известно [19], что α-фаза, являющаяся псевдогексагональной, обладает структурой арагонита и может быть приближенно описана как гексагональная плотнейшая упаковка слоев K^+, разделенных двойными слоями NO_3^-. Фаза β обладает структурой кальцита (это, однако, оспаривается Бартом [4]). Структура этой фазы приближенно описывается кубической плотнейшей упаковкой с двойным слоем ионов нитрата, объединяющихся в один слой[1]). Как известно, плоский ион NO_3^- геометрически похож на плоский ион CO_3^{2-}. В связи с этим интересно напомнить, что минерал $CaCO_3$ встречается не только в двух вышеупомянутых модификациях — арагонит и кальцит,— но изредка и в гексагональной модификации, известной под названием ватерит. Эта последняя модификация обладает сильным положительным двойным лучепреломлением, тогда как кальцит и арагонит — оптически отрицательные кристаллы.

§ 11. НИТРИТ НАТРИЯ

Другим примером соединения, у которого сегнетоэлектрические свойства обнаружены спустя ряд лет после открытия у них фазовых превращений, является $NaNO_2$. Было известно, что примерно при 160° С в этих кристаллах совершается переход из нецентросимметричной структуры в центросимметричную [59][2]). Однако лишь в 1958 г. Савада и др. [56] обнаружили, что этот переход представляет собой сегнетоэлектрический фазовый переход[3]). Выше точки Кюри $NaNO_2$ имеет ромбическую структуру (пространственная группа $Immm$). При 205° С параметры элементарной ячейки имеют следующие значения [67]:

$$a = 5{,}33\ \text{Å}, \quad b = 5{,}68\ \text{Å}, \quad c = 3{,}69\ \text{Å}.$$

В полярной фазе зеркальная плоскость симметрии, перпендикулярная [010], исчезает и пространственной группой становится

---

[1]) Разупорядоченность структуры β-фазы изучена Шиннака [129].— *Прим. ред.*

[2]) На то, что полярная фаза $NaNO_2$, вероятно, является сегнетоэлектрической, впервые указали Желудев и Сонин [78] (см. также [90]).— *Прим. ред.*

[3]) Позднее на основании своих рентгеновских исследований Хошино и Шибуйя [111] пришли к выводу, что при 163° С кристалл переходит в антисегнетоэлектрическую фазу, а переход в неполярную фазу происходит при температуре 178° С. Это подтверждают исследования спектров ЯМР [84], недавние измерения теплоемкости [109] и диэлектрической проницаемости [130] и детальное рентгеновское изучение фазовых переходов [136] (в последней работе предложен модельный механизм переходов). Однако Танисаки [132], исходя из результатов своих рентгеновских исследований, оспаривает выводы работы [111] и дает иную трактовку фазового перехода в точке Кюри.— *Прим. ред.*

$Im2m$, а параметры ячейки при 26° С приобретают следующие значения [67]:

$$a = 5{,}390\ \text{Å}, \quad b = 5{,}578\ \text{Å}, \quad c = 3{,}570\ \text{Å}.$$

Сегнетоэлектрической осью является ось b.

Диэлектрическая проницаемость ε_b обнаруживает резкую аномалию в точке Кюри (фиг. 9.4), а выше этой температуры следует закону Кюри — Вейсса:

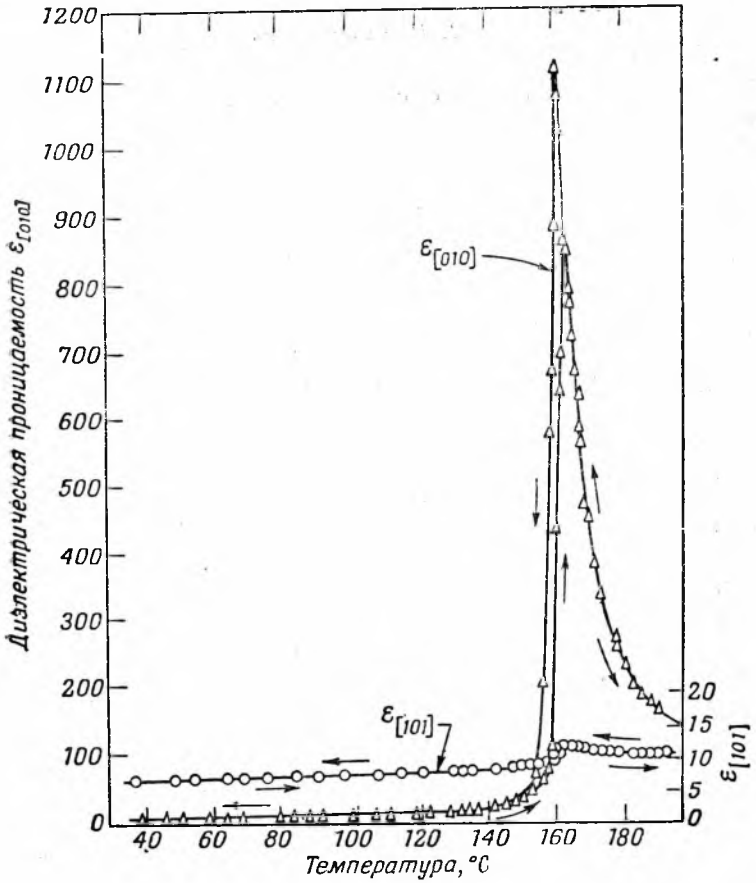
$$\varepsilon_b \approx \frac{5000^\circ\ \text{K}}{T - 433^\circ\ \text{K}}.$$

Фазовый переход, несомненно, является переходом первого рода. Спонтанная поляризация довольно велика — она имеет тот же порядок величины, что и у KNO_3, составляя $6{,}4 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2} при 143° С. Коэрцитивное поле (на частоте 50 *гц*) равно 2,3 *кв/см*. Величина коэрцитивного поля сильно зависит от напряженности поля и температуры и при комнатной температуре оказывается столь большой, что гистерезисные петли не могут наблюдаться даже в полях порядка 25 *кв/см* [56].

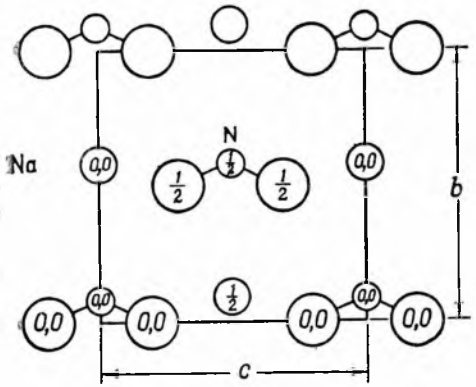
Рентгеноструктурный анализ кристаллов $NaNO_2$ проводили Циглер [71], Карпентер [12] и Тратер [60, 61]. Из структурных данных следует, что сегнетоэлектрическая активность обусловлена благоприятным расположением атомов в группах NO_2^-. Связь O — N — O оказывается не прямолинейной, а образует угол, равный примерно 115°, расстояния N — O составляют 1,24 Å (фиг. 9.5). Выше точки Кюри эти ионы могут совершать колебания вдоль оси [010] около тех положений, которые определяются центросимметричной пространственной группой $Immm$ [67]. Имеются, однако, указания на то, что центр симметрии существует в кристалле только статистически [35][1]). Кэй и Фрейзер [35] нейтронографическим методом недавно уточнили структуру полярной фазы, обратив внимание главным образом на параметры тепловых колебаний.

Преимущества нейтронографического метода исследования в этом случае определяются тем, что амплитуда рассеяния нейтронов не зависит от угла рассеяния, и тем, что азот оказывается самым «тяжелым» атомом в данной структуре. При использовании же дифракции рентгеновских лучей возникает вопрос о выборе подходящих значений атомных факторов азота и кислорода (это связано со сложным характером распределения электронов в пределах NO_2^--групп); кроме того, азот оказывается самым «легким» атомом в структуре. Результаты нейтронографического

[1]) См. также более поздние работы, посвященные структуре неполярной фазы [112] и изменению структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [131, 111, 79, 136, 132].— *Прим. ред.*



Ф и г. 9.4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов нитрита натрия, измеренная вдоль направлений [010] и [101] (по Савада и др. [56]).



Ф и г. 9.5. Схематическое изображение проекции на плоскость (001) ромбической структуры нитрита натрия (по Уайкову [67]).

Атомы нелинейной группы NO_2^- соединены прямыми линиями. Ионы Na^+ изображены кружками среднего размера.

исследования превосходно согласуются с данными рентгеноструктурного анализа в части определения позиционных параметров. Вместе с тем с помощью дифракции нейтронов было установлено, что заметная анизотропия тепловых колебаний имеет место только для атомов кислорода.

Величина спонтанной поляризации, вычисленная в предположении чисто ионной структуры (Na^+, N^{3+}, O^{2-}), оказывается равной $74 \cdot 10^{-6} к/см^2$, что примерно в 10 раз превосходит экспериментальное значение. Это подтверждает высокую степень ковалентности связей в группе NO_2^-. Кэй и Фрейзер [35] рассчитали эффективные заряды азота и кислорода (n_N и n_O), при которых вычисленные значения спонтанной поляризации согласуются с наблюдаемыми. Результаты такого расчета оказались следующими: $n_N = -0{,}36$ и $n_O = -0{,}32$ (в предположении, что эффективный заряд иона Na равен единице).

Этот результат важен прежде всего с качественной стороны — эффективный заряд азота оказывается отрицательным и почти равным эффективному заряду кислорода. Это дает возможность предположить, что ионы Na^+ оказывают сильное противополяризующее влияние на нитритные группы [35][1]).

§ 12. КОЛЕМАНИТ

Сегнетоэлектрическая активность колеманита впервые обнаружена в 1956 г. Голдсмитом [26]. Колеманит — природный минерал, представляющий собой борат кальция с пятью молекулами кристаллизационной воды — $Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$ (или $2CaO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$). При комнатной температуре это соединение принадлежит к моноклинной системе (пространственная группа $P2_1/a$). Параметры элементарной ячейки колеманита [13]:

$$a = 8{,}743 \text{ Å}, \quad b = 11{,}264 \text{ Å}, \quad c = 6{,}102 \text{ Å}, \quad \beta = 110°7'.$$

На ячейку приходятся две формульные единицы. По сообщению Голдсмита [26], точка Кюри колеманита лежит при —2,5° С, что согласуется с данными Девиссона [15,16], полученными при изуче-

[1]) Доменную структуру, теплоемкость и тепловое расширение $NaNO_2$ недавно исследовали Номура и др. [44, 45]. (В последнее время кристаллы $NaNO_2$ интенсивно исследуются. Кроме уже упомянутых, отметим работы по изучению их диэлектрических [88, 126, 122, 118] и электромеханических [105] свойств, переполяризации [107, 93], электропроводности [92], теплопроводности [138], спектров поглощения в видимой и ультрафиолетовой областях [91, 80] и инфракрасной области [123, 104], критического рассеяния рентгеновских лучей [128, 96], двойникования [119]. См. также обзор [97], посвященный получению и свойствам кристаллов $NaNO_2$.— *Прим. ред.*)

нии пироэлектрического эффекта колеманита. Вместе с тем Чайновис [10] также на основе пироэлектрических исследований нашел точку Кюри при —6° С, а Видер [65] — при —7° С. Структура полярной фазы остается моноклинной, но с пространственной группой $P2_1$ [13, 29]; сегнетоэлектрическая ось направлена вдоль оси b, являющейся осью второго порядка. Природные призматические кристаллы обнаруживают совершенную спайность в плоскости, перпендикулярной [010], что облегчает приготовление образцов для диэлектрических измерений.

Детальное изучение диэлектрических свойств колеманита провел Видер [65]. В то время как диэлектрическая проницаемость ε_a (приблизительно равная 20) практически не зависит от температуры в интервале между —20 и +20° С, диэлектрическая проницаемость ε_b (при комнатной температуре равная примерно 50) в точке Кюри обнаруживает очень сильную аномалию, напоминающую подобную аномалию, например, у триглицинсульфата. Закон Кюри — Вейсса для ε_b выполняется очень хорошо; при этом константа Кюри C составляет около 500 *град*. Температурная зависимость спонтанной поляризации типична для фазового перехода второго рода. При —20° С $P_s = 0{,}45 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а $E_c =$ $= 2$ *кв/см*; при —70° С $P_s = 0{,}65 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}.

Путем сопоставления найденной на опыте зависимости спонтанной поляризации от температуры с термодинамическим соотношением (2.2) Видер сумел рассчитать значения коэффициентов ξ и ζ в разложении свободной энергии (см. табл. 8.3). Детальное изучение электрокалорического эффекта показало, что в колеманите этот эффект значителен, хотя и не столь велик, как в кристаллах KH_2PO_4: наложение поля 10 *кв/см* с крутым фронтом нарастания приводит к изменению температуры на 0,2°.

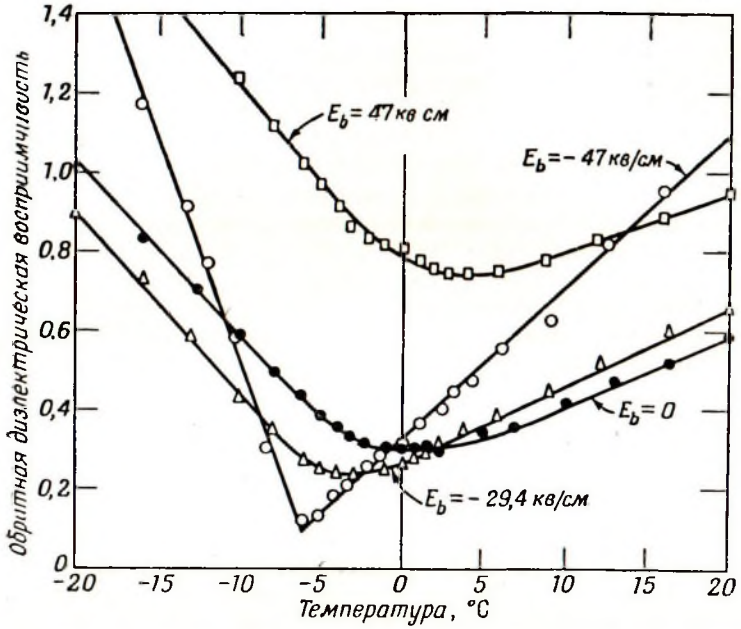
Как впервые показал Видер [65], а затем Фатуццо [25], в большинстве кристаллов колеманита существует различное «внутреннее смещение» за счет поля пространственного заряда. Подобное внутреннее смещающее поле не может повлиять на точку Кюри, но изменяет ту температуру, при которой диэлектрическая проницаемость достигает максимума (см. также гл. III, § 2, и гл. IV, § 4). Так как температуру, соответствующую максимальному значению диэлектрической проницаемости, часто идентифицируют с точкой Кюри, то наличием внутреннего смещающего поля можно объяснить часть расхождений в полученных разными авторами значениях температуры Кюри.

Можно показать [65], что температура максимума диэлектрической проницаемости колеманита изменяется при наложении постоянного электрического поля вдоль полярного направления (в данном случае вдоль [010]). Согласно Видеру [65], для кристаллов колеманита без внутреннего смещающего поля этот сдвиг

температуры $\Delta T_{пик}$ пропорционален напряженности приложенного поля E_b в степени 2/3:

$$\Delta T_{пик} \sim E_b^{2/3}.$$

Соответственно если имеется внутреннее смещающее поле $E_{см}$ (поле пространственного заряда), то оно будет прибавляться



Ф и г. 9.6. Температурная зависимость обратной диэлектрической восприимчивости χ для кристалла колеманита, к которому приложено сильное смещающее поле E_b (по Видеру [65]).

Минимальное значение χ при измерении в отсутствие смещающего поля ($E_b = 0$) наблюдается при 0° С. В зависимости от полярности и величины E_b смещение минимума χ имеет различную величину, что иллюстрирует преобладание одного типа носителей заряда.

