

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ****Г. А. Смоленский****I. ВВЕДЕНИЕ**

Проблема сегнетоэлектричества является одной из важных проблем физики твердого тела. Изучение сегнетоэлектрических явлений дает непосредственные сведения о природе кристаллов. Вместе с тем изучение сегнетоэлектрических явлений представляет и самостоятельный интерес ввиду непрерывно возрастающего применения сегнетоэлектрических материалов в ряде отраслей техники.

Главной отличительной особенностью сегнетоэлектриков является наличие фазового перехода первого или второго рода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние.

В результате возникновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрики обладают более или менее выраженными аномалиями электрических и других свойств по сравнению с обычными ионными кристаллами. В них при температурах ниже точки фазового перехода возникают спонтанные деформации и понижается симметрия решетки.

Возникновение спонтанной поляризации объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия, так как внутреннее поле определяется взаимодействием диполей, обусловленных смещением ионов. Конечно, существенную роль играют не только силы дальнодействия, т. е. дипольные силы, но и силы близкодействия. Спонтанная поляризация возникает только в том случае, если упругая составляющая возвращающей силы, возникающей при смещении ионов, меньше дипольных сил.

В отличие от сегнетоэлектриков, в которых ионы одного сорта при температуре ниже температуры фазового перехода смещаются в пределах домена в одном направлении, в антисегнетоэлектриках ионы одного сорта смещаются антипараллельно и спонтанная поляризация в таких кристаллах равна нулю. Сегнето- и антисегнетоэлектрики являются как бы электрическими аналогами ферро- и антиферромагнетиков соответственно. В зависимости от внешних условий (температуры, давления, электрического поля) в некоторых кристаллах ионы одного сорта могут смещаться как параллельно, так и антипараллельно друг другу. Такие кристаллы целесообразно классифицировать не как сегнетоэлектрики или антисегнетоэлектрики, а указывать, что в данных условиях они находятся в сегнетоэлектрическом или антисегнетоэлектрическом состоянии.

Все известные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики можно разбить на две основные группы: 1) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, содержащие водород (сегнетова соль, фосфаты и арсенаты калия и другие), и 2) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, не содержащие водорода (титанат бария, титанат свинца, ниобат калия и другие). Структура и свойства сегнетоэлектриков этих групп значительно отличаются друг от друга.

Для всех сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков второй группы является характерным октаэдрическое окружение ионами кислорода меньшего по размерам катиона и поэтому в дальнейшем их будем называть сегнетоэлектриками и антисегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа.

Основы физики сегнетоэлектрических явлений были разработаны Курчатовым в конце тридцатых и начале сороковых годов при изучении им и его сотрудниками сегнетовой соли и ее изоморфных кристаллов¹. Тогда Курчатовым была высказана идея о том, что возникновение спонтанной поляризации вполне объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия. Сегнетоактивным ионом, т. е. ионом, ответственным за возникновение спонтанной поляризации в сегнетовой соли, арсенатах и фосфатах калия и других кристаллах, содержащих водород, является, по-видимому, протон. Однако определение местоположения протона в сложной структуре этих кристаллов затруднено. Кроме того, сегнетова соль отличается хрупкостью и при сравнительно невысоких температурах разлагается. В арсенатах и фосфатах калия спонтанная поляризация возникает при низких температурах. Перечисленные обстоятельства препятствовали успешному развитию исследований сегнетоэлектриков и ограничивали область их практического применения.

Открытие Вулом и Гольдман^{2, 3} нового сегнетоэлектрика — титаната бария, кристаллизующегося в простой решетке типа перовскита, имеющего достаточно высокую точку Кюри (120°C) и отличающегося хорошей механической прочностью и термической стойкостью, сыграло важную роль в развитии представления о сегнетоэлектрических явлениях и послужило началом многих работ по исследованию сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа и созданию новой группы материалов.

После открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария некоторое время предполагалось, что он является единственным сегнетоэлектриком из кристаллов типа перовскита, так как расстояние между ионами титана и кислорода в решетке титаната бария больше суммы их радиусов. Эта особенность титаната бария должна приводить к большей ионной поляризуемости при смещении ионов титана.

Однако в дальнейшем Смоленским, Маттиасом и другими было показано, что титанат бария является одним из многих сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. В настоящее время известно значительное количество новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, кристаллизующихся в структуре типа перовскита, ильменита, трехокси рения и пирохлора.

Рассмотрим основные свойства новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

II. НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ТИПА

1) Титанат стронция

Титанат стронция кристаллизуется в идеальной кубической структуре типа перовскита (рис. 1). Смоленский⁴ показал, что поликристаллические образцы титаната стронция из технических сортов двуокиси титана обладают сегнетоэлектрическими свойствами при весьма низких температурах (20 — 30°K). В то же время Хульм⁵ опубликовал сообщение, в котором утверждается обратное.

Недавно Гренихер⁶ сообщил, что титанат стронция не является сегнетоэлектриком до 2°K , но в сравнительно небольших внешних полях при температурах ниже 50°K в нем возникает петля гистерезиса, характерная для сегнетоэлектриков. Таким образом, по Гренихеру, в SrTiO_3 сегнетоэлектрическое состояние индуцируется внешним электрическим полем. Эти исследования были

выполнены на весьма чистых монокристаллах титаната стронция. Учитывая результаты Гренихера, можно объяснить расхождения, полученные в более ранних работах. Очевидно, Хульм исследовал титанат стронция в более слабых полях, а Смоленский — в более сильных полях.

2) Титанат свинца

Титанат свинца, как известно, кристаллизуется в структуре типа перовскита. При комнатной температуре решетка титаната свинца является тетраэдрической.

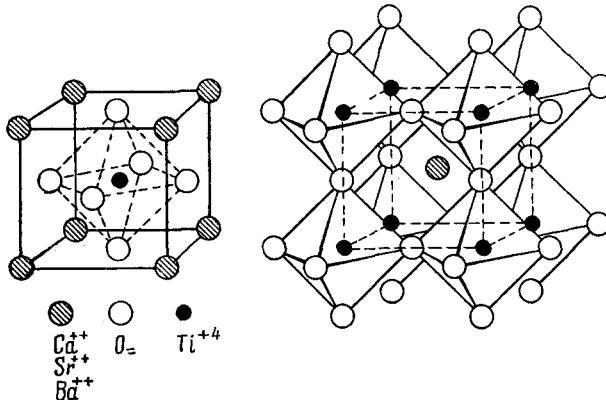


Рис. 1. Расположение ионов в соединениях CaTiO_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 со структурой типа перовскита.

гональной с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a = 4,141/3,891 = 1,0635^7$.

Фазовый переход в титанате свинца при 500°С был обнаружен Смоленским⁴, а также Ширанэ, Хошино и Сузуки⁸ независимо друг от друга. Предположение о том, что титанат свинца является сегнетоэлектриком с высокой точкой фазового перехода впервые было высказано Джонкером и Сантеном⁹. Эти авторы обнаружили, что температура фазового перехода твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ и $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{TiO}_3$ увеличивается при увеличении содержания в них титаната свинца. На этом основании они сделали вывод, что титанат свинца обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Однако титанат свинца и твердые растворы с большим содержанием титаната свинца они не исследовали.

Зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического титаната свинца, по данным Смоленского⁴, показаны на рис. 2 и 3.

В точке фазового перехода на кривой, представляющей зависимость коэффициента линейного расширения от температуры, имеется минимум. Этот минимум объясняется тем, что при нагревании объем и линейные размеры

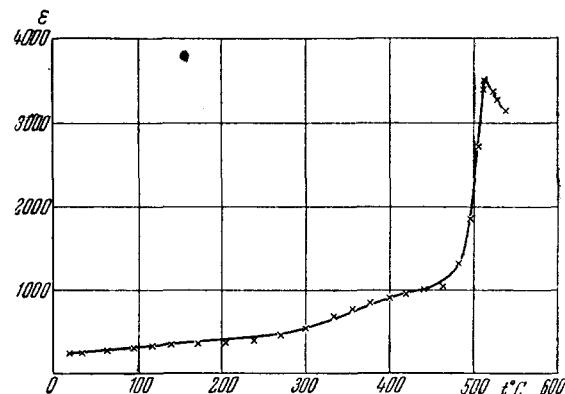


Рис. 2. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца титаната свинца от температуры⁴.

сегнетоэлектрика меняются как за счет обычного теплового расширения, так и за счет изменения деформаций, обусловленных уменьшением спонтанной поляризации. Объем тела за счет уменьшения спонтанной поляризации при нагревании может уменьшаться (положительная объемная электрострикция),

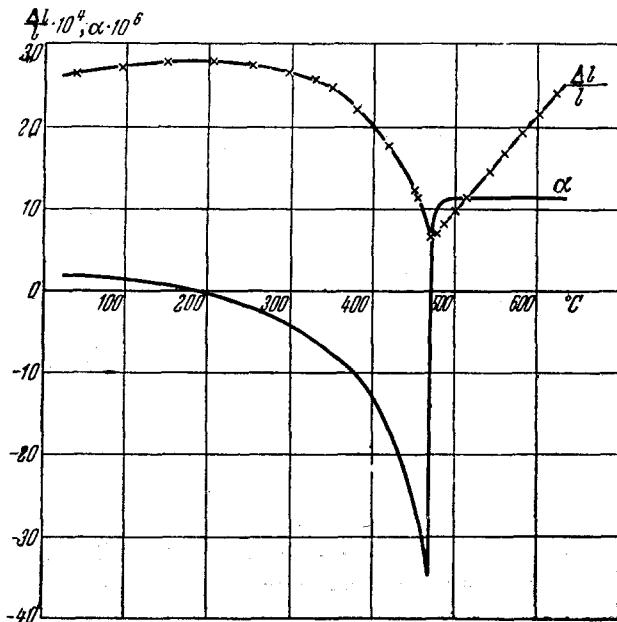


Рис. 3. Зависимость относительного изменения длины¹ и коэффициента линейного расширения² поликристаллического образца титаната свинца от температуры⁴.

как в данном случае, но может и увеличиваться (отрицательная объемная электрострикция).

Следует отметить, что в титанате бария объемная спонтанная электрострикция также больше нуля. Однако

Таблица I

$Z_{O_1}^{(*)}$ предполагается равным $1/2 c$ ($a = 3,904$; $c = 4,152 \text{ \AA}$)	
$\delta Z_{O_1} (\text{\AA})$	0
$\delta Z_{Ti} (\text{\AA})$	0,30
$\delta Z_{Pb} (\text{\AA})$	0,47

**) Ионы кислорода, расположенные на линиях, параллельных оси спонтанной поляризации, обозначаются O_1 .*

Рентгеноструктурные исследования^{8, 10} показали, что выше 500°C кристалл имеет кубическую структуру, ниже — тетрагональную. В титанате свинца, так же как и в титанате бария, происходит увеличение одной оси c , которая, очевидно, становится полярной осью, и уменьшение двух других; объем ячейки при этом увеличивается. Термоплота фазового перехода титаната свинца значительно больше, чем титаната бария, и равняется 1150 кал/моль ¹¹.