к внешнему смещающему полю E_b. В итоге выражение для $\Delta T_{пик}$ будет иметь следующий вид [65]:

$$\Delta T_{пик} = 0{,}14\,(E_b + E_{сл})^{2/3}. \qquad (9.2)$$

Фиг. 9.6 иллюстрирует влияние внешнего смещающего поля E_b на величину обратной диэлектрической восприимчивости χ кристалла колеманита, который обнаруживает максимум диэлектрической проницаемости при 0° С. При поле $E_b = -47$ *кв/см* минимум χ смещен и лежит при —6° С.

Если принять, следуя Видеру [65], что температура Кюри кристалла без внутреннего смещения равна —7° С, то в данном случае $\Delta T_{\text{пик}} = 1°$. Тогда из соотношения (9.2) мы находим, что у исследуемого кристалла имеется внутреннее смещающее поле $E_{\text{см}} = 49{,}9$ *кв/см*. Таким образом, положительное внешнее поле $E_b = +47$ *кв/см* должно вызвать смещение $\Delta T_{\text{пик}} = 11°$ и минимум χ должен наблюдаться при 4° С, что хорошо согласуется с экспериментальным значением 4,5° С (см. фиг. 9.6). Для внешнего поля $E_b = -29{,}4$ *кв/см* минимум χ в соответствии с (9.2) должен лежать при —4° С , что опять-таки отлично согласуется с экспериментальными данными (см. фиг. 9.6).

По мнению Видера, поле пространственного заряда в образцах природного колеманита может быть обусловлено замещением трехвалентного бора четырехвалентным кремнием, содержание которого в образцах с наибольшим внутренним смещающим полем достигает 0,6%. Возможно также, что различие в точках Кюри у разных образцов в ряде случаев вызывается замещением Ca на Sr (содержание которого, как оказалось, колеблется от 0,2 до 0,5%), а не влиянием пространственного заряда [67][1]). Фатуццо [25], однако, подтвердил существование внутреннего поля в кристаллах при температурах выше точки Кюри. Кроме того, Фатуццо показал, что это поле (величина которого, по его мнению, лежит в интервале от 0,2 до 7 *кв/см*) обусловливает пироэлектрический эффект, наблюдаемый в неполярной фазе [15, 16]. Согласно результатам проведенного им анализа, максимум пироэлектрического коэффициента dP_s/dT всегда имеет место именно в точке Кюри; наличие внутреннего смещающего поля приводит только к уменьшению величины пикового значения пироэлектрического коэффициента в точке Кюри. Поэтому в случае переходов второго рода точку Кюри можно определять двумя способами независимо от того, имеется ли в кристалле внутреннее смещающее поле; один из них состоит в построении графика зависимости квадрата спонтанной поляризации P_s^2 от температуры и экстраполяции к $P^2{}_s = 0$; другой—в измерении температурной зависимости пироэлектрического коэффициента и установлении температуры, отвечающей его максимальному значению.

Видер [66][2]) весьма детально исследовал также процессы переключения в кристаллах колеманита, используя импульсную методику. Качественно характеристики переполяризации оказались такими же, как и у других сегнетоэлектриков. При малых напряженностях поля максимальный ток переключения $i_{\text{макс}}$ и обратное время переключения $1/t_s$ зависят от приложенного поля экспо-

[1]) См. также [135].— *Прим. ред.*
[2]) См. также [134].— *Прим. ред.*

ненциально, т. е. пропорциональны exp $(-\alpha/E)$, где поле активации α составляет примерно 40 *кв/см* при температурах на 100° ниже точки Кюри. В сильных электрических полях $i_{макс}$ растет с полем линейно; никаких данных, указывающих на степенную зависимость $i_{макс}$ от поля [$\sim E^{3/2}$, как в случае $BaTiO_3$, или $\sim E^{5/2}$, как в случае $LiH_3(SeO_3)_2$], в этих экспериментах не получено.

При теоретическом анализе процесса импульсной переполяризации кристаллов колеманита Видер показал, что согласующиеся с экспериментом результаты могут быть получены на основе представления о беспорядочном зарождении сегнетоэлектрических доменов. Предполагается, что сильное электрическое поле вызывает зарождение 180°-доменов в форме тонких клиньев, которые затем растут в направлении поля значительно быстрее, чем происходит зарождение доменов или последующее двумерное боковое разрастание возникших зародышей.

Эта модель приводит к прямой пропорциональности между $i_{макс}$ и вероятностью зарождения доменов n_p (см. гл. IV, § 8). Для колеманита это соотношение принимает вид

$$i_{макс} = 0{,}765 n_p P_s, \tag{9.3}$$

что превосходно согласуется с экспериментальными результатами. Кроме того, оказалось, что при малых амплитудах приложенного поля производная вероятности зарождения домена по полю $(\partial n_p/\partial E)_T$ пропорциональна exp$(-\alpha/E)$, где величина α в пределах экспериментальных ошибок равна полю активации, входящему в выражение для зависимости $i_{макс}$ от поля. Форма импульса тока переключения для колеманита отличается от подобной кривой для $BaTiO_3$, однако основные черты процесса переполяризации, как уже говорилось, качественно одинаковы у всех исследованных сегнетоэлектриков.

Рентгеноструктурный анализ колеманита был проведен Крайстом и др. [13]. Результаты этих исследований показывают, что в структуре колеманита содержатся бесконечные борокислородные цепочки, простирающиеся параллельно оси *a*. Элемент такой цепочки содержит два тетраэдра BO_4 и плоскую треугольную группу BO_3, соединенные вершинами так, что образуется кольцо, имеющее состав $[B_3O_4(OH)_3]^{2-}$. Поэтому со структурной точки зрения правильнее записывать формулу колеманита в виде $CaB_3O_4(OH)_3 \cdot H_2O$, так как цепочки B — O соединяются одна с другой ионными связями через ионы Ca^{2+}, образуя слои, параллельные плоскости (010). Эти слои связаны друг с другом водородными связями, которые, как предполагается, ответственны за сегнетоэлектрический переход. Как данные рентгеноструктурного анализа [13], так и результаты исследований положения атомов бора

с помощью ядерного магнитного резонанса [29][1]) свидетельствуют о том, что выше температуры Кюри структура колеманита должна быть центросимметричной. Отсутствие же центра симметрии ниже точки Кюри было установлено не только радиоспектроскопическими [29], но и рентгеновскими методами (см. [13]). Это можно рассматривать как указание на то, что возникновение сегнетоэлектрической активности обусловлено не только упорядочением водородных связей.

§ 13. ТИОМОЧЕВИНА

Открытие Соломоном [57] сегнетоэлектрического эффекта в тиомочевине $SC(NH_2)_2$ имело особое значение, так как после этого стало ясным, что сегнетоэлектрические явления могут иметь место и у молекулярных кристаллов. Впоследствии Голдсмит и Уайт [27] весьма подробно изучили сегнетоэлектрические свойства этого соединения. Интерес к рассмотрению сегнетоэлектрических свойств тиомочевины (несмотря на их сложный характер) определяется тем, что, как было показано, они связаны не со смещением отдельных атомов или ионов в решетке, а со смещениями молекул относительно друг друга.

Монокристаллы тиомочевины лучше всего выращивать из насыщенных растворов в метиловом спирте путем медленного испарения при температуре 30° С, так как из водных растворов кристаллы обычно вырастают несовершенными и непрозрачными. Кристаллы тиомочевины относятся к ромбической системе и при комнатной температуре имеют следующие параметры элементарной ячейки [34]:

$$a = 7{,}655\ \text{Å}, \quad b = 8{,}537\ \text{Å}, \quad c = 5{,}520\ \text{Å}.$$

Кристаллы обнаруживают ярко выраженную спайность в плоскости, перпендикулярной направлению [100]; при низких температурах это направление становится сегнетоэлектрическим. Следует заметить, что приведенные выше параметры ячейки соответствуют принятому в настоящее время правилу выбора осей в ромбических кристаллах ($b > a > c$), а не более старой установке [17, 28, 68], которой придерживались в своих работах Голдсмит и Уайт [27]. Таким образом, оси, обозначенные в работе [27] как a, b, c, у нас обозначены как c, a, b.

Диэлектрические проницаемости ε_b и ε_c от температуры практически не зависят, но ε_a при низких температурах обнаруживает целый ряд аномалий[2]). На фиг. 9.7 хорошо видны три отчетливых

[1]) Подробное изложение см. в [108].— *Прим. ред.*

[2]) Об аномалиях теплоемкости тиомочевины см. [117].— *Прим. ред.*

максимума: при 202, 177 и 169° К; излом кривой при 170,5° К, по-видимому, соответствует четвертой диэлектрической аномалии [27]. Для удобства дальнейшего изложения температурные интервалы, разделяемые диэлектрическими максимумами, обозначены цифрами I, II, III, IV, V (см. фиг. 9.7 и табл. 9.4). Закон Кюри—Вейсса для ε_a прекрасно выполняется в области V, где $C=3{,}7\cdot 10^3$ *град*, а $T_0 = 185°$ К (фиг. 9.8). Сегнетоэлектрические петли гистерезиса наблюдаются только в областях I и III. Существование двойных петель в области II при температуре, близкой к переходу при 169° К, указывает лишь на то, что этот переход является переходом первого рода; в остальном же зависимость между P и E в областях II, IV, V оказывается линейной. Характер возникновения спонтанной поляризации при 169° К соответствует фазовому переходу первого рода (фиг. 9.9, *а*). При 140° К спонтанная поляризация равна $3\cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, а коэрцитивное поле (на частоте 60 *гц*) составляет 165 *в/см*[1]).

Таблица 9.4

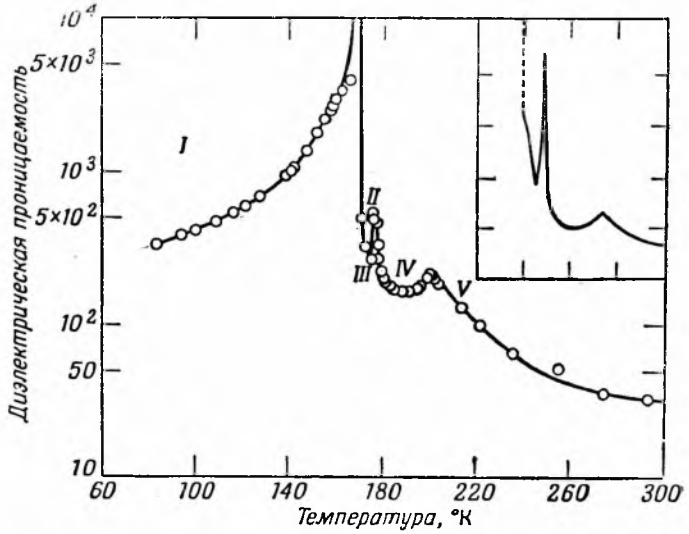
Характеристики различных фаз тиомочевины, обнаруживаемых по диэлектрическим аномалиям

По Голдсмиту и Уайту [27].

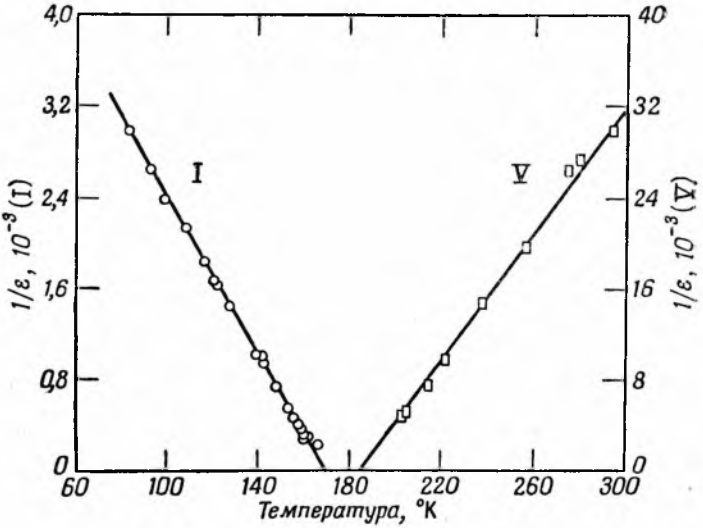
T, °К	Ниже 169	169—173	173—179	179—202	Выше 202
Фаза	I сегнетоэлектрическая	II неполярная или антиполярная	III сегнетоэлектрическая	IV неполярная или антиполярная	V неполярная или антиполярная

Особый интерес представляет существование сегнетоэлектрической фазы III в узком температурном интервале, заключенном примерно между 173 и 179° К. Качественно температурная зависимость спонтанной поляризации в этой фазе напоминает соответствующую кривую для сегнетовой соли (см. гл. VII), хотя максимальное значение спонтанной поляризации, достигаемое примерно при 176° К, гораздо меньше и составляет всего $2{,}5\cdot 10^{-9}$ *к/см*^{2} (фиг. 9.9, *б*). Естественно ожидать, что аномалия диэлектрической проницаемости в этой области должна характеризоваться двумя максимумами диэлектрической проницаемости при температурах,

[1]) См. также [103].— *Прим. ред.*



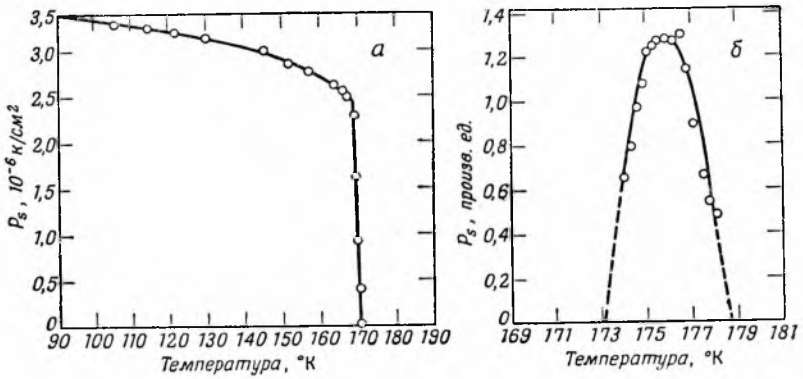
Ф и г. 9.7. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости ε_a монокристаллов тиомочевины (по Голдсмиту и Уайту [27]).



Ф и г. 9.8. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon_a$ монокристалла тиомочевины (по Голдсмиту и Уайту [27]).

соответствующих возникновению и исчезновению спонтанной поляризации. Однако на опыте наблюдается лишь один максимум диэлектрической проницаемости, что, возможно, объясняется близостью этих двух точек Кюри.

Голдсмит и Уайт [27] исследовали также характеристики переключения тиомочевины в фазе I. Было показано, что зависимость времени переключения t_s от напряженности поля имеет такой же



Фиг. 9.9. Зависимость спонтанной поляризации монокристаллов тиомочевины от температуры (по Голдсмиту и Уайту [27]).
а — в области I (см. фиг. 9.7); *б* — в области III; максимальное значение P_S на этой кривой равно $2{,}5 \cdot 10^{-9}$ *к/см*².

вид, как и у других сегнетоэлектриков. Для полей, меньших примерно 100 *в/см*, справедливо соотношение $t_s = t_\infty \exp(\alpha/E)$, где $t_\infty = 10^{-4}$ *сек*, а $\alpha = 2{,}7 \cdot 10^2$ *в/см*, в то время как в интервале напряженностей поля от 100 до 3000 *в/см* время переключения следует закону $^3/_2$ ($t_s = \text{const} \cdot E^{-3/2}$) подобно тому, как это имеет место для $BaTiO_3$ (см. гл. IV, § 8) и для $LiH_3(SeO_3)_2$ (с другим показателем степени; см. гл. VIII, § 8). Поэтому естественно предполагать, что переполяризация в тиомочевине обусловливается теми же процессами зарождения доменов и движения доменных стенок, которые ответственны за переполяризацию, например, в $BaTiO_3$.