В титанате свинца двойное лучепреломление Δn аномально изменяется с температурой (рис. 4). Известно, что в титанате бария оно растет с уменьшением температуры.

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения, полученные в процессе нагревания образцов со скоростью один градус в минуту. Из этих рисунков видно, что низкотемпературных фазовых переходов в титанате свинца при температурах до -195°C не наблюдается. Однако если изменять температуру образца очень медленно, то при -100°C наблюдается фазовый переход¹².

При исследовании поликристаллических образцов титаната свинца не удалось получить петель гистерезиса. Это объясняется тем, что при высоких температурах велика проводимость образцов, а при низких температурах, далеких от температуры перехода, домены уже не ориентируются в допустимых полях.

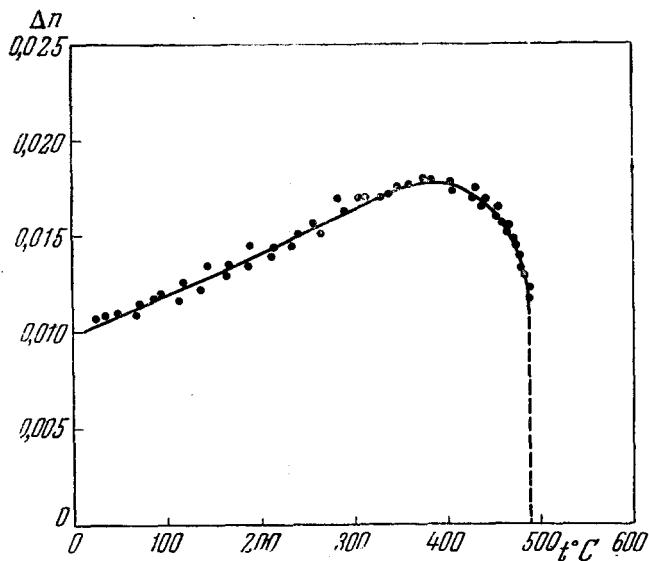


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления титаната свинца от температуры¹⁰.

Монокристаллы титаната свинца были выращены и исследованы Беляевым и Ходаковым¹³. Фесенко удалось обнаружить доменную сетку монокристаллов титаната свинца¹⁴. Кроме того, Фесенко определил показатель преломления титаната свинца ($n = 2,65$).

Блохин, исследуя влияние температуры на рентгеновский K -спектр поглощения¹⁵, пришел к выводу, что титанат свинца представляет собой типичный электронный полупроводник.

3) Титанат кадмия

В отличие от многих сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита титанат кадмия имеет некубическую структуру в паразелектрической области. При комнатной температуре структура этого титаната является орторомбической. Эта особенность CdTiO_3 объясняется малыми размерами иона кадмия, что приводит к моноклинному смещению осей в несегнетоэлектрической области. По данным Нарай-Сабо аналогичную искаженную структуру имеет титанат кальция¹⁶.

Сегнетоэлектрические свойства титаната кадмия были обнаружены Смоленским⁴. На кривой $\epsilon = f(t)$ при $50-60^{\circ}\text{K}$ наблюдается максимум. Постоянны Кюри — Вейсса титаната кадмия при $T > \theta$ оказались значительно меньше, чем у титаната бария и не превышают $40\ 000-55\ 000^{\circ}\text{K}$. При температурах ниже $50-60^{\circ}\text{K}$ наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик изучен еще мало.

4) Цирконат свинца

Фазовый переход при 230°C в цирконате свинца был обнаружен Смоленским⁴ и Робертсом¹⁷ независимо друг от друга.

Цирконат свинца кристаллизуется в структуре типа первовскита, что было установлено Гофманом¹⁸, Нарай-Сабо¹⁶ и Мегау¹⁹.

Уеда и Ширанэ²⁰, а также Савагучи²¹ определили рентгенографически изменения параметров ячейки с температурой и подтвердили наличие фазового перехода при 230°C (рис. 5). При $T > \theta$ элементарная ячейка имеет кубическую симметрию типа первовскита; при $T < \theta$ образуется ромбическая пакетная структура, составленная из подъячеек тетрагональной симметрии. Параметры и объем ячейки изменяются в точке перехода скачком, причем объем ячейки при переходе в паразелектрическое состояние увели-

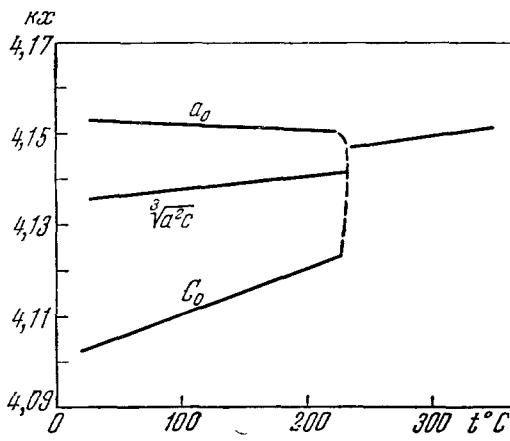


Рис. 5. Изменение параметров подъячейки цирконата свинца с температурой²¹.

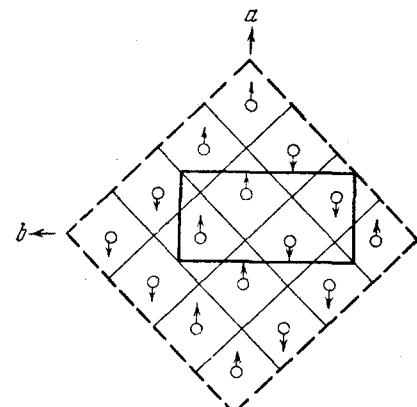


Рис. 6. Проекция на плоскость ($0\ 0\ 1$) моделей пакетных структур цирконата свинца: ромбической — сплошные жирные линии, псевдотетрагональной — пунктируемые жирные линии².

чивается на $0,29\text{\AA}^3$, тогда как в BaTiO_3 объем ячейки при переходе уменьшается.

Савагучи, Манива и Хошино²² синтезировали малые по размерам моно-кристаллы цирконата свинца. Изучив оптические свойства и проведя рентгенографические исследования однодоменного кристалла, авторы показали, что цирконат свинца кристаллизуется при комнатной температуре в ромбической пакетной симметрии.

Эта структура имеет следующие параметры: $a = a_0 \sqrt{2} = 5,87$; $b = a_0 \sqrt{2} = 11,74$ и $c = 2c_0 = 8,20\text{\AA}$ и содержит восемь «молекул» PbZrO_3 . Пространственная группа полученной таким образом ячейки может быть D_{2h}^9 или C_{2v}^8 .

На рис. 6 показана в виде проекции на плоскость ($0\ 0\ 1$) модель пакетной структуры в соответствии с указанными пространственными группами. В случае пространственной группы D_{2h}^9 авторы предполагают, что ионы свинца смещаются вдоль ромбической оси a на $0,2\text{\AA}$ антипараллельно, как это показано на рис. 6. Во втором варианте — пространственная группа C_{2v}^8 — авторы считают, что ионы свинца, кроме того, незначительно смещаются параллельно друг другу по оси c . Таким образом, появление сверхструктурных линий на рентгенограммах PbZrO_3 авторы связывают с антипараллельным смещением ионов свинца. Небольшой пьезоэффект, обнаруженный Робертсом²³ в предвари-

тельно поляризованном поликристаллическом образце PbZrO_3 , показывает, что пространственная нецентросимметрическая группа C_{2v}^8 более вероятна, чем группа D_{2h}^9 . Однако, как справедливо отмечает Веневцев²⁴, истинная пространственная группа пока неизвестна.

Сверхструктура PbZrO_3 может быть приближенно также описана с помощью псевдотетрагональной пакетной структуры с параметрами $4a_0 \times 4a_0 \times 2c_0$ или $4a_0 \times 4a_0 \times c_0$ ²². Проекция модели такой ячейки на плоскость (0 0 1) изображена на рис. 6.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического цирконата свинца показаны на рис. 7 и 8. Выше точки перехода выполняется закон Кюри — Вейсса: $\epsilon = 1,15 \cdot 10^5 / (T - 228)$. Фазовый переход в цирконате свинца сопровождается отрицательной объемной спонтанной электрострикцией.

Скачкообразное изменение объема ячейки, значительная электрострикция достаточно большая теплота перехода (440 кал/моль)²⁵, резкое изменение диэлектрической проницаемости и температурный гистерезис ее (4°C) в точке перехода, а также линейная зависимость поляризации от напряженности поля выше точки перехода показывают, что при 230°C PbZrO_3 происходит фазовый переход первого рода.

Цирконат свинца имеет ряд особенностей по сравнению с титанатом бария: 1) отсутствует петля гистерезиса, 2) имеется сверхструктура, 3) объем кристалла уменьшается при охлаждении в точке перехода (отрицательная объемная электрострикция), 4) точка перехода смещается в область низких температур при наложении постоянного электрического поля, 5) реверсивная диэлектрическая проницаемость увеличивается в области фазового перехода с увеличением напряженности смещающего поля, 6) при больших напряжениях поля наблюдаются аномальные для сегнетоэлектриков петли гистерезиса и 7) разрядный ток в области фазового перехода при нагревании образца, к которому предварительно было приложено постоянное напряжение, отсутствует.

Ширанэ, Савагучи и Такаги²⁶, указывая на эти особенности, высказали предположение о том, что цирконат свинца с минимальным содержанием примесей являются антисегнетоэлектриком. Кроме того, эти авторы считают, что в твердых растворах $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{ZrO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ при понижении температуры вначале происходит переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, а затем в антисегнетоэлектрическое, а в твердых растворах $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$ — из параэлектрического непосредственно в антисегнетоэлектрическое.