Интересно отметить, что, хотя в тиомочевине и нельзя предполагать наличия водородных связей, все же замещение водорода на дейтерий приводит к небольшому, но не исчезающе малому изотопическому эффекту. Оказалось, что значения спонтанной поляризации и коэрцитивного поля в фазах I и II изменяются пренебрежимо мало, тогда как температуры, соответствующие трем главным диэлектрическим аномалиям, повышаются соответственно

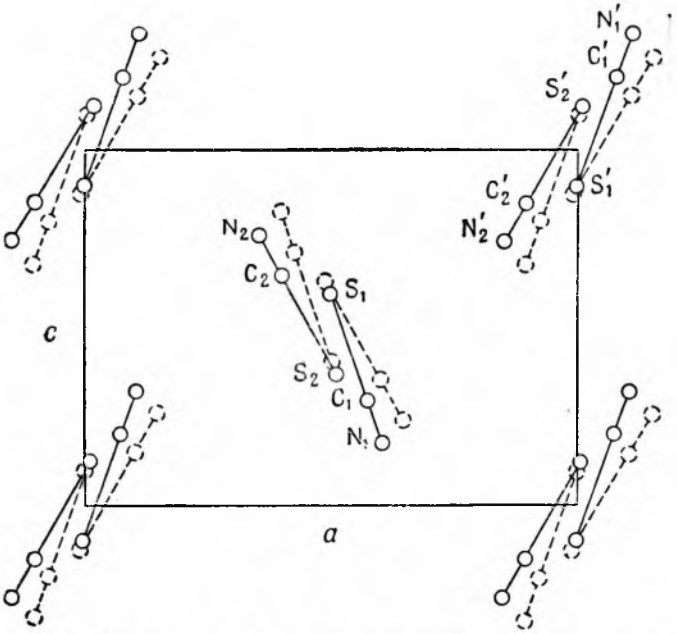
на 16, 16 и 11° по сравнению с их значениями у недейтерированного соединения. На основании этого было высказано предположение, что замещение водорода дейтерием приводит лишь к изменению дипольного момента молекулы в целом, причем это изменение относительно невелико. Возрастание температуры фазового перехода с ростом массы молекулы находится в согласии с соответствующим уменьшением колебательной энергии при любой температуре [27]. При замещении водорода на дейтерий [5] в инфракрасных спектрах был также замечен аномально большой сдвиг более низких NH-частот.

Как рентгеновские данные [34], так и результаты экспериментов по протонному резонансу [23] свидетельствуют о заторможенном вращении молекулы $SC(NH_2)_2$ вокруг направления связи углерод — сера. Согласно опытам по протонному резонансу [20, 21], вращательное колебание прекращается вблизи 198° К, что, по-видимому, соответствует максимуму диэлектрической проницаемости при 202° К (см. фиг. 9.7). Все атомы, входящие в молекулу (за исключением атомов водорода), лежат почти точно в одной плоскости. На это указывают не только рентгеновские исследования [17, 34, 68], но и данные по инфракрасным спектрам поглощения [58] и опыты по протонному магнитному резонансу в мочевине [1]. В отношении же ориентации отдельных молекул в решетке тиомочевины рентгеновские данные, по-видимому, указывают, что фаза, существующая при комнатных температурах, может быть антиполярной.

Впервые рентгеноструктурный анализ тиомочевины провели Демени и Нитта [17] еще в 1928 г., несколько позднее его повторили Уайков и Кори [68]. Недавно структуру кристаллов тиомочевины уточнили Канчер и Тратер [34]. Результаты, полученные Звонковой и Ташпулатовым [72], сильно отличаются от результатов этих последних авторов в части внутримолекулярных длин связей и валентных углов, хотя относительное размещение молекул в ячейке почти одинаково во всех цитируемых работах.

Пространственной группой фазы, существующей при комнатных температурах, является *Pnma*; параметры элементарной ячейки этой фазы уже приводились выше. Плотность кристаллов равна 1,405 *г/см*^{3}; на ячейку приходится четыре молекулы; атомы углерода и серы лежат в плоскости симметрии и остаются в ней и в низкотемпературной фазе. Проведенное Голдсмитом и Уайтом [27] детальное исследование структуры этой фазы при 120° К показало, что диагональная плоскость скользящего отражения *n* в фазе I исчезает и при этом две кристаллографически неэквивалентные молекулы в элементарной ячейке оказываются наклоненными к оси *a* под разными углами и слегка смещенными вдоль оси *c* по сравнению со своим положением в ячейке фазы, существую-

щей при комнатной температуре[1]). В связи с этим интересно отметить, что, согласно данным Бриджмена [6], тиомочевина вблизи комнатной температуры претерпевает полиморфное превращение под действием высоких давлений[2]).



Ф и г. 9.10. Схема, поясняющая механизм переполяризации в кристалле тиомочевины [проекция структуры на плоскость (010)] (по Голдсмиту и Уайту [27]).

Сплошными кружками показано положение атомов при одном направлении приложенного поля; пунктирными кружками — новые положения атомов после изменения направления внешнего поля.

В ходе рентгеновских исследований показано, что тиомочевина обладает при 120° K ромбической симметрией [27] (пространственная группа $P2_1ma$). Параметры элементарной ячейки при этой температуре имеют следующие значения:

$$a = 7{,}516\ \text{Å}, \quad b = 8{,}519\ \text{Å}, \quad c = 5{,}494\ \text{Å};$$

[1]) Дворянкин и Вайнштейн [75, 74, 76, 77] при электронографическом исследовании структуры тиомочевины получили результаты, подтверждающие данные Голдсмита и Уайта относительно плоскостного расположения атомов S, C и N, и установили положения атомов водорода, которые, как оказалось, не лежат точно в той же плоскости. Это позволяет объяснить существование нескольких полиморфных модификаций тиомочевины.— *Прим. ред.*

[2]) В работе [82] сообщается о возникновении сегнетоэлектрической фазы при комнатной температуре под действием высоких давлений.— *Прим. ред.*

на ячейку приходятся четыре формульные единицы. Размеры молекулы тиомочевины в этой фазе (без учета атомов водорода) в пределах ошибок эксперимента совпадают с размерами молекулы, определенными при комнатной температуре; плоскостная конфигурация молекулы также не нарушается при фазовом переходе.

Механизм переполяризации в тиомочевине иллюстрируется фиг. 9.10, на которой схематически изображена проекция структуры на плоскость (010). На проекции видно различие в углах наклона двух кристаллографически неэквивалентных пар молекул по отношению к полярной оси a. Такое расположение молекул приводит к тому, что компонента дипольного момента в направлении [100] будет отличной от нуля, и это направление становится полярным. Здесь мы сталкиваемся, как указывают Голдсмит и Уайт [27], с наиболее близким электрическим аналогом явления ферримагнетизма, и поэтому будет законно назвать его *сегнетиэлектричеством*.

Согласно схеме, изображенной на фиг. 9.10, при переполяризации кристалла две неэквивалентные пары молекул в каждой ячейке должны поменяться своими углами наклона по отношению к оси a. Смещения атомов при таком механизме должны быть довольно большими (приблизительно 0,5 Å для атомов азота). Однако эти значения смещений представляются разумными, поскольку они происходят в направлении наибольших тепловых колебаний. Этим можно объяснить довольно малую величину коэрцитивного поля.

Отметим, что до настоящего времени отсутствует удовлетворительное объяснение незначительных диэлектрических аномалий, обнаруживаемых выше 169° К, в частности существования фазы III.

§ 14. ВЕЩЕСТВА С НЕДОСТОВЕРНО УСТАНОВЛЕННЫМИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

Имеется несколько соединений, о которых в литературе сообщалось, что они являются сегнетоэлектриками, однако без убедительных доказательств. Эти соединения тем не менее заслуживают упоминания, так как рассмотрение их может представить интерес с кристаллохимической точки зрения.

Одним из таких соединений является минерал борацит (хлорборат магния), химическая формула которого записывается в виде $Mg_3B_7O_{12}Cl$. Выше 265° С этот кристалл принадлежит к кубической системе, а ниже этой температуры — к ромбической (псевдокубической). В последней фазе кристаллы борацита обнаруживают очень сильный пироэлектрический эффект и часто являются сдвойникованными. Все эти факты, по-видимому, указывают на

то, что борацит вполне может быть сегнетоэлектриком ниже точки фазового перехода; на эту возможность впервые обратили внимание Кэди и Яффе [14]. В результате более детального исследования диэлектрических свойств, выполненного Ле Кором [36], были получены дополнительные данные, свидетельствующие в пользу такой возможности. Однако проведенные Ионой [31] дальнейшие исследования свойств искусственных поликристаллических образцов борацита не подтверждают сегнетоэлектрической активности у борацита и целого ряда изоморфных ему соединений[1]).

Другим интересным веществом является минерал пиролюзит, который представляет собой полученную в результате спекания поликристаллическую форму MnO_2 со структурой рутила. Как сообщили Дас [18] и Байд и Демл [8, 9], у образцов этого минерала диэлектрическая проницаемость имеет величину порядка 10^5 и обнаруживает аномалии в интервале температур от 20 до 50° С, причем выполняется закон Кюри — Вейсса. Зависимость между поляризацией и полем по данным этих работ нелинейна. Однако неясно, вызвана ли она сегнетоэлектрической активностью или обусловлена проводимостью образцов[2]). Пьезоэлектрический эффект, как будто, велик, а коэффициент электромеханической связи больше, чем у кварца и титаната бария.

Николини [43] сообщил, что им обнаружена сегнетоэлектрическая активность керамических образцов TiO_2. Замеченные им эффекты, по-видимому, действительно имеют место, но химический состав исследовавшихся образцов дает много поводов для сомнений. Как известно, монокристаллы рутила не обнаруживают сегнетоэлектрических свойств. Между тем образцы, исследовавшиеся Николини, проявляют электрические аномалии при +350, —10 и —60° С, что сильно напоминает диэлектрические свойства некоторых смешанных титанатов, содержащих $BaTiO_3$ (см. гл. V).

В заключение укажем, что Бергштейн [7] обнаружил интересные диэлектрические свойства у желтой модификации окиси свинца. Известно, что желтая ромбическая окись свинца стабильна выше 488° С, но она может существовать и при комнатной температуре, если провести закаливание ее до этой температуры, где стабильна обычная красная тетрагональная модификация. Диэлектрическая проницаемость закаленных образцов желтой

---

[1]) См. также [89].— *Прим. ред.*

[2]) Последующие работы [124, 125] обнаружили сильную зависимость эффекта от контакта между электродами и кристаллом и свидетельствуют скорее о его несегнетоэлектрической природе. В связи с этим упомянем работу [73], в которой обсуждаются экспериментальные данные, необходимые и достаточные для того, чтобы отнести тот или иной исследуемый материал к сегнетоэлектрикам.— *Прим. ред.*

фазы имеет небольшую аномалию около 60° С (измерения проводились на частоте 1 *кгц*). Зависимость P от E оказывается нелинейной и по форме напоминает петли гистерезиса. Эти данные должны быть подтверждены более детальными исследованиями диэлектрических свойств. Это соединение интересно потому, что сегнетоэлектрический эффект до сего времени не наблюдался еще ни в одном простом окисле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrew E. R., Hyndman D., Disc. Farad. Soc., **19**, 195 (1955).
2. Borchert W., Krist. Zs. **95**, 28 (1936).
3. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., **51**, 581 (1916).
4. Barth T. F. W., Zs. phys. Chem., **B43**, 448 (1939).
5. Badger R. M., Waldron R. D., Journ. Chem. Phys., **26**, 255 (1957).
6. Bridgman P. W., Proc. Am. Acad. Arts Sci., **72**, 227 (1938).
7. Bergstein A., Czech. Journ. Phys., **6**, 164 (1956).
8. Bhide V. G., Damle R. V., Physica, **26**, 33 (1960).
9. Bhide V. G., Damle R. V., Physica, **26**, 513 (1960).
10. Chynoweth A. G., Acta Cryst., **10**, 511 (1957).
11. Cohen E., Bredée H. L., Zs. phys. Chem., **A140**, 391 (1929).
12. Carpenter G. B., Acta Cryst., **5**, 132 (1952).
13. Christ C. L., Clark J. R., Evans H. T., Jr., Acta Cryst., **11** 761 (1958).
14. Cady W. G., Piezoelectricity, New York, 1946. (Имеется перевод: У. Кэди, Пьезоэлектричество и его практические применения, ИЛ, 1949.)
15. Davisson J. W., Acta Cryst., **9**, 9 (1956).
16. Davisson J. N., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **1**, 177 (1956).
17. Demeny L., Nitta I., Bull. Chem. Soc. Japan., **3**, 128 (1928).
18. Das J. N., Zs. Phys. **155**, 465 (1959).
19. Edwards D. A., Zs. Krist., **80**, 154 (1931).
20. Emsley J. W., Smith J. A. S., Proc. Chem. Soc., **53** (1958).
21. Emsley J. W., Smith J. A. S., Arch. Sci., **12**, 122 (1959).
22. Ferroni E., Orioli P., Zs. Krist., **111**, 362 (1959).
23. Fatuzzo E., Nitsche R., Phys. Rev., **117**, 936 (1960).
24. Finbak C., Hassel O., Zs. phys. Chem., **B37**, 75 (1937).
25. Fatuzzo E., Journ. Appl. Phys., **31**, 1029 (1960).
26. Goldsmith G. J., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **1**, 322 (1956).
27. Goldsmith G. J., White J. G., Journ. Chem. Phys., **31**, 1175 (1959).
28. Groth P., Chemische Krystallographie, Bd. 3, Leipzig, 1910.
29. Holuj F., Petch H. E., Canad. Journ. Phys., **36**, 145 (1958).
30. Jona F., Pepinsky R., Phys. Rev., **92**, 845 (1953).
31. Jona F., Journ. Phys. Chem., **63**, 1750 (1959).
32. Kracek F. C., Journ. Phys. Chem., **34**, 225 (1930).
33. Kennedy S. W., Ubbelohde A. R., Woodward I., Proc. Roy. Soc., **A219**, 303 (1953).
34. Kunchur N. R., Truter M. R., Journ. Chem. Soc., 2551 (1958).
35. Kay M. I., Frazer B. C., Acta Cryst., **14**, 56 (1961).
36. Le Corre Y., Journ. phys. rad., **18**, 629 (1957).
37. Matthias B. T., Hulm J. K., Phys. Rev., **82**, 108 (1951).
38. Merz W. J., Phys. Rev., **82**, 562 (1951).

39. Mason W. P., Piezoelectric Crystals and Their Application to Ultrasonics, New York, 1950. (Имеется перевод: У. Мэзон, Пьезоэлектрические кристаллы и их применения в ультраакустике, ИЛ, 1952.)
40. Matthias B. T., Remeika J. P., Phys. Rev., **107**, 1727, (1957).
41. Miekk-Oja H., Ann. Acad. Sci. Fennicae, **A1**, No. 7 (1941).
42. Nitta I., Watanabe T., Sci. Papers Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo), **26**, 164 (1935).
43. Nicolini L., Nuovo Cimento, **13**, 257 (1959); **14**, 905 (1959).
44. Nomura S., Asao Y., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 917 (1961).
45. Nomura S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 1352 (1961).
46. Orioli P., Pieroni M., Ricerca sci., **29**, 295 (1959).
47. Pepinsky R., Vedam K., Hoshino S., Okaya Y., Phys. Rev., **111**, 430 (1958).
48. Pepinsky R., Okaya Y., Eastman D. P., Mitsui T., Phys. Rev., **107**, 1538 (1957).
49. Pepinsky R., Vedam K., Okaya Y., Phys. Rev., **110**, 1308 (1958).
50. Pepinsky R., Okaya Y., Mitsui T., Acta Cryst., **10**, 600 (1957).
51. Scholz H., Dissertation, Goettingen, 1940.
52. Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE, **43**, 1776 (1955).
53. Seki S., Momotani M., Nakatsu K., Journ. Chem. Phys., **19**, 1061 (1951).
54. Seki S., Momotani M., Nakatsu K., Oshima T., Bull. Chem. Soc. Japan, **28**, 411 (1955).
55. Sawada S., Nomura S., Fujii S., Journ. Phys. Soc. Japan, **13**, 1549 (1958).
56. Sawada S., Nomura S., Fujii S., Yoshida I., Phys. Rev. Lett., **1**, 320 (1958).
57. Solomon A. L., Phys. Rev., **104**, 1191 (1956).
58. Stewart J. E., Journ. Chem. Phys., **26**, 248 (1957).
59. Strijk B., MacGillavry C. H., Rec. trav. chim., **62**, 705 (1943); **65**, 127 (1946).
60. Truter M. R., Nature, **168**, 344 (1951).
61. Truter M. R., Acta Cryst., **7**, 73 (1954).
62. Toyoda H., Niizeki N., Waku S., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1831 (1960).
63. Vernon R. C., Pepinsky R., Final Report, Contract DA-36-039-SC-21, Signal Corps Engineering Laboratories, January 1953.
64. Waku S., Hirabayashi H., Toyoda H., Iwasaki H., Kiriyama R., Journ. Phys. Soc. Japan, **14**, 973 (1959).
65. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **30**, 1010 (1959).
66. Wieder H. H., Journ. Appl. Phys., **31**, 180 (1960).
67. Wyckoff R. W. G., Crystal Structures, vol. II, New York, 1951, Ch. VI, VII.
68. Wyckoff R. W. G., Corey R. D., Zs. Krist., **81**, 386 (1932).
69. Waku S., Masuno K., Tanaka T., Iwasaki H., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1185 (1960).
70. Waku S., Masuno K., Tanaka T., Journ. Phys. Soc. Japan, **15**, 1698 (1960).
71. Ziegler G. E., Phys. Rev., **38**, 1040 (1931).
72. Звонкова З. В., Тагирулатов Ю., Кристаллография, **3**, 553 (1958).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

73. Богданов С. В., Физика твердого тела, **5**, 811 (1963).
74. Вайнштейн Б. К., Дворянкин В. Ф., ДАН СССР, **140**, 111 (1961).
75. Дворянкин В. Ф., Кристаллография, **4**, 925 (1959).
76. Дворянкин В. Ф., Вайнштейн Б. К., Кристаллография, **5**, 589 (1960).
77. Дворянкин В. Ф., Вайнштейн Б. К., Кристаллография, **6**, 949 (1961).
78. Желудев И. С., Сонин А. С., Изв. АН СССР, серия физич., **22**, 1441 (1958).
79. Исмаилзаде И. Г., Аннагиев М. Х., Абдуллаева Х. М., Кристаллография, **6**, 733 (1961).
80. Кулюшин Ю. А., Яценко А. Ф., Физика твердого тела, **5**, 2756 (1963).
81. Кулюшин Ю. А., Яценко А. Ф., Физика твердого тела, **5**, 3334 (1963).
82. Леонидова Г. Г., Физика твердого тела, **5**, 3430 (1963).
83. Лундин А. Г., Александров К. С., Михайлов Г. М., Габуда С. П., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1195 (1960).
84. Лундин А. Г., Габуда С. П., Физика твердого тела, 5, 2009 (1963).
85. Лундин А. Г., Михайлов Г. М., Габуда С. П., ДАН СССР, **136**, 864 (1961).
86. Мерц В. И., Нитше Р., Изв. АН СССР, серия физич., **28**, 681 (1964).
87. Поспелов В. А., Жданов Г. С., ЖФХ, **21**, 879 (1947).
88. Сонин А. С., Желудев И. С., Кристаллография, 8, 57 (1963).
89. Сонин А. С., Желудев И. С., Кристаллография, 8, 283 (1963).
90. Сонин А. С., Желудев И. С., Добржанский Г. Ф., Изв. АН СССР, серия физич., **24**, 1209 (1960).
91. Яценко А. Ф., Кулюшин Ю. А., Рабкин Л. М., Физика твердого тела, 4, 692 (1962).
92. Asao Y., Yoshida I., Ando R., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 442 (1962).
93. Asao Y., Sawada S., Hatta I., Shirai Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1690 (1963).
94. Blinc R., Brenman M., Waugh J. S., Journ. Chem. Phys., **35**, 1770 (1961).
95. Berlincourt D., Jaffe H., Merz W. J., Nitsche R., Appl. Phys. Letters, **4**, 61 (1964).
96. Canut M. L., Mendiola J., Phys. Stat. Sol., 5, 313 (1964).
97. Coufova P., Ceskoslov. Cas. Fys., **13**, 422 (1963).
98. Cunningham J., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 843 (1962).
99. Davis B. L., Adams L. H., Zs. Krist., **117**, 399 (1962).
100. Davis B. L., Adams L. H., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 787 (1963).
101. Fatuzzo E., Harbeke G., Merz W. J., Nitsche R., Roetschi H., Ruppel W., Phys. Rev., **127**, 2036 (1962).
102. Fatuzzo E., Nitsche R., Roetschi H., Zingg S., Phys. Rev., **125**, 514 (1962).
103. Futama H., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 434 (1962).
104. Gesi K., Takagi Y., Japan Journ. Appl. Phys., **3**, 126 (1964).
105. Hamano K., Negishi K., Marutake M., Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 83 (1963).
106. Harbeke G., Journ. Phys. Chem. Solids, **24**, 957 (1963).

107. Hatta I., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1229 (1963).
108. Holuj F., Petch H. E., Canad. Journ. Phys., **38**, 515 (1960).
109. Hoshino S., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 140 (1964).
110. Hoshino S., Sato S., Toyoda K., Japan Journ. Appl. Phys., **2**, 519 (1963).
111. Hoshino S., Shibuya I., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 1352 (1961).
112. Kay M. I., Frazer B. C., Ueda R., Acta Cryst., **15**, 506 (1962).
113. Kern R., Journ. Phys. Chem. Solids, **23**, 249 (1962).
114. Kiriyama R., Kiriyama H., Wada T., Niizeki N., Hirabayashi H., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 540 (1964).
115. Kobayashi J., Yamada N., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 324 (1963).
116. Mitani S., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 481 (1964).
116a. Mori T., Tamura H., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 1247 (1964).
117. Nakagawa T., Sawada S., Kawakubo T., Nomura S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1227 (1963).
118. Nakamura E., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 961 (1962).
119. Nakamura T., Ohi K., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 985 (1963).
120. Nakamura N., Suga H., Chihara H., Seki S., Acta Cryst., **16**, Suppl., A184 (1963).
120a. Nitsche R., Roetschi H., Wild P., Appl. Phys. Lett., **4**, 210 (1964).
121. Nolta J. P., Schubring N. W., Phys. Rev. Lett., **9**, 285 (1962).
122. Nomura S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2440 (1961).
123. Sato Y., Gesi K., Takagi Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2172 (1961).
124. Satyanarayana B. S., Brit. Journ. Appl. Phys., **12**, 563 (1961).
125. Satyanarayana B. S., Journ. Sci. Ind. Res., **B21**, 139 (1962).
126. Sawada S., Nomura S., Asao Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2207 (1961).
127. Sawada S., Nomura S., Asao Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2486 (1961).
128. Shibuya I., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 490 (1961).
129. Shinnaka Y., Journ. Phys. Soc. Japan, **17**, 820 (1962).
130. Takagi Y., Gesi K., Journ. Phys. Soc. Japan, **19**, 142 (1964).
131. Tanisaki S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 579 (1961).
132. Tanisaki S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1181 (1963).
133. Waku S., Masuno K., Tanaka T., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 1158 (1961).
134. Wieder H. H., Clawson A. R., Solid State Electronic., **6**, 255 (1963).
135. Wieder H. H., Clawson A. R., Parkerson C. R., Journ. Appl. Phys., **33**, 1720 (1962).
136. Yamada Y., Shibuya I., Hoshino S., Journ. Phys. Soc. Japan., **18**, 1594 (1963).
137. Yanagi T., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **18**, 1228 (1963).
138. Yoshida I., Sawada S., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 2467 (1961).

Глава X

ПРОБЛЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУР И НОВЫЕ ПОДХОДЫ В ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

§ 1. ВВЕДЕНИЕ

В предыдущих главах мы описали физические свойства различных сегнетоэлектрических кристаллов и при этом дали классификацию сегнетоэлектрических соединений отчасти в соответствии с их структурой, отчасти согласно особенностям их химического строения. Мы видели, что физические свойства целого ряда сегнетоэлектриков в окрестности точки Кюри удовлетворительно описываются феноменологической теорией, развитой Мюллером, Кэди и Девонширом. Однако встречаются и такие сегнетоэлектрики, свойства которых не удается описать феноменологической теорией в ее простейшей форме. Совершенно очевидно, что из-за большого различия свойств разных сегнетоэлектриков невозможно (по крайней мере, в настоящее время) построить единую теорию сегнетоэлектрических явлений.

Главная трудность состоит в том, что для весьма разнородных соединений необходимо установить те определяющие взаимодействия, которые служат причиной возникновения спонтанной поляризации, диэлектрических аномалий и доменной структуры. Мы посвятим эту последнюю главу обзору некоторых экспериментальных и теоретических проблем, возникающих при выяснении природы таких взаимодействий. В этом отношении может оказаться полезным параллельное рассмотрение основных концепций, относящихся к сегнетоэлектричеству, с одной стороны, и к ферро- и антиферромагнетизму — с другой (см., например, монографию Киттеля [14]).

§ 2. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ФЕРРО-И АНТИФЕРРОМАГНЕТИЗМ

В магнитных веществах природа «элементарного момента», ответственного за наблюдаемые явления, установлена совершенно однозначно. Этот момент обусловлен магнитным спиновым (или орбитальным) моментом электрона и связан с определенными атомами и ионами данного кристалла. Величина этого момента, обычно не зависящая от температуры, может быть определена различ-

ными методами, например путем измерения магнитной восприимчивости. Пространственное распределение и ориентация «элементарных моментов» в ферро- и антиферромагнитных материалах могут быть установлены с помощью нейтронографических исследований [2, 24].

В случае сегнетоэлектрических материалов существование постоянного электрического момента не всегда является несомненным. Существует несколько типов кристаллов (например, триглицинсульфат, дигидрофосфат калия, сегнетова соль и тиомочевина), в которых постоянный электрический момент может быть приписан определенным ионам или группам ионов, причем этот момент можно считать не зависящим от температуры. Идентификация этих моментов может быть сделана только в ходе весьма тщательных структурных исследований. Обычно фазовые переходы, имеющие место в этих кристаллах, можно рассматривать как переходы между упорядоченным и неупорядоченным состояниями. Однако даже и для этих соединений, как мы уже отмечали раньше, никоим образом нельзя пренебречь вкладом «фона» и взаимодействием с ним. Вместе с тем имеются и иные кристаллы, например титанат бария и титанат свинца, в которых, по всей вероятности, постоянные электрические моменты не существуют. Эти кристаллы претерпевают так называемые переходы смещения, причем роль, которую играют отдельные ионы в возникновении ионной поляризации, опять-таки можно определить только путем самых тщательных структурных исследований.

После того как структура соединения установлена и диполи достаточно надежно идентифицированы, задача сводится к рассмотрению взаимодействия между этими диполями, находящимися в среде с большой поляризуемостью. В сильно магнитных веществах природа подобных взаимодействий известна очень хорошо — это один из типов так называемого обменного взаимодействия. Обменные силы относятся к категории короткодействующих. В то же время в диэлектриках вообще и в сегнетоэлектриках в частности такую же важную роль часто играют дальнодействующие силы (типа кулоновских).

При современном уровне знаний задачу об определении типов сил взаимодействия между диэлектрическими диполями удается решить лишь в очень небольшом числе благоприятных случаев. Дальнодействующие силы в ряде случаев можно описывать с помощью надлежащим образом выбранной лоренцевой поправки к внутреннему полю. Современным классическим примером успешного применения этого метода является созданная Слейтером [25] теория кристаллов $BaTiO_3$. Однако если кристалл обладает не кубической или псевдокубической, а более сложной структурой, то при применении этого метода могут возникнуть непреодолимые

трудности. Что же касается короткодействующих сил, то при их рассмотрении возникают еще более трудные задачи, общий метод решения которых пока отсутствует. Рассмотрение короткодействующих сил оказалось плодотворным лишь в единственном случае кристалла KH_2PO_4, для которого теория Слейтера [26] позволяет объяснить сегнетоэлектрический переход. Важно подчеркнуть, что в этой теории дальнодействующие силы играют весьма малую роль.

Кокрен [7] подошел к проблеме по-новому и связал проблему возникновения сегнетоэлектрической активности с динамикой решетки. Такой подход, по-видимому, позволит правильно учесть как дальнодействующие, так и короткодействующие силы. Мы остановимся на нем несколько подробнее в § 5. Однако, прежде чем перейти к этому вопросу, целесообразно обсудить некоторые проблемы, связанные с определением структуры сегнетоэлектриков с помощью рентгеновских лучей. Вначале мы рассмотрим неоднозначность результатов структурных исследований, которая обусловлена псевдосимметричным характером сегнетоэлектрических фаз, а затем остановимся на проблеме определения абсолютных конфигураций структур таких кристаллических фаз.

§ 3. СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Структурный анализ сегнетоэлектрических кристаллов обычно подразделяется на два этапа. Для удобства дальнейшего изложения первый этап мы назовем «обычным» структурным анализом исходной фазы кристалла, т. е. фазы, существующей выше температуры Кюри. В отдельных случаях достаточно знать исходную структуру, чтобы выдвинуть разумное предположение о механизме сегнетоэлектрического перехода. Конечно, справедливость теоретической модели должна быть подтверждена структурным исследованием сегнетоэлектрической фазы; теория сегнетоэлектрических явлений в кристаллах KH_2PO_4, развитая Слейтером [26], может служить наиболее типичным примером теории такого рода.

Второй этап структурного анализа состоит в точном определении координат атомов в сегнетоэлектрической фазе. Обычно положения атомов в сегнетоэлектрической фазе лишь незначительно отличаются от их положений в исходной фазе, обладающей более высокой симметрией. По этой причине структуры сегнетоэлектрических фаз кристаллов часто называют «псевдосимметричными». Трудности, возникающие при точном определении структуры сегнетоэлектриков, как раз и связаны с ее псевдосимметричным характером, обусловленным малыми отклонениями атомов от их положения в исходной структуре.

Вначале нужно определить пространственную группу. Если пространственная группа более высокосимметричной исходной фазы известна, то обычно остается небольшой выбор пространственных групп, возможных для кристалла ниже его точки Кюри[1]). В некоторых случаях ($BaTiO_3$, KH_2PO_4, сегнетова соль и др.) пространственная группа определяется без труда. При рассмотрении же антисегнетоэлектрических кристаллов ($NaNbO_3$, $PbZrO_3$ и др.) неопределенность при выборе пространственной группы значительно больше, так как число конфигураций, которые можно получить из центросимметричной структуры путем антипараллельных смещений атомов, больше, чем в случае параллельных смещений[2]). Вусден [35] и Мегоу и Уэллс [18] развили методику и для таких случаев, причем последние авторы успешно применили ее при анализе $NaNbO_3$.

После того как определена пространственная группа, можно приступить к точному определению координат x_j, y_j, z_j каждого j-го атома в структуре. Задача считается решенной, когда достигнуто наилучшее совпадение между экспериментальными и вычисленными (по модели) структурными факторами. Значения модулей *экспериментальных* структурных амплитуд определяются из интенсивностей $I(h, k, l)$ рентгеновских отражений по следующей формуле:

$$|F_{\text{эксп}}(h, k, l)| = \text{const} \cdot \sqrt{\frac{I(h, k, l)}{Lp}},$$

где Lp — лоренц-поляризационный фактор.