До сих пор при рассмотрении сегнетоэлектриков и, в частности, титаната бария мы считали, что ответственным за возникновение фазового перехода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние являются силы дальнодействия. Однако на примере кристаллов, в которых имеет место ориентационное плавление, видно, что в этих случаях фазовые переходы

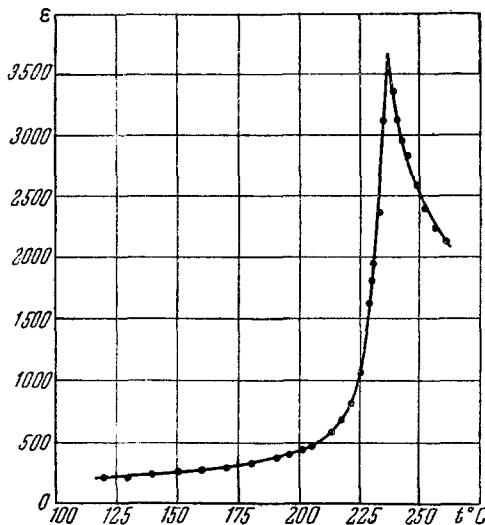


Рис. 7. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического цирконата свинца от температуры⁴.

обусловлены силами близкодействия. Совершенно очевидно, что и в некоторых сегнетоэлектриках роль сил близкодействия может быть велика и это внесет значительную специфику в поведении такого сегнетоэлектрика в электрическом поле. Не исключена возможность того, что это справедливо и для цирконата свинца. Для окончательного решения вопроса о природе фазового

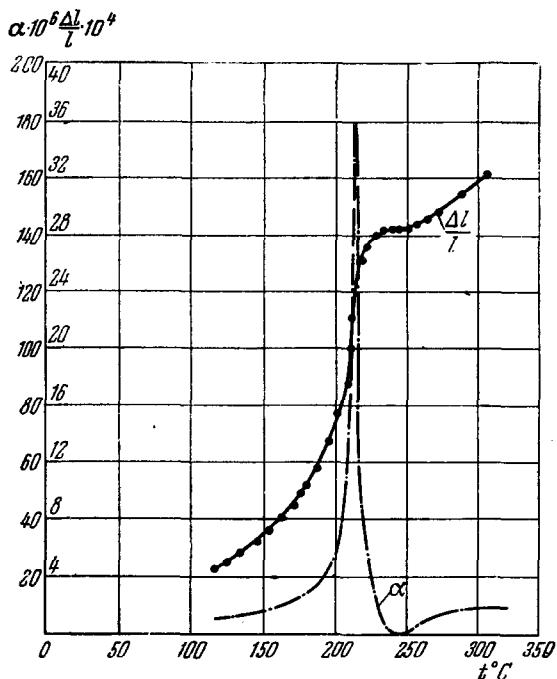


Рис. 8. Зависимость относительного изменения длины $\frac{\Delta l}{l}$ и коэффициента линейного расширения α поликристаллического образца цирконата свинца от температуры⁴.

перехода в $PbZrO_3$ необходимо провести тщательные нейтронографическое и спектроскопическое исследования монокристаллов цирконата свинца, а также привлечь для решения этого вопроса методику ядерного резонанса.

5) $PbHfO_3$

Ширанэ и Пепинский обнаружили, что в поликристаллическом $PbHfO_3$ со структурой типа первовскита наблюдается два фазовых перехода — при $163^\circ C$ и $215^\circ C$ ²⁷.

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца от температуры показана на рис. 9. Поляризация во всем интервале температур при $T < 0$ практически не зависит от напряженности поля. При комнатной температуре элементарная ячейка является псевдотетрагональной. Авторы не смогли точно установить симметрию решетки (тетрагональная с отношением $c/a < 1$ или орторомбическая). В интервале $163 - 215^\circ C$ $PbHfO_3$ имеет тетрагональную решетку с отношением $c/a = 0,997$, выше $215^\circ C$ — кубическую. При нагревании объем элементарной ячейки в точках фазовых переходов увеличивается, т. е. оба фазовых перехода характеризуются отрицательной объемной спонтанной электрострикцией. На рентгенограммах $PbHfO_3$, полученных при температурах ниже $215^\circ C$, наблюдаются сверхструктурные линии. Авторы предполагают, что $PbHfO_3$ является антисегнетоэлектриком при температурах ниже $215^\circ C$.

6) Твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SnO}_3$

Станннат свинца, в отличие от цирконата и титаната свинца, не существует как химическое соединение^{24, 28}. Однако при определенной концентрации (не менее 30 %) станната бария удается получить твердые растворы $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ со структурой типа перовскита. Параметры элементарных ячеек этих твердых растворов, по данным Калининой, приводятся в таблице II.

Таблица II

Состав твердо-го раствора (в мол. %)	BaSnO ₃	100	90	75	50	30
	«PbSnO ₃ »	0	10	25	50	70
Параметр элементарной ячейки (Å)	4,1164	4,1130	4,1048	4,0991	4,0320	

Сегнетоэлектрические свойства этих твердых растворов были обнаружены Смоленским и Аграновской^{29, 30}. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ от температуры показана на рис. 10.

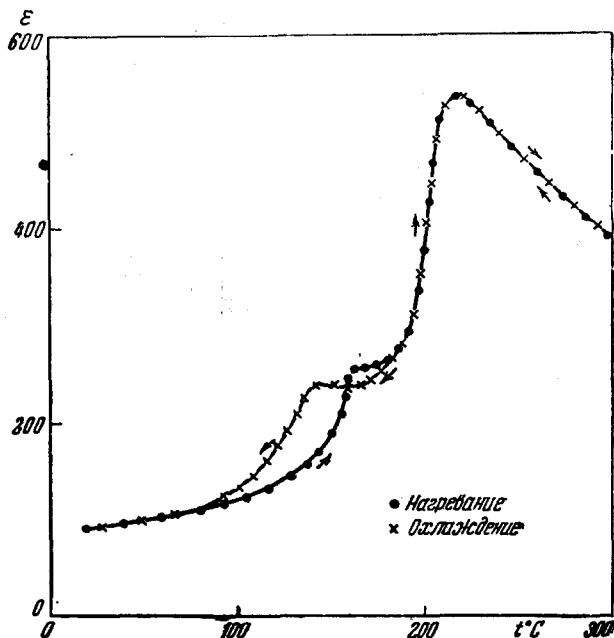


Рис. 9. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца PbNiO_3 от температуры²⁷.