Вычисленная структурная амплитуда определяется с помощью соотношения

$$F_{\text{вычисл}}(h, k, l) = \sum_{j=1}^{N} f_j \exp[2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j)], \qquad (10.1)$$

где f_j — амплитуда атомного рассеяния, уже рассматривавшаяся нами в гл. IV, § 6, а N — число атомов в элементарной ячейке. Выражение для вычисленной структурной амплитуды можно переписать несколько иначе:

$$F_{\text{вычисл}}(h, k, l) = \sum_{j=1}^{N} f_j \cos 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) + \\ + i \sum_{j=1}^{N} f_j \sin 2\pi (hx_j + ky_j + lz_j) = A + iB. \qquad (10.2)$$

---

[1]) Изменения точечной и пространственной симметрии при любых возможных сегнетоэлектрических фазовых переходах без кратного увеличения параметров элементарной ячейки (такими являются почти все подобные переходы) протабулированы в [41, 46].— *Прим. ред.*

[2]) См. [44, 42, 43].— *Прим. ред.*

Трудности, возникающие при анализе псевдосимметричных структур, впервые почувствовал и подчеркнул Эванс [11] в ходе рентгеновского исследования $BaTiO_3$[1]). Эванс показал, что в процессе приближения вычисленных структурных факторов к экспериментальным имеет место «взаимодействие» позиционных и температурных параметров легких атомов данной структуры. Причина такого взаимодействия лежит в следующем. Интенсивность рассеяния тяжелым атомом бария настолько больше интенсивности рассеяния легкими атомами кислорода, что необычайно трудно различить вклад, вносимый в картину рентгеновского рассеяния небольшими смещениями атомов кислорода и их тепловыми колебаниями. Эта проблема была подробно рассмотрена Ширане и др. [27] в ходе определения структуры $PbTiO_3$.

Чтобы понять возникновение неоднозначности при решении подобных задач, обратимся к схемам, приведенным на фиг. 10.1. Каждая из четырех схем представляет возможную проекцию элементарной ячейки $BaTiO_3$ на плоскость (100). В вершинах квадратов расположены атомы Ba, атом Ti — в середине, атомы O_I — над титаном, атомы O_{II} для простоты не показаны. Во всех четырех случаях смещение атома Ti одинаково и считается положительным, а смещение атомов O_I равно нулю в случае *а*, отрицательно в случае *б* и положительно в случае *в*. Рентгенографически возможно отличить модель *а* от моделей *б* и *в*, но весьма трудно отличить друг от друга модели *б* и *в*. В самом деле, интенсивности рентгеновских отражений пропорциональны квадрату структурной амплитуды F, т. е. величине

$$F^2 = A^2 + B^2 = \Big(\sum_{j=1}^{N} A_j\Big)^2 + \Big(\sum_{j=1}^{N} B_j\Big)^2 = \\ = (A_{Ba} + A_{Ti} + A_{O_I})^2 + (B_{Ti} + B_{O_I})^2. \qquad (10.3)$$

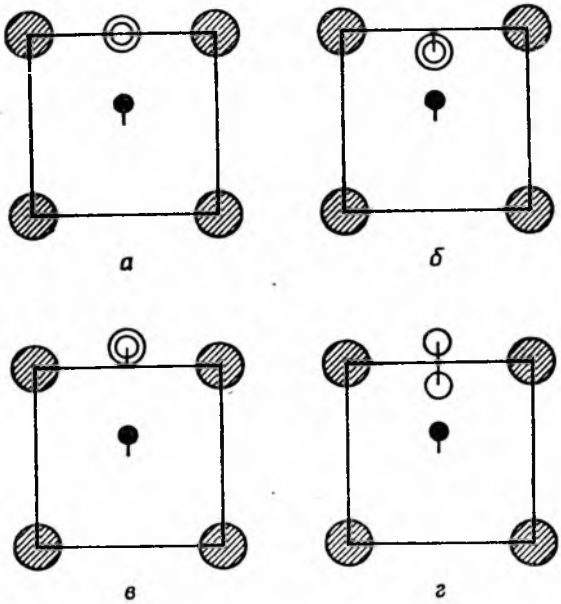
Атом бария не дает вклада в мнимую часть структурной амплитуды, так как он находится в начале координат и для него $2\pi l\delta z_{Ba} \equiv 0$.

Совершенно ясно, что три модели *а*, *б* и *в*, изображенные на фиг. 10.1, характеризуются одинаковыми значениями A_{Ti} и B_{Ti} и отличаются только значениями A_{O_I} и B_{O_I}. Для моделей *б* и *в* значения члена A_{O_I} одинаковы, а члены B_{O_I} у них равны по абсолютной величине, но имеют противоположные знаки. Поскольку члены A относительно велики, практически возможно различить вариант *а*, с одной стороны, и варианты *б* и *в* — с другой. Однако член B_{O_I} имеет гораздо меньшую величину, поэтому различить модели *б* и *в* едва ли возможно в пределах точности эксперимента.

---

[1]) См. также [49, 50].— *Прим. ред.*

Рассмотрим еще одну, фиктивную модель *г*, где «половина» кислорода смещена на расстояние $+\delta$, а вторая «половина»— на расстояние $-\delta$. В этом случае величина B_{O_I} будет равна нулю, а величина A_{O_I} сохранится такой же, как и для моделей *б* и *в*. Следовательно, величина F^2 оказывается очень близкой для всех трех моделей: *б*, *в* и *г*. Таким образом, когда смещение δ мало,



Фиг. 10.1. Схематическое изображение возможных конфигураций, возникающих при смещении кислородных атомов O_I в ячейке $BaTiO_3$ (по Ширане и др. [28]).

распределение рентгеновских интенсивностей, соответствующее модели *г*, почти не отличается от распределения для модели, в которых предполагаются сильные анизотропные тепловые колебания атомов O_I вдоль вертикальной оси (см. фиг. 10.1).

Эти качественные соображения иллюстрируют те трудности, с которыми приходится сталкиваться при попытке точного определения координат атомов в псевдосимметричных структурах с помощью рентгеновских методов. Для кристаллов со структурой, более сложной, чем структура $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$ (например, KH_2PO_4 и сегнетова соль), в общем маловероятно, чтобы мнимые части были меньше действительных частей для всех структурных амплитуд. Это означает, что вклад суммы всех членов B_j в интен-

сивность [см. (10.3)] уже не будет пренебрежимо малым, хотя значения отдельных B_j определить трудно. Вместе с тем при определении таких сложных структур необходимо знать интенсивности значительно большего числа рефлексов, чем в случае простых псевдокубических структур. В большинстве случаев однозначное решение может быть получено, как уже указывалось в предыдущих главах, при использовании метода дифракции нейтронов. При этом структурная амплитуда обычно такова, что члены B и A имеют один порядок величины, поэтому различить модели *а*, *б*, *в* и *г*, представленные на фиг. 10.1, гораздо проще.

В предыдущих главах мы показали, что структурные характеристики некоторых сегнетоэлектриков установлены с достаточно высокой точностью. Следует подчеркнуть, что определение структуры с высокой точностью требует большой затраты времени и труда, которая не всегда должным образом окупается, так как атомный механизм, приводящий к возникновению сегнетоэлектрического эффекта, не во всех случаях может быть однозначно определен из структурных данных. При исследовании магнитных материалов методами нейтронной дифракции опять-таки складывается иная ситуация, поскольку такие исследования обычно позволяют однозначно определить расположение магнитных диполей.

§ 4. АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ СТРУКТУР СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Как известно, если в элементарной ячейке определенного кристалла содержится более одного сорта атомов, то может возникнуть дополнительная разность фаз между рентгеновскими пучками, рассеянными различными атомами, по сравнению с обычной разностью фаз, обусловленной расположением атомов относительно друг друга. В рентгеноструктурном анализе обычно принимается, что изменение фазы рентгеновских лучей в процессе рассеяния одинаково для всех атомов, входящих в данное соединение. Из этого вытекает так называемый закон Фриделя:

$$|F(h, k, l)| = |F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|, \tag{10.4}$$

который означает, что интенсивности рентгеновских отражений от противоположных сторон одной и той же системы плоскостей решетки равны между собой. Следовательно, обычный рентгеноструктурный анализ не может различить прямое и обратное направления полярной оси в кристалле [13]. При исследовании структуры сегнетоэлектрического кристалла обычно необходимо приложить в направлении полярной оси постоянное электрическое поле для того, чтобы иметь дело с однодоменным кристаллом. При этом интенсивность любого рефлекса не зависит от того, ориен-

тировано ли поле в положительном или отрицательном направлении полярной оси[1]).

Чтобы пояснить, какую роль может играть это ограничение, приведем несколько конкретных примеров. Рассмотрим простые структуры типа $BaTiO_3$ и $PbTiO_3$. Выберем начало таким образом, чтобы кислороды O_{II} не смещались при возникновении сегнетоэлектрической фазы (см. гл. IV, § 6, и гл. V, § 5). Было *принято*, что смещение иона Ti происходит в положительном направлении поляризующего поля, а смещение ионов O_I — в противоположном направлении. Это предположение представляется вполне логичным, однако a priori не ясно, почему дело должно обстоять именно так, особенно если учесть, что спонтанная поляризация, по-видимому, вызывает сильное искажение электронного облака. Как отметил Кенциг [15], этот вопрос представляет особый интерес для $PbTiO_3$, у которого аномалии выражены, вообще говоря, более ярко, чем у $BaTiO_3$.

Проблема определения знака спонтанной поляризации становится еще труднее в случае кристаллов со структурой более сложной, чем перовскитовая. Для KH_2PO_4 этот вопрос был вкратце рассмотрен в гл. III, § 7. Напомним, что Бэкон и Пиз [3] рассчитали спонтанную поляризацию в кристалле KH_2PO_4, исходя из распределения зарядов, соответствующего присутствию ионов P^{3-} и K^+ (эффективные заряды ионов O и H не учитывались), и получили значение $4{,}7 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}. Данные, приведенные в табл. 10.1, указывают, что в этом случае спонтанная поляризация направлена в сторону, противоположную направлению смещения иона фосфора. Соответствующая модель схематически изображена на фиг. 10.2, *б*, из которой видно, что водородные атомы расположены ближе к «верхним» кислородам каждой группы PO_4, а ионы фосфора смещены в направлении, противоположном направлению вектора спонтанной поляризации. На фиг. 10.2 принято, что в обоих случаях вектор спонтанной поляризации направлен вверх. Если же рассчитать величину спонтанной поляризации, исходя из полных зарядов ионов K^+ и P^{5+}, то мы получим почти то же самое значение $5{,}0 \cdot 10^{-6}$ *к/см*^{2}, но в этом

[1]) Это утверждение справедливо, разумеется, только в том случае, когда изменение знака электрического поля не изменяет направления осей. Как показали Бэкон и Пиз [3] в ходе нейтронографического изучения структуры KH_2PO_4, интенсивности отражений (400) и (16, 00) изменяются примерно в 10 раз при изменении направления смещающего поля. В этом случае при изменении направления поля оси *a* и *b* ромбической ячейки меняются местами, в результате чего рефлексы (400) и (16, 00) переходят в рефлексы (040) и (0, 16, 0) с соответствующими изменениями структурных амплитуд и интенсивностей. Вместе с тем интенсивности отражений типа (00*l*) не изменяются при изменении направления смещающего поля.

Таблица 10.1

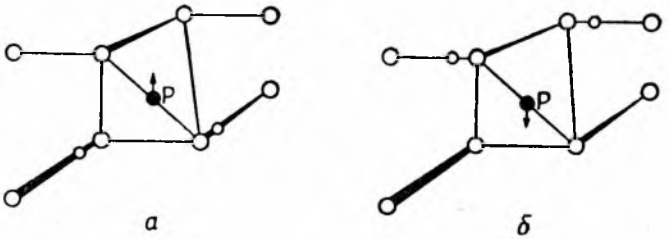
Спонтанная поляризация KH_2PO_4, вычисленная для различных эффективных зарядов ионов

δz—смещения ионов, определенные из координатных параметров, полученных Бэконом и Пизом [3]. Модель *б* была также предложена Бэконом и Пизом.

Ион	δz, Å	Эффективные заряды	
		модель *а*	модель *б*
K	—0,04	+1	+1
P	+0,08	+5	—3
H	—0,02	+1	—
Спонтанная поляризация, 10^{-6} *к/см*^{2}		+5,0	—4,7

случае направление спонтанной поляризации будет соответствовать направлению смещения атома фосфора (фиг. 10.2, *а*).

Эти и подобные им неоднозначности, встречающиеся при расшифровках нецентросимметричных структур, можно устранить,



Ф и г. 10.2. Две схематические модели смещения ионов в кристаллах KH_2PO_4.

На схеме представлены $(H_2PO_4)^-$-группы противоположных полярностей. Спонтанная поляризация кристалла в обоих случаях направлена «вверх». Заряд иона фосфора принят равным +5 в модели *а* и —3 в модели *б* (см. табл. 10.1).

если воспользоваться методом аномального рассеяния рентгеновских лучей. Предположение о том, что фаза рентгеновских лучей изменяется одинаково при рассеянии на разных атомах, справедливо лишь в том случае, когда частота рентгеновских лучей в падающем пучке много меньше частоты колебаний осцилляторов в *K*-, *M*- или *L*-оболочках. Если же дело обстоит не так,

т. е. длина волны рентгеновских лучей меньше значения, соответствующего, например, краю K-полосы поглощения, то частота рентгеновского излучения будет совпадать с частотой осциллятора K-континуума, вследствие чего возникнет аномальная дисперсия (см., например, монографию Джеймса [13]). В этом случае амплитуду атомного рассеяния следует считать комплексным числом:

$$f = f_0 + \Delta f' + if'' = f' + if'', \tag{10.5}$$

где f_0 — амплитуда атомного рассеяния для длин волн, малых по сравнению с краем полосы поглощения; эта амплитуда не зависит от длины волны первичного пучка, в то время как $\Delta f'$ и f'' — это действительная и мнимая части f, зависящие от λ_0. Присутствие мнимой части f означает, что к результирующей волне добавляется компонента, которая в каждой точке кристалла имеет фазу, противоположную фазе падающей волны; это приводит к постепенному ослаблению проходящего пучка, или, иными словами, к поглощению. Теперь квадрат структурной амплитуды записывается в виде

$$|F(h,k,l)|^2 = \sum_{j,i} (f_j' f_i + f_j'' f_i'') \cos 2\pi [h(x_j - x_i) + k(y_j - y_i) + l(z_j - z_i)] +$$
$$+ \sum_{j,i} (f_j' f_i'' - f_j'' f_i') \sin 2\pi [h(x_j - x_i) + k(y_j - y_i) + l(z_j - z_i)]. \tag{10.6}$$

Отсюда следует, что закон Фриделя в этом случае уже не выполняется, т. е.

$$|F(h, k, l)| \neq |F(\bar{h}, \bar{k}, \bar{l})|.$$

Это положение было блестяще подтверждено Костером и др. [16] в экспериментах с цинковой обманкой, а позднее использовано Бейфутом [4] при определении абсолютных конфигураций структур, которые могут иметь две энантиоморфные модификации. Сравнительно недавно Окайя, Саито и Пепинский [19, 21] развили метод, позволяющий получать сведения как непосредственно о структуре, так и об истинном расположении (нецентросимметричном) неаномально рассеивающих атомов относительно аномально рассеивающих атомов, т. е. об абсолютной конфигурации. Эта последняя задача решается путем построения нечетных рядов Фурье с коэффициентами $|F(h, k, l)|^2$, т. е. нечетной функции Паттерсона:

$$P_{\text{нечетн}}(u, v, w) = \sum_{\substack{h,k,l \\ -\infty}}^{+\infty} |F(h, k, l)|^2 \sin 2\pi (hu + kv + lw). \tag{10.7}$$

Эта нечетная функция имеет пики высотой $(f_j' f_i'' - f_j'' f_i')$ в точках $(u, v, w) = (x_j - x_i,\ y_j - y_i,\ z_j - z_i)$ и пики высотой $-(f_j' f_i'' - f_j'' f_i')$ в точках $(-u, -v, -w) = (x_i - x_j,\ y_i - y_j,\ z_i - z_j)$.

Если j-й и i-й атомы принадлежат к одному сорту, то пики в точках $\pm (x_j - x_i,\ y_j - y_i,\ z_j - z_i)$ нечетной функции Паттерсона исчезают. Следовательно, эта функция отражает взаимодействие только атомов различного сорта. Если имеется лишь один атом (обозначим его через m), который аномально рассеивает рентгеновские лучи, то мы получим

$$f'_j = f_j,\ f''_j = 0 \quad \text{для} \quad j \neq m$$

и

$$f''_j \neq 0 \quad \text{для} \quad j = m.$$

Следовательно, функция $P_{\text{нечетн}}(u,v,w)$ имеет пики высотой $f_j f''_m$ в точках $(x_j - x_m,\ y_j - y_m,\ z_j - z_m)$ и высотой $-f_j f''_m$ в точках $(x_m - x_j,\ y_m - y_j,\ z_m - z_j)$. Мы можем различить положительные и отрицательные пики, а следовательно, точно определить величину и направление (включая знак) вектора между m-м и j-м атомами. Если имеется только один аномально рассеивающий атом на ячейку, то можно написать

$$|F(h,k,l)|^2 - |F(\bar{h},\bar{k},\bar{l})|^2 = 2f''_m \sum_j f_j \sin 2\pi [h(x_j - x_m) + k(y_j - y_m) + l(z_j - z_m)]. \quad (10.8)$$

Таким образом, разность между интенсивностями $I(h,k,l)$ и $I(\bar{h},\bar{k},\bar{l})$ зависит только от мнимой компоненты амплитуды атомного рассеяния аномально рассеивающего атома и от распределения остальных атомов относительно аномально рассеивающего. Чем больше компонента f''_m, тем значительнее разность $I(h,k,l) - I(\bar{h},\bar{k},\bar{l})$.

Эта разность будет экспериментально обнаруживаться, если величина f''_m примерно больше 3. Значения компоненты f''_m могут достигать 3—3,5, если K_α-излучение возбуждается на антикатоде, вещество которого имеет атомный номер на 2—3 единицы больший, чем аномально рассеивающий атом [21]. Однако обычно обе величины f'' и $\Delta f'$ относительно малы (для K-электронов) [13]. В 1955 г. Доубен и Темплтон [9] опубликовали значения $\Delta f'$ и f'' для всех атомов с атомным номером, бо́льшим 20. Эти значения были рассчитаны путем учета вклада K-, L- и M-электронов и оказались гораздо больше тех, которые были получены при учете лишь K-электронов. Так, например, для Ba при CuK_α-излучении $f'' = 8{,}9$ и $\Delta f' = -2{,}1$.

В последние годы метод аномального рассеяния широко применялся для нахождения абсолютных конфигураций структур различных сегнетоэлектриков. Окайя и др. [20] исследовали струк-

туру $BaTiO_3$ с помощью FeK_α и CoK_α-излучений, причем основное внимание обратили на различие между $|F(h01)|^2$ и $|F(\bar{h}01)|^2$. Хотя отношение интеисивностей отражений от противоположных сторон одной и той же системы плоскостей решетки изменялось всего в пределах от 1,05 до 0,95, полученные результаты подтвердили, что ионы Ti действительно смещены в положительном направлении вектора спонтанной поляризации, если начало исходной системы отсчета выбрано так, что z-координата иона O_{II} равна нулю. Разумеется, именно такой результат и следовало ожидать, но вместе с тем важно иметь прямое экспериментальное подтверждение этого факта.

Унтерлейтнер и др. [34] исследовали абсолютную конфигурацию структуры кристаллов KH_2PO_4, но не непосредственно на этом кристалле, а на изоморфном кристалле KD_2AsO_4. Это соединение было выбрано потому, что величина f'' для использованного MoK_α-излучения для As больше ($f'' = 2{,}2$), чем для P. Точка Кюри кристаллов KD_2AsO_4 лежит при 162° K (см. гл. III, § 6), однако исследования проводились при комнатной температуре, но на деформированных кристаллах. Конфигурация, аналогичная существующей в сегнетоэлектрической фазе, создавалась в кристалле при комнатной температуре напряжениями сжатия вдоль [110] за счет соответствующего пьезоэлектрического эффекта.

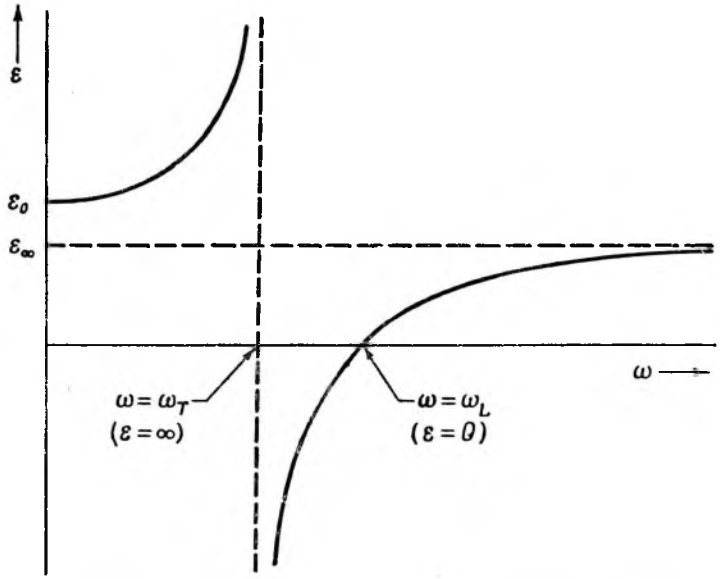
Согласно полученным данным, знак поляризации соответствует смещению атомов P в PO_4-тетраэдрах, как схематически показано на фиг. 10.2, *а*. Этот результат противоположен рассмотренному выше предположению Бэкона и Пиза [3], однако он представляется более разумным, так как согласуется с моделью, использующей более общепринятое значение заряда иона фосфора (см. табл. 10.1). Интересно, однако, подчеркнуть, что этот результат нельзя было ожидать на основании упрощенной схемы диполей $(H_2PO_4)^-$, так как положительные водородные атомы оказываются расположенными на отрицательном конце диполя.

Унтерлейтнер и др. [34] исследовали также абсолютную конфигурацию структуры сегнетоэлектрической фазы триглицинсульфата. Для возбуждения атомов S в группах SO_4 применялось CuK_α-излучение. При этом подтвердилось предположение Хошино и др. [12] о том, что группа $(NH)^{3+}$ смещена в направлении вектора поляризации.

§ 5. КОЛЕБАНИЯ РЕШЕТКИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО

В настоящее время наиболее перспективным методом рассмотрения проблемы сегнетоэлектричества представляется трактовка ее с точки зрения динамики кристаллической решетки

[1, 7, 17][1]). Основная идея подобного подхода достаточно проста, и мы попытаемся изложить ее с помощью качественных соображений. Эта идея базируется на возможном существовании низкочастотных оптических колебаний непосредственно выше точки Кюри у тех сегнетоэлектриков, которые обнаруживают большую



Ф и г. 10.3. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты (схема).

аномалию диэлектрической проницаемости. Рассмотрим известную дисперсионную формулу для диэлектрической проницаемости в гипотетическом случае нулевого затухания (см., например, книгу Борна и Хуан Куня [5]):

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{b_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2}, \qquad (10.9)$$

где ε_∞ — диэлектрическая проницаемость на высоких (оптических) частотах; ω_i^2 — мера величины возвращающей силы, соответствующей i-му оптическому колебанию, а b_i — сила связи этого колебания с приложенным полем E. Для данного типа колебаний частотная зависимость диэлектрической проницаемости известна достаточно хорошо (фиг. 10.3): диэлектрическая

[1]) См. также [40].— *Прим. ред.*

проницаемость стремится к бесконечности при частоте $\omega = \omega_i$ и обращается в нуль при частоте $\omega = \omega_i (\varepsilon_0/\varepsilon_\infty)^{1/2}$. Статическая диэлектрическая проницаемость ε_0 определяется выражением

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{b_i^2}{\omega_i^2}. \qquad (10.10)$$

Именно эта величина у многих сегнетоэлектриков становится очень большой в точке Кюри. Наоборот, оптическая константа ε_∞ очень слабо зависит от температуры (см., например, фиг. 4.11), поэтому аномалия ε_0 может быть объяснена только в том случае, когда второй член выражения (10.10) имеет очень большую величину.

Предполагая, что константы связи b_i остаются конечными при всех интересующих нас температурах, мы должны сделать вывод, что возвращающая сила, по крайней мере для одного из колебаний, становится очень малой (или равной нулю) при определенной температуре — температуре Кюри T_c. Логично постулировать, что возвращающая сила, соответствующая этому особому колебанию, пропорциональна $(T - T_c)$; тогда выражение (10.10) принимает форму закона Кюри — Вейсса. Особое колебание, для которого это имеет место, можно назвать сегнетоэлектрическим колебанием [17]. Задача теории состоит в том, чтобы количественно обосновать вышеприведенные рассуждения и дать способ расчета частоты ω_i, соответствующей возвращающей силе сегнетоэлектрического колебания.

Такая теория по необходимости должна оперировать с очень простой структурой, ибо только в этом случае можно преодолеть чисто математические трудности. Поэтому естественно для начала попытаться воспользоваться теми удачными представлениями, которые применялись в теории диэлектрических свойств щелочно-галоидных кристаллов. Как известно, эта теория в своем простейшем виде основывается на предположении о том, что в различных кристаллах каждому иону может быть приписана определенная поляризуемость. Как мы уже упоминали, Тессман и др. [33] сделали такое предположение для электронной поляризуемости, а Робертс [22] — для полной (т. е. электронной плюс ионной) поляризуемости. Робертс [23] развил также классическую модельную теорию диэлектрической проницаемости щелочно-галоидных кристаллов.

Использование поляризуемостей ионов очень удобно при оценке диэлектрических свойств различных соединений, однако нельзя забывать о том, что этот метод справедлив только в том случае, когда поляризуемость предполагается не зависящей от объема; иными словами, величина поляризуемостей не должна

изменяться, например, при сжатии вещества. Между тем Сцигети [29, 30] показал, что это условие не выполняется; при расчете оптических колебаний даже простого ионного кристалла, где все положительные ионы смещены относительно отрицательных, необходимо учитывать силы, обусловленные перекрытием электронных оболочек ближайших и следующих за ними соседей. Учет перекрытия электронных оболочек ближайших соседей позволил Сцигети получить соотношение между дисперсионной частотой и сжимаемостью. Однако это соотношение лишь приблизительно соответствует экспериментальным результатам для кристаллов щелочно-галоидных соединений и простых окислов.

Борн и Хуан Кунь [5], рассматривая эту проблему, указали ряд причин, которые могут обусловливать расхождение между экспериментальными и рассчитанными величинами сжимаемости, а именно: в теории не учитываются вандерваальсовы силы и перекрытие электронных оболочек вторых соседей, а также возможные в некоторых случаях отклонения от идеальной ионной структуры. Сцигети также установил, что перекрытие электронных оболочек соседних ионов должно сопровождаться их «деформацией» и что эти деформации могут изменить силу связи с эффективным полем, действующим на ионы. Феноменологическое рассмотрение подобных деформаций было проведено Борном и Хуан Кунем [5], которые, однако, не исследовали подробно их природу. Эту проблему рассмотрели также Ямашита и Куросава [38, 39], применив квантовомеханический подход, а позднее к ней вновь возвратились Дик и Оверхаузер [10]. Используя квантовомеханическое рассмотрение короткодействующих сил отталкивания между ближайшими соседями, последние авторы предложили простую физическую модель этих взаимодействий, которая дала им возможность провести количественные расчеты.

Модель Дика и Оверхаузера основывается на представлении о том, что приложенное электрическое поле сильнее влияет на внешние электроны иона, чем на электроны внутренних оболочек, так как первые менее жестко связаны. Соответственно этому можно считать, что ионы с электронной оболочкой инертных газов состоят из внешней сферической оболочки, содержащей n электронов, и остова из ядра и оставшихся электронов. В электрическом поле оболочка сохраняет свой сферически симметричный заряд, но смещается как целое относительно остова. Конечная поляризуемость обеспечивается гармонической возвращающей силой, которая возникает между остовом и оболочкой. Два неизвестных параметра (n и упругая константа в выражении для возвращающей силы) выбираются на основании данных по поляризуемости и дисперсии в ультрафиолетовой области соответствующего инертного газа.

Используя эту модель, Дик и Оверхаузер ввели два новых механизма поляризации, которыми пренебрегали в более простой теории диэлектрических явлений, а именно поляризацию за счет «короткодействующих сил» и поляризацию, вызванную «обменным взаимодействием». Короткодействующие силы возникают в том случае, когда одноименно заряженные ионы приближаются друг к другу, так как при этом оболочки ионов отталкиваются и стремятся сместиться относительно ионных остовов. Это эквивалентно поляризации ионов, которая может оказаться различной у отрицательных и положительных ионов в зависимости от возвращающей силы и заряда оболочек ne. Поляризация за счет обменного взаимодействия возникает из-за перекрытия электронных оболочек ионов. Это обусловленное обменным взаимодействием изменение распределения заряда также приводит к отталкиванию между ближайшими соседями и вызывает появление отличного от нуля суммарного дипольного момента единицы объема. Модель Дика и Оверхаузера в приложении к кристаллам смогла разъяснить многие противоречия более ранних теорий.

Кокрен [7] на основе модели Дика и Оверхаузера развил свою теорию сегнетоэлектричества для простейшей модели двухатомных кубических кристаллов. Эта теория [36] приводит к следующим выражениям для частот поперечных и продольных оптических колебаний при волновом векторе, равном нулю:

$$\overline{M}\omega_T^2 = R_0' - \frac{4\pi}{9v}(\varepsilon_\infty + 2)(Z'e)^2, \tag{10.11}$$

$$\overline{M}\omega_L^2 = R_0' + \frac{8\pi}{9v\varepsilon_\infty}(\varepsilon_\infty + 2)(Z'e)^2, \tag{10.12}$$

где $\overline{M}$ — приведенная масса ионной пары, определяемая соотношением

$$\frac{1}{\overline{M}} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}.$$

Здесь M_1 и M_2 — массы двух ионов, v — объем элементарной ячейки, $Z'e$ — эффективный ионный заряд и R_0' — короткодействующая возвращающая сила. Две последние величины зависят от параметров оболочки, принятых в модели. Для таких кристаллов, как NaI [36, 37], член R_0' в правой части выражения (10.11) в 2 раза больше второго члена, определяемого кулоновским взаимодействием. Весьма интересен случай, когда оба эти члена становятся равными друг другу. Теория показывает, что частота поперечного оптического колебания ω_T может обращаться в нуль без того, чтобы кристалл стал неустойчивым по отношению к другим оптическим колебаниям. Действительно, частоты всех поперечных оптических колебаний, для которых волновой вектор

не близок нулю могут иметь обычные значения. Следовательно, мы можем постулировать, что

$$\frac{\overline{M}\omega_T^2}{R_0'} = 1 - \frac{4\pi}{9vR_0'}(\varepsilon_\infty + 2)(Z'e)^2 = \eta(T - T_c); \tag{10.13}$$

тогда, используя соотношение

$$\frac{\omega_T^2}{\omega_L^2} = \frac{\varepsilon_\infty}{\varepsilon_0}, \tag{10.14}$$

получаем закон Кюри — Вейсса:

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{4\pi}{9vR_0'\eta}(\varepsilon_\infty + 2)^2 (Z'e)^2 \frac{1}{T - T_c}. \tag{10.15}$$

Отметим, что это выражение представляет собой модификацию одного из соотношений, ранее выведенных Сцигети [29, 30]. Как нетрудно видеть, константа Кюри C определяется следующим образом:

$$C = \frac{4\pi}{9vR_0\eta}(\varepsilon_\infty + 2)^2 (Z'e)^2 \approx \frac{\varepsilon_\infty + 2}{\eta}. \tag{10.16}$$

Из (10.15) следует, что ε_0 стремится к бесконечности, когда T приближается к T_c; из соотношения же (10.13) вытекает, что при этом ω_T^2 обращается в нуль. Чтобы несколько лучше понять смысл этих результатов, рассмотрим ионную поляризуемость элементарной ячейки

$$\alpha_{\text{ион}} = \frac{(Z'e)^2}{R_0'} \tag{10.17}$$

и электронную поляризуемость

$$\frac{4\pi\alpha_{\text{эл}}}{3v} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2}. \tag{10.18}$$

При этом условие $\omega_T^2 = 0$ эквивалентно условию

$$\frac{4\pi}{3v}(\alpha_{\text{ион}} + \alpha_{\text{эл}}) = 1, \tag{10.19}$$

т. е. условию $4\pi/3$-катастрофы [см. (4.61)].