Температура фазовых переходов, точнее температура максимума диэлектрической проницаемости, уменьшается по мере увеличения концентрации станната бария, который не является сегнетоэлектриком.

В области температур, соответствующих наибольшим значениям диэлектрической проницаемости, наблюдается изменение коэффициента линейного расширения, что свидетельствует о наличии фазового перехода. Правда, как и в ряде других твердых растворов, этот переход «размыт».

Спонтанная поляризация твердого раствора $(\text{Ba}_{0.3}, \text{Pb}_{0.7})\text{SnO}_3$ при температуре $= 120^\circ\text{C}$ достигает $13 \cdot 10^{-6}$ кул/см 2 .

Смоленским и Мыльниковой недавно было обнаружено, что в твердых растворах $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ также наблюдаются фазовые переходы.

7) Трехокись вольфрама

Сегнетоэлектрические свойства WO_3 были обнаружены Маттиасом в 1949 г.³¹. С тех пор было опубликовано значительное количество работ, посвященных исследованию свойств и структуры трехокиси вольфрама³²⁻⁴¹.

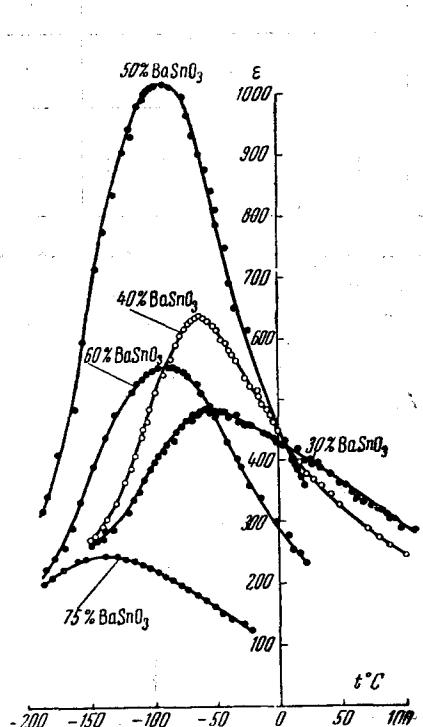


Рис. 10. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ от температуры. Цифры указывают содержание станина бария в молекулярных процентах³⁰.

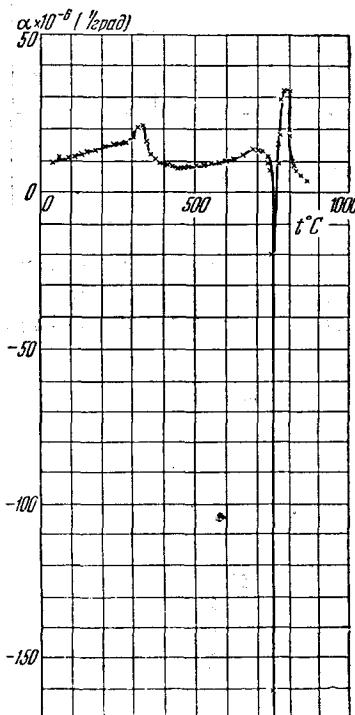


Рис. 11. Зависимость коэффициента линейного расширения поликристаллического образца трехокиси вольфрама от температуры³⁶.

Однако до настоящего времени не получены достаточно проверенные данные о фазовых переходах и расположении ионов в решетке WO_3 при различных температурах. Это отчасти объясняется значительной проводимостью WO_3 , затрудняющей исследование некоторых свойств трехокиси вольфрама. Изучение трехокиси вольфрама производилось как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах.

Структура WO_3 представляет собой несколько деформированную структуру ReO_3 . Эту структуру можно рассматривать как структуру перовскита, в которой удален ион кальция. При комнатной температуре элементарная ячейка WO_3 является моноклинной и содержит четыре «молекулы». Некоторые исследователи считают, что при комнатных температурах WO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами³¹, другие утверждают, что при этих температурах трехокись вольфрама является антисегнетоэлектриком⁴¹.

При 740°C имеется фазовый переход, в результате которого решетка из моноклинной становится тетрагональной³². В области фазового перехода в процессе нагревания наблюдается резкое уменьшение объема элементарной ячейки — положительная объемная спонтанная электрострикция (рис. 11), при этом скрытая теплота перехода достигает 450 кал/моль (рис. 12). В работах³⁵ указывается, что доменная структура исчезает при нагревании

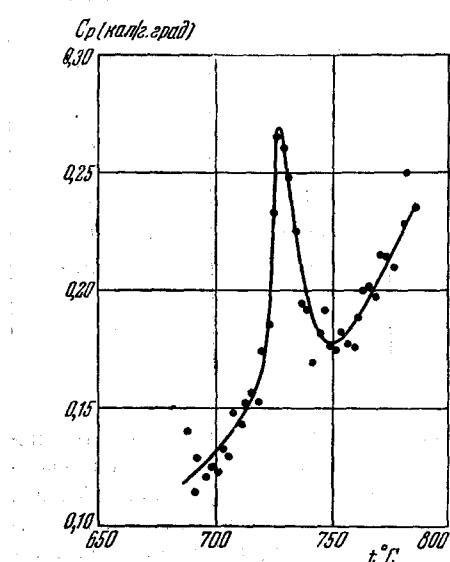


Рис. 12. Зависимость истинной теплопроводности поликристаллической трехокиси вольфрама от температуры³⁶.