Оценку порядка величины ω_T можно провести, исходя из соотношения (10.14). Типичные значения частот продольных оптических колебаний в ионных кристаллах [5] составляют около 10^{13} *гц* и соответственно $\omega_L^2 \sim 4 \cdot 10^{27}$ $(гц)^2$; с другой стороны, отношение $\varepsilon_\infty/\varepsilon_0$ в точке Кюри для типичных сегнетоэлектриков равно примерно 10^{-4}—10^{-5}. Следовательно, ω_T имеет величину порядка 10^{11} *гц*. Согласно более точным расчетам, проведенным Кокреном [7] для $BaTiO_3$ и других перовскитовых сегнетоэлектри-

ков, частота сегнетоэлектрического колебания при температурах чуть выше точки Кюри равна $(2 \div 3) \cdot 10^{11}$ *гц*. Эта частота необычно низка для оптических колебаний и, к сожалению, лежит в миллиметровом диапазоне волн, в котором постановка эксперимента затруднительна. Напомним, что Бенедикт и Дюран [6] не обнаружили дисперсии у монокристаллов $BaTiO_3$ вплоть до частоты $2{,}4 \cdot 10^{10}$ *гц* (см. гл. IV, § 2). В настоящее время еще нет данных о диэлектрических свойствах сегнетоэлектриков в миллиметровом диапазоне длин волн.

В заключение нам хотелось бы сказать, что теория Кокрена дает ясную картину суммарного эффекта короткодействующих и дальнодействующих сил в сегнетоэлектриках. Однако в настоящее время на основе этой теории еще трудно дать физическое объяснение причин, в силу которых в кристалле выполняется условие $\omega_T = 0$. Трудно также решить, к какому типу сегнетоэлектрических кристаллов можно применять данную теорию. Очевидно, что для экспериментального обоснования теории Кокрена необходимо в первую очередь измерить колебания решетки или диэлектрическую дисперсию. Как отметил Кокрен[1]), опыты Шибуйя и Мицуи [31] по критическому рассеянию рентгеновских лучей на триглицинсульфате тесно связаны с рассматриваемым вопросом, хотя названные авторы использовали совершенно иной подход к проблеме. Возникновение критического рассеяния в этом случае вызвано корреляцией атомных положений в соседних элементарных ячейках, что в свою очередь может рассматриваться как оптическое колебание с очень низкой частотой. Дальнейшие экспериментальные и теоретические работы в этом направлении могут дать много интересного[2]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson P. W., Доклад на Второй конференции по физике диэлектриков, М., 1958. (См. сборник «Физика диэлектриков», Изд-во АН СССР, 1960, стр. 290.)
2. Bacon G. E., Neutron Diffraction, Oxford, 1955. (Имеется перевод: Дж. Бэкон, Дифракция нейтронов, ИЛ, 1957.)
3. Bacon G. E., Pease R. S., Proc. Roy. Soc., **A220**, 397 (1953); **A230**, 359 (1955).

---

[1]) W. Cochran, частное сообщение, 1960 г.

[2]) После того как книга уже была написана, Кокрен [8] (см. также [48].— *Ред.*) опубликовал исчерпывающее изложение своей теории. Шибуйя [32] наблюдал также критическое рассеяние рентгеновских лучей в $NaNO_2$. (Теория Кокрена к настоящему времени уже получила экспериментальное обоснование, в частности в измерениях диэлектрической дисперсии кристаллов $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$ в широкой инфракрасной области [45, 47, 51]; см. также примечания к соответствующим разделам книги.— *Прим. ред.*)

4. Bijvoet J. M., Nature, **173**, 888 (1954).
5. Born M., Huang K., Dynamic Theory of Crystal Lattices, Oxford, 1954. (Имеется перевод: М. Борн и Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
6. Benedict T. S., Durand J. L., Phys. Rev., **109**, 1091 (1958).
7. Cochran W., Phys. Rev. Lett., **3**, 412 (1959).
8. Cochran W., Phil. Mag., Suppl., **9**, 387 (1960).
9. Dauben C. H., Templeton D. H., Acta Cryst., 8, 841 (1955).
10. Dick B. G., Jr., Overhauser A. W., Phys. Rev., **112**, 90 (1958).
11. Evans H. T., Technical Report No. 58, Laboratory for Insulation Research, Massachusetts Institute of Technology (1953).
12. Hoshino S., Okaya Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **115**, 323 (1959).
13. James R. W., The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays, London, 1954. (Имеется перевод: Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, 1950.)
14. Kittel C., Introduction to Solid State Physics, New York, 1956. (Имеется перевод: Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела, М., 1957.)
15. Känzig W., Ferroelectrics and Antiferroelectrics, в книге Solid State Physics, vol. 4, New York, 1957. (Имеется перевод: В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, ИЛ, 1960.)
16. Koster D., Knol K. S., Prins J. A., Zs. Phys., **63**, 345 (1930).
17. Landauer R., Thomas L. H., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 424 (1959).
18. Megaw H. D., Wells M., Acta Cryst., **11**, 858 (1958).
19. Okaya Y., Saito Y., Pepinsky R., Phys. Rev., **98**, 1857 (1955).
20. Okaya Y., Pepinsky R., Unterleitner F., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 62 (1959).
21. Pepinsky R., Okaya Y., Proc. Nat. Acad. Sci. US, **42**, 286 (1956).
22. Roberts S., Phys. Rev., **76**, 1215 (1949); **81**, 161, 865 (1951).
23. Roberts S., Phys. Rev., **77**, 258 (1950).
24. Shull C. G., Wollan E. O., Application of Neutron Diffraction to Solid State Physics Problems, в книге Solid State Physics, vol. 2, New York, 1956.
25. Slater J. C., Phys. Rev., **78**, 748 (1950).
26. Slater J. C., Journ. Chem. Phys., **9**, 16 (1941).
27. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B. C., Acta Cryst., **9**, 131 (1956).
28. Shirane G., Jona F., Pepinsky R., Proc. IRE, **43**, 1738 (1955).
29. Szigeti B., Trans. Farad. Soc., **45**, 155 (1949).
30. Szigeti B., Proc. Roy. Soc., **A204**, 51 (1950).
31. Shibuya I., Mitsui T., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 479 (1961).
32. Shibuya I., Journ. Phys. Soc. Japan, **16**, 490 (1961).
33. Tessman J. R., Kahn A. H., Shockley W., Phys. Rev., **92**, 890 (1953).
34. Unterleitner F., Okaya Y., Vedam K., Pepinsky R., Am. Cryst. Assoc., Abstracts Annual Meeting, Ithaca , N. Y., July 1959.
35. Vousden P., Acta Cryst., **7**, 321 (1954).
36. Wood A. D. B., Cochran W., Brockhouse B. N., Bull. Am. Phys. Soc., Ser. II, **4**, 246 (1959).
37. Wood A. D. B., Cochran W., Brockhouse B. N., Phys. Rev., **119**, 980 (1960).

38. Yamashita J., Kurosawa T., Journ. Phys. Soc. Japan, **10**, 610 (1955).
39. Yamashita J., Progr. Theor. Phys. (Kyoto), **8**, 280 (1953); **12**, 454 (1955).

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ЛИТЕРАТУРА

40. Гинзбург В. Л., Физика твердого тела, **2**, 2031 (1960).
41. Желудев И. С., Шувалов Л. А., Кристаллография, **1**, 681 (1956).
42. Копцик В. А., Кристаллография, 8, 319 (1963).
43. Любимов В. Н., Кристаллография, 8, 699 (1963).
44. Любимов В. Н., Желудев И. С., Кристаллография, 8, 313 (1963).
45. Мурзин В. Н., Демешина А. М., Физика твердого тела, **6**, 182 (1964).
46. Сонин А. С., Желудев И. С., Кристаллография, **4**, 487 (1959).
47. Barker A. S., Tinkham M., Phys. Rev., **125**, 1526 (1962).
48. Cochran W., Adv. Phys., **10**, 401 (1961).
49. Evans H. T., Acta Cryst., **14**, 1019 (1961).
50. Megaw H., Acta Cryst., **15**, 972 (1962).
51. Spitzer W. G., Miller R. C., Kleinman D. A., Howarth L. E., Phys. Rev., **126**, 1750 (1962).

I. СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

В таблицу включены сегнетоэлектрические соединения, известные к январю 1960 г. В нее не вошло лишь большинство сегнетоэлектриков сложного состава (см. табл. 5.8 и 6.2), а также твердых растворов (см. табл. 5.7).

Обозначения: T_c — температура Кюри; P_s — спонтанная поляризация (при указанной в скобках температуре в градусах Цельсия). Ссылки на литературу не приводятся, но их можно найти в тех главах и параграфах, которые указаны в последнем столбце.

Наименование	Химическая формула	T_c, °C	P_s, 10^{-6} к/см^2	Глава и параграф
Дигидрофосфат калия (KDP)	KH_2PO_4	—150	4,75 (—177)	III
Дидейтерофосфат калия	KD_2PO_4	—*51	4,83 (—93)	III, 6
Дигидроарсенат калия	KH_2AsO_4	—176	5,0 (—195)	III, 6
Дидейтероарсенат калия	KD_2AsO_4	—111	?	III, 6
Дигидрофосфат рубидия	RbH_2PO_4	—126	5,6 (—183)	III, 6
Дидейтерофосфат рубидия	RbD_2PO_4	—55	?	III, 6
Дигидроарсенат рубидия	RbH_2AsO_4	—163	?	III, 6
Дидейтероарсенат рубидия	RbD_2AsO_4	—95	?	III, 6
Дигидрофосфат цезия	CsH_2PO_4	—114	?	III, 6
Дигидроарсенат цезия	CsH_2AsO_4	—130	?	III, 6
Дидейтероарсенат цезия	CsD_2AsO_4	—61	?	III, 6
*Дигидроарсенат аммония — таллия	$(NH_4)_4Tl_3(H_2AsO_4)_7$	—120		III, 6

Продолжение таблицы

Наименование	Химическая формула	T_c, °C	P_s, 10^{-6} к/см^2	Глава и параграф
Титанат бария	$BaTiO_3$	120	26,0 (23)	IV
Титанат свинца	$PbTiO_3$	490	> 50 (23)	V, 5
Ниобат калия	$KNbO_3$	435	30,0 (250)	V, 2
Танталат калия	$KTaO_3$	—260	?	V, 2
Ниобат натрия	$NaNbO_3$	—200	12,0 (—200)	V, 3
Титанат кадмия	$CdTiO_3$	~—218	?	V, 8
*Феррит висмута (?)	$BiFeO_3$	850	?	VI, 10
Трехокись вольфрама	WO_3	—50	?	V, 10
Феррониобат свинца	$Pb_2(FeNb)O_6$	112	?	V, 9
Магнийниобат свинца	$Pb_3(MgNb_2)O_9$	—10	?	V, 9
*Манганат иттрия	$YMnO_3$	?	2,5—5(23)	VI, 10
*Манганат иттербия	$YbMnO_3$	?	?	VI, 10
Пирониобат кадмия	$Cd_2Nb_2O_7$	—88	~6,0 (—185)	VI, 2
Пиротанталат стронция	$Sr_2Ta_2O_7$	—80	?	VI, 3
Метаниобат свинца	$PbNb_2O_6$	570	?	VI, 4
Метатанталат свинца	$PbTa_2O_6$	260	10,0 (25)	VI, 4
Ниобат свинца — висмута	$PbBi_2Nb_2O_9$	526	?	VI, 6
*Слоистый титанат висмута	$Bi_4Ti_3O_{12}$	675	?	VI, 6
*Ниобат лития	$LiNbO_3$	?	14 (350)	VI, 7
Танталат лития	$LiTaO_3$	*665	23,0 (450)	VI, 7
Ванадат натрия (?)	$NaVO_3$	380	?	VI, 8
Ванадат серебра	$AgVO_3$	180	?	VI, 8
*Иодат калия	KIO_3	212	?	VI, 10
Нестехиометрический фторалюминат бария — лития	$Ba(Al_{1,4},Li_{0,6})(O_{2,8},F_{1,2})$	150	0,1 (23)	VI, 9
Гуанидинийалюминий-сульфат гексагидрат (GASH)	$C(NH_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,35 (23)	VIII, 2

Продолжение таблицы

Наименование	Химическая формула	T_c, °C	P_s, 10^{-6} кг/см²	Глава и параграф
Гуанидинхромсульфат гексагидрат (GCrSH)	$C(NH_2)_3Cr(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,36 (23)	VIII, 2
Гуанидингаллийсульфат гексагидрат (GGaSH)	$C(NH_2)_3Ga(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,36 (23)	VIII, 2
Гуанидинванадийсульфат гексагидрат (GVSH)	$C(NH_2)_3V(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,36 (23)	VIII, 2
Гуанидиналюминийселенат гексагидрат (GASeH)	$C(NH_2)_3Al(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,45 (23)	VIII, 2
Гуанидинхромселенат гексагидрат (GCrSeH)	$C(NH_2)_3Cr(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,47 (23)	VIII, 2
Гуанидингаллийселенат гексагидрат (GGaSeH)	$C(NH_2)_3Ga(SeO_4)_2 \cdot 6H_2O$	нет	0,47 (23)	VIII, 2
Дейтерированный гуанидиналюминийсульфат	$C(ND_2)_3Al(SO_4)_2 \cdot 6D_2O$	нет	0,35 (23)	VIII, 2
Железоаммониевые квасцы	$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—185	0,40 (—187)	VIII, 3
Ванадийаммониевые квасцы	$NH_4V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—157	1,0 (—159)	VIII, 3
Индийаммониевые квасцы	$NH_4In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—146	1,2 (—148)	VIII, 3
Дейтерированные железоаммониевые квасцы	$ND_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	—185	0,40 (—187)	VIII, 3
Алюминийметиламмониевые квасцы (MASD)	$CH_3NH_3Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—96	1,0 (—98)	VIII, 3
Галлийметиламмониевые квасцы	$CH_3NH_3Ga(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—102	?	VIII, 3
Хромметиламмониевые квасцы	$CH_3NH_3Cr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—109	1,0 (—111)	VIII, 3
Железометиламмониевые квасцы	$CH_3NH_3Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—104	1,3 (—106)	VIII, 3

Продолжение таблицы

Наименование	Химическая формула	T_c, °C	P_s, 10^{-6} кг/см^2	Глава и параграф
Ванадийметиламмониевые квасцы	$CH_3NH_3V(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—116	0,9 (—118)	VIII,3
Индийметиламмониевые квасцы	$CH_3NH_3In(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—109	1,2 (—111)	VIII, 3
Дейтерированные алюминийметиламмониевые квасцы	$CH_3ND_3Al(SO_4)_2 \cdot 12D_2O$	—96	1,0 (—98)	VIII, 3
Алюминийметиламмонийселенат додекагидрат	$CH_3NH_3Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—57	1,2 (—59)	VIII, 3
Мочевинахромгидросульфат додекагидрат	$CO(NH_2)_2HCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	—113	0,2 (—115)	VIII, 3
Сульфат диаммониядикадмия	$(NH_4)_2Cd_2(SO_4)_3$	—178	0,5 (—180)	VIII, 4
Сульфат аммония	$(NH_4)_2SO_4$	—50	0,45 (—60)	VIII, 5
Фторбериллат аммония	$(NH_4)_2BeF_4$	—97	0,2 (—110)	VIII, 5
Гидросульфат аммония	$(NH_4)HSO_4$	—3 (верхняя)		
		—119 (нижняя)	0,8 (—118)	VIII, 6
Гидросульфат рубидия	$RbHSO_4$	—15	0,65 (—170)	VIII, 6
Литийгидразинийсульфат	$Li(N_2H_5)SO_4$	нет	0,3 (23)	VIII, 7
Тригидроселенит лития	$LiH_3(SeO_3)_2$	нет	15,0 (23)	VIII, 8
Тригидроселенит натрия	$NaH_3(SeO_3)_2$	—79	?	VIII, 8
Триглицинсульфат (TGS)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SO_4$	49	2,8 (20)	II
Триглицинселенат (TGSe)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2SeO_4$	22	3,2 (0)	II, 10
Триглицинфторбериллат (TGFB)	$(NH_2CH_2COOH)_3 \cdot H_2BeF_4$	70	3,2 (20)	II, 10
Диглициннитрат	$(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot HNO_3$	—67	1,5 (—190)	IX, 3
Глицинсеребронитрат	$NH_2CH_2COOH \cdot AgNO_3$	—55	0,6 (—195)	IX, 4

Продолжение таблицы

Наименование	Химическая формула	T_C, °C	P_S, 10^{-6} к/см²	Глава и параграф
Диглицинмарганец-хлорид дигидрат	$(NH_2CH_2COOH)_2 \cdot MnCl_2 \cdot 2H_2O$,	нет	1,3 (25)	IX, 5
Аммониймонохлорацетат	$ClCH_2COONH_4$	—150	0,12 (—170)	IX, 6
Дикальцийстронцийпропионат	$Ca_2Sr(CH_3CH_2COO)_6$	8,5	0,3 (—45)	IX, 7
Натрийкалийтартрат тетрагидрат (сегнетова соль, RS)	$NaKC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	24 (верхняя) —18 (нижняя)	0,25 (5)	VII
Дейтерированная сегнетова соль	$NaKC_4H_2D_2O_6 \cdot 4D_2O$	35 (верхняя) —22 (нижняя)	0,35 (6)	VII, 7
Литийаммонийтартрат моногидрат (LAT)	$LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$	—175	0,22 (—178)	IX, 2
Литийталлийтартрат моногидрат (LTT)	$LiTlC_4H_4O_6 \cdot H_2O$	—263	0,14 (—272)	IX, 2
*Тетраметиламмонийтрибромеркурат	$[N(CH_3)_4]HgBr_3$	нет	1(80)	IX, 8
*Тетраметиламмонийтриодмеркурат	$[N(CH_3)_4]HgI_3$	нет	2,3(80)	IX, 8
*Тетраметилфосфонийтрибромеркурат	$[P(CH_3)_4]HgBr_3$	нет	3(80)	IX, 8
Тетраметиламмонийтрихлормеркурат	$[N(CH_3)_4] \cdot HgCl_3$	нет	1,2 (23)	IX, 8
Калийферроцианид тригидрат	$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$	—22	0,45 (—50)	IX, 9
Нитрат калия	KNO_3	124 (верхняя) 110 (нижняя)	6,3 (121)	IX, 10
Нитрит натрия	$NaNO_2$	160	6,4 (143)	IX, 11
Колеманит	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	—7	0,45 (—20)	IX, 12
Тиомочевина	$SC(NH_2)_2$	—104	3,0 (133)	IX, 13
*Иодат сурьмы—серы	SbSI	22	25 (0)	IX, 1

II. УКАЗАТЕЛЬ РАЗДЕЛОВ, В КОТОРЫХ РАССМАТРИВАЮТСЯ ОТДЕЛЬНЫЕ ВАЖНЕЙШИЕ ВОПРОСЫ

Обозначения: Римские цифры в колонках относятся к главам, арабские—к параграфам, TGS—триглицинсульфат, KDP—дигидрофосфат калия, BT—титанат бария, RS—сегнетова соль.

	II TGS	III KDP	IV BT	VII RS	Другие главы и параграфы
А. Феноменологическое описание					
Выражение для свободной энергии	3		4	9	I, 5 (общая теория); VIII, 3 (квасцы)
Диэлектрическая проницаемость:					
нелинейность	3	2	4		I, 5
адиабатическая	5	2			
на высоких частотах	2	2	2	2	
Изотопический эффект	10	6		7	VIII, 3 (квасцы); VIII, 5 (сульфат аммония); IX, 9 (ферроцианид калия)
Пьезоэлектрические и упругие свойства	8	4	5	4	VIII, 2 (GASH)
Электрострикция			5		
Электрооптический эффект		5	2	2	
Аномалии:					
теплоемкости	4	3	3	3	
спонтанной деформации		3	3	3	
Влияние на точку Кюри:					
электрических полей			4		IX, 2 (колеманит)
механических напряжений	6		4	3	
Б. Другие характеристики					
Домены:					
статика	7	9	7	6	VIII, 3 (квасцы)
динамика	7		8	6	
Поверхностный слой	2		9		
Структура кристаллов	9	7	6	8	X, 3, 4 (общие вопросы)
Модельные теории		8	11	9	

Примечание редактора. После выхода американского издания книги был открыт ряд новых сегнетоэлектриков, что отражено в дополнениях к табл. 5.7, 5.8 и 6.2 и примечаниях редактора. Соответственно дополнено и приложение I (добавления редактора отмечены звездочкой)

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие редактора перевода 5
Предисловие 10

Глава I. *Введение* 13

§ 1. Основные особенности сегнетоэлектрических кристаллов . . 13
§ 2. Спонтанная поляризация 21
§ 3. Кристаллографическое рассмотрение и определение сегнетоэлектрика 24
§ 4. Классификация сегнетоэлектриков 26
§ 5. Введение в термодинамическую теорию кристаллов 31
§ 6. Антисегнетоэлектричество 40
Литература 46

Глава II. *Триглицинсульфат и изоморфные ему кристаллы* . . . 48

§ 1. Введение 48
§ 2. Диэлектрические свойства 50
§ 3. Термодинамическая теория и диэлектрическая нелинейность 55
§ 4. Теплоемкость 59
§ 5. Адиабатическая и изотермическая диэлектрическая проницаемость 61
§ 6. Влияние механических напряжений и излучений 64
Влияние давления (65). Действие излучений (66).
§ 7. Домены 69
Общие соображения о сегнетоэлектрических доменах (69). Геометрия доменов в кристаллах триглицинсульфата (72). Процесс переполяризации (77).
§ 8. Пьезоэлектрические и упругие свойства 83
§ 9. Структурные характеристики 83
Характер перехода (87).
§ 10. Изоморфные соединения 89
Литература 90

Глава III. *Дигидрофосфат калия и изоморфные ему кристаллы* . . 95

§ 1. Введение 95
§ 2. Диэлектрические свойства и нелинейность 96
§ 3. Теплоемкость и искажения решетки 102
Теплоемкость (102). Искажения решетки (103).
§ 4. Пьезоэлектрические и упругие свойства 106
Пьезоэлектрические свойства (108). Упругие свойства (112). «Истинные» постоянные (116).
§ 5. Оптические свойства и электрооптический эффект 119
§ 6. Изоморфные кристаллы и изотопические эффекты 126
§ 7. Структурные характеристики 127
§ 8. Теоретический анализ 136
Теория Слейтера (137). Теория Пьерена (144). Дальнодействующие силы (145).
§ 9. Домены и влияние размеров частиц 147
Литература 150

Глава IV. *Титанат бария* 153

§ 1. Введение 153
§ 2. Диэлектрические и оптические свойства 156
Диэлектрическая проницаемость (156). Диэлектрические свойства титаната бария на высоких частотах (159). Спонтанная поляризация (162). Коэрцитивное поле (165). Оптические свойства (169).
§ 3. Теплоемкость и искажения решетки 173
Теплоемкость (173). Искажения решетки (176).
§ 4. Нелинейные свойства. Влияние полей и механических напряжений 183
Нелинейные свойства и влияние смещающих электрических полей (183). Влияние механических напряжений (197).
§ 5. Электрострикционные, пьезоэлектрические и упругие свойства 198
Электрострикционный и пьезоэлектрический эффекты (198). Упругие свойства (208).
§ 6. Структурные характеристики 209
Тетрагональная фаза (210). Ромбическая фаза (214). Ромбоэдрическая фаза (216). Колебания решетки и электронная структура (216).
§ 7. Домены и доменные стенки 220
Геометрия доменов (222). Энергия и толщина доменных стенок (230).
§ 8. Проблема переполяризации 233
§ 9. Поверхность кристаллов титаната бария 246
§ 10. Влияние излучения и усталость 254

§ 11. Теоретическое рассмотрение 256
Лоренцева поправка и теория Слейтера (259). Модельная теория Слейтера—Девоншира (266). Теория Мэзона и Маттиаса (269). Модель Джейнса, основанная на смещении ионов кислорода (269). Электронная теория Джейнса (270). Статическая модель Хагедорна (271). Роль гомеополярных сил (272).
§ 12. Выращивание монокристаллов титаната бария 272
§ 13. Физические свойства керамики титаната бария 278
Физические свойства неполяризованной керамики (279). Свойства поляризованной керамики (281). Эффект старения (287).
Литература 288

Глава V. *Окислы типа перовскита* 301

§ 1. Введение 301
§ 2. Ниобат калия, танталат калия и их твердые растворы . . 308
Ниобат калия (308). Танталат калия (312). Твердые растворы ниобата и таиталата калия (313).
§ 3. Ниобат натрия, танталат натрия и их твердые растворы . . 314
Ниобат натрия (314). Твердые растворы ниобата калия и ниобата натрия (321). Танталат натрия (324). Твердые растворы ниобата и танталата натрия (325).
§ 4. Ниобат серебра, танталат серебра и танталат рубидия . . . 325
Ниобат серебра (325). Танталат серебра (327). Танталат рубидия (327).
§ 5. Титанат свинца и его твердые растворы 327
Титанат свинца (327). Твердые растворы, содержащие титанат свинца (333).
§ 6. Цирконат свинца, его твердые растворы и гафнат свинца 337
Цирконат свинца (337). Твердые растворы, содержащие цирконат свинца (341). Гафнат свинца (344).
§ 7. Твердые растворы, содержащие титанат бария 344
§ 8. Титанат стронция и титанат кадмия 347
Титанат стронция (347). Титанат кадмия (349).
§ 9. Сложные соединения типа перовскита 350
§ 10. Перовскитоподобные соединения нестехиометрического состава 352
Трехокись вольфрама (353). Добавление ниобия и тантала к титанату бария (353). Добавление окиси железа к титанату бария (355). Проводящий титанат бария (355). Добавление кадмия и свинца к ниобату натрия (357).
Литература 357

Глава VI. *Смешанные сложные окислы* 369

§ 1. Введение 369
§ 2. Соединения типа пирохлора 370
Пирониобат кадмия (371). Твердые растворы, содержащие пирониобат кадмия (373).
§ 3. Пиротанталат стронция 374
§ 4. Метаниобат свинца, метатанталат свинца и их твердые растворы 375
Метаниобат свинца (375). Метатанталат свинца (378). Твердые растворы ниобата и танталата свинца (380).
§ 5. Нестехиометрические твердые растворы соединений типа AB_2O_6 381
§ 6. $PbBi_2Nb_2O_9$ и родственные соединения 384
§ 7. Ниобат лития и танталат лития 387
§ 8. Ванадат натрия и ванадат серебра 388
§ 9. Сегнетоэлектрики типа $BaAl_2O_4$ 389
§ 10. Заключительные замечания 389

Литература 390

Глава VII. *Сегнетова соль и изоморфные ей кристаллы* 394

§ 1. Введение 394
§ 2. Диэлектрические и оптические свойства 397
Диэлектрическая проницаемость (397). Спонтанная поляризация и коэрцитивное поле (399). Оптические свойства (400). Электрооптический эффект (401).
§ 3. Влияние температуры и давления 406
Тепловое расширение (406). Искажение решетки (407). Теплоемкость (408). Влияние давления (408).
§ 4. Пьезоэлектрические и упругие свойства 410
Упругие свойства (413).
§ 5. Влияние облучения и примесей 414
§ 6. Свойства доменной структуры 416
Статические свойства доменов сегнетовой соли (416). Толщина и энергия доменных стенок (420). Динамические свойства доменов (422).
§ 7. Изоморфные кристаллы 424
Изотопический эффект (424). Изоморфные замещения (425).
§ 8. Структурные характеристики 430
§ 9. Некоторые вопросы теории 434

Литература 440

Глава VIII. *Сегнетоэлектрические сульфаты и родственные соединения* 445
§ 1. Введение 445
§ 2. Гуанидиналюминийсульфат гексагидрат и изоморфные ему кристаллы 446
Структурные характеристики (452).
§ 3. Квасцы 454
Термодинамическое рассмотрение (461). Структурные характеристики (467).
§ 4. Сульфат диаммония-дикадмия 471
§ 5. Сульфат аммония и фторбериллат аммония 473
Сульфат аммония (473). Фторбериллат аммония (476). Система сульфат аммония — фторбериллат аммония (478).
§ 6. Гидросульфаты аммония и рубидия 479
Гидросульфат аммония (479). Гидросульфат рубидия (481).
§ 7. Литийгидразинийсульфат 482
§ 8. Тригидроселениты лития и натрия 483
Тригидроселенит лития (483). Тригидроселенит натрия (485).
Литература 486

Глава IX. *Разные сегнетоэлектрики* 490
§ 1. Введение 490
§ 2. Сегнетоэлектрические тартраты 491
Литийаммонийтартрат моногидрат (491). Литийталлийтартрат моногидрат (494).
§ 3. Диглициннитрат 495
§ 4. Глицинсеребронитрат 496
§ 5. Диглицинмарганецхлорид дигидрат 497
§ 6. Аммониймонохлорацетат 498
§ 7. Дикальцийстронцийпропионат 498
§ 8. Тетраметиламмонийтрихлормеркурат 499
§ 9. Ферроцианид калия и изоморфные ему кристаллы 500
§ 10. Нитрат калия 502
§ 11. Нитрит натрия 504
§ 12. Колеманит 507
§ 13. Тиомочевина 412
§ 14. Вещества с недостоверно установленными сегнетоэлектрическими свойствами 518
Литература 520

Глава X. *Проблемы определения структур и новые подходы в теории сегнетоэлектриков* 524
§ 1. Введение 524
§ 2. Сегнетоэлектричество и ферро- и антиферромагнетизм . . . 524

§ 3. Структурный анализ сегнетоэлектрических кристаллов . . 524
§ 4. Абсолютная конфигурация структур сегнетоэлектриков . . 530
§ 5. Колебания решетки и сегнетоэлектричество 535
Литература 541
Приложения 544
I. Сегнетоэлектрические кристаллы 544
II. Указатель разделов, в которых рассматриваются отдельные важнейшие вопросы 549

Глав
на
§
§
§
§
§
§
§
Л
Глав
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
§
Л
Глав
с
§
§

Ф. Иона и Д. Ширане

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ

Редактор *И. Г. Нахимсон*
Художник *И. И. Каледин*
Художественный редактор
Е. И. Подмарькова
Технический редактор
Л. М. Харьковская

Сдано в производство 3/X 1964 г.
Подписано к печати 22/I 1965 г.
Бумага 60×90¹/₁₆=17,4 бум. л.
Печ. л. 34,75.
Уч.-изд. л. 32,30. Изд. № 2/2553.
Цена 2 р. 46 к. Зак. № 435.

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16
Главполиграфпрома Государственного
комитета Совета Министров СССР
по печати. Москва, Трехпрудный пер., 9