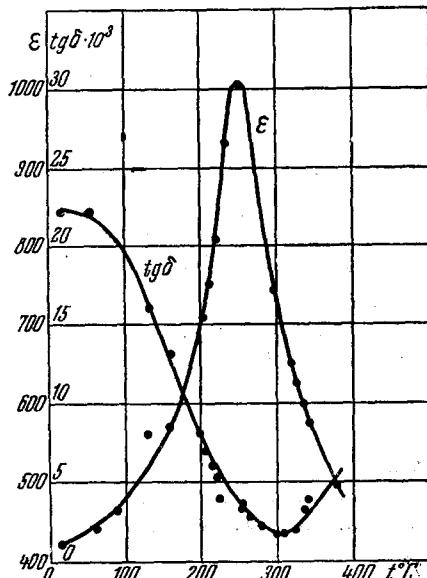


Рис. 13. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры⁴².

кристалла выше 710°C . В статье³³ на основании рентгенографических исследований делается предположение, что в тетрагональной области трехокись вольфрама является антисегнетоэлектриком.

По данным Маттиаса и Буд, при -50°C в WO_3 наблюдается также фазовый переход из моноклинной в более симметричную фазу, которая является сегнетоэлектрической³⁷. Диэлектрическая проницаемость монокристалла при температуре жидкого воздуха достигает 300³¹.

8) Метаниобат и метанталат свинца

В 1953 г. Гудманом было показано, что метаниобат свинца (PbNb_2O_6) является сегнетоэлектриком с точкой фазового перехода 570°C ⁴².

На основании рентгенографических исследований мелких монокристаллов автор утверждает, что элементарная ячейка является орторомбической, содержит 40 «молекул» и имеет следующие размеры: $a = 25$, $b = 25$ и $c = 7$ Å. По всей вероятности, ион ниobia октаэдрически окружен ионами кислорода, но расположение кислородных октаэдров отличается от расположения их в перовските.

Зависимости диэлектрической проницаемости и относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры показаны на рис. 13 и 14. При $T > 0$ диэлектрическая проницаемость зависит от температуры по закону Кюри — Вейсса: $\epsilon = \frac{2,95 \cdot 10^5}{T - 550}$. Метаниобат свинца имеет

положительную спонтанную электрострикцию. Низкотемпературных фазовых переходов до -195°C в $\text{Pb}(\text{NbO}_3)_2$ не имеется.

Автор наблюдал петли гистерезиса, но насыщения поляризации достичь не удалось. При комнатной температуре и $E = 60 \text{ кв/см}$ остаточная поляризация равна $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$ и коэрцитивная сила — 17 кв/см .

Метаниобат свинца отличается интересными в техническом отношении свойствами. Он может быть использован для изготовления пьезоэлементов,

Таблица III

Свойства	PbNb_2O_6	BaTiO_3
Удельный вес (г/см^3)	6,33	5,7
Диэлектрическая проницаемость в слабых полях при 25°C	280	1700
Пьезомодуль d_{33} (кул/кГ)	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$19,4 \cdot 10^{-10}$
Модуль Юнга (дин/см^2)	$6,2 \cdot 10^{11}$	$9,4 \cdot 10^{11}$
Коэффициент электромеханической связи при колебаниях по толщине	0,26	0,21

работающих при повышенных температурах. В таблице III приводятся некоторые свойства поликристаллического $\text{Pb}(\text{NbO}_3)_2$ по сравнению со свойствами поликристаллического титаната бария по данным Гудмена. Образцы

PbNb_2O_6 поляризовались постоянным полем $E = 20 \text{ кв/см}$ при $200-250^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 часа.

После открытия сегнетоэлектрических свойств у метаниобата свинца, Смоленским и Аграновской было показано, что в метатанталате свинца (PbTa_2O_6) также возникает спонтанная поляризация²⁹. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях показана на рис. 15. Переход из неполярного состояния в полярное происходит при 260°C . Спонтанная поляризация метатанталата свинца при комнатной температуре равна $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$. Структура этого соединения еще не определена.

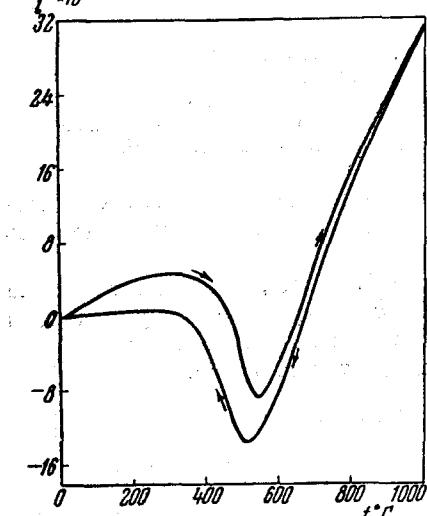
9) Пирониобат кадмия и пиротанталат стронция

В результате исследования свойств ряда ниобатов и танталатов двухвалентных металлов Вайнер и Вентвортсом⁴³ было установлено, что поликристаллический пирониобат кадмия ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) отличается сравнительно высокой

Рис. 14. Зависимость относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры⁴².

диэлектрической проницаемостью (примерно 500 при комнатной температуре) и большим отрицательным коэффициентом диэлектрической проницаемости.

Последующие измерения Кука и Яффе^{44, 45} показали, что пирониобат кадмия является сегнетоэлектриком с точкой фазового перехода -90°C . Это



соединение кристаллизуется в кубической структуре E_8 , типа пирохлора ($\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$). Структурный тип имеет сходство со структурой искаженного флюорита. Однако вместо состава $(A, B)_4X_8$, которой соответствовал бы в флюорите отношению AX_2 , формула имеет вид $(A, B)_4X_7$, так что один из восьми анионов в структуре типа флюорита удален и оставшиеся ионы кислорода значительно сдвинуты. На ячейку приходится восемь «молекул».

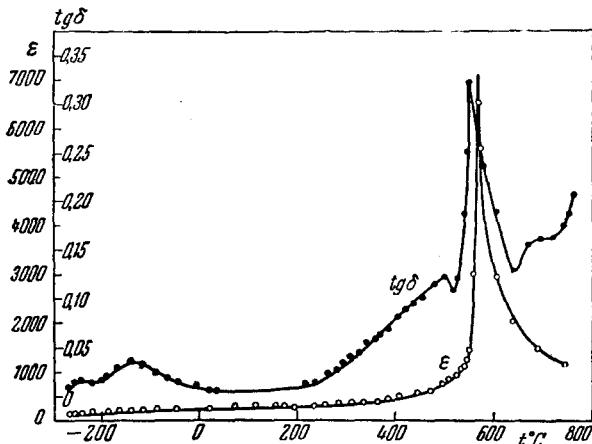


Рис. 15. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях поликристаллического метатанталата свинца от температуры²⁹.

Структура состоит из трехмерных цепочек октаэдров, соединенных углами. Седьмой ион кислорода и ионы A занимают свободные пространства между октаэдрами. Конфигурация октаэдров, спроектированная на плоскость (010), показана на рис. 16. В отличие от перовскита цепочки O—B—O расположены зигзагообразно вдоль направления [111]. В структуре пирохлора ионы A и седьмые анионы могут отсутствовать так же, как и ионы A в структуре перовскита, поскольку они не существенны для стабильности сетки, если, конечно, соблюдается электрическая нейтральность.

Детальное рентгеноструктурное и оптическое изучение пирониобата кадмия и ряда твердых растворов на его основе было выполнено Джона, Ширанэ и Пепинским⁴⁶. Авторы вырастили малые монокристаллы ($0,03 \times 0,03 \times 0,10$ мм) из расплава чистого $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. При комнатной температуре постоянная решетки у этих кристаллов такая же, как и для поликристаллических образцов: $a = 10,372 \pm 0,001$ Å. Оптические исследования обнаруживают фазовый переход из кубической в некубическую фазу при -90°C . Ниже температуры фазового перехода не наблюдается четких доменов. Рентгенограммы монокристаллов при -150°C показывают малое искажение решетки, но определить структуру в сегнетоэлектрической области не удается. Авторы полагают, что должен наблюдаться сдвиг ионов кадмия по отношению к ионам ниобия.

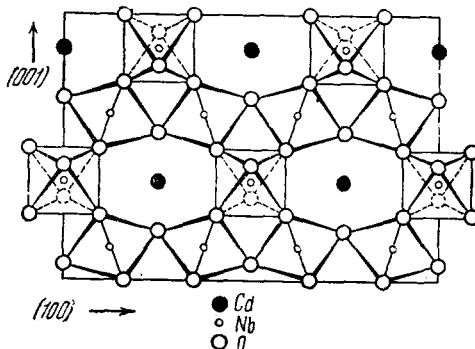


Рис. 16. Конфигурация октаэдров в пирониобате кадмия, спроектированных на плоскость (010)⁴⁶.

Монокристаллы, выращенные из расплава $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с добавкой фтористого натрия в качестве флюса, имеют, по-видимому, следующую формулу: $\text{Cd}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_{6,6}\text{F}_{0,4}$. Температура фазового перехода этого кристалла по сравнению с чистым $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ уменьшается до -120°C . При -140°C решетка является тетрагональной ($a = 10,378 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,0011$).

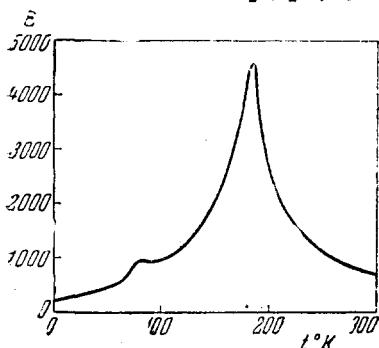


Рис. 17. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пирониобата кадмия от температуры при 10^3 Гц ⁴⁷.

была исследована Даннером и Пепинским⁴⁹. Из кривой $C_p = f(t)$ была определена энергия перехода: $\Delta E = \int \Delta C_p dT = 18 \pm 2 \text{ кал/моль}$, что соответствует изменению энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0,09 \pm 0,01 \text{ кал/град. моль.}$$

Джона, Ширанэ и Пепинский изучали также некоторые твердые растворы с пирониобатом кадмия. В системе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ образуется непрерывный ряд твердых растворов кубической структуры; в системе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ образуются твердые растворы, по-видимому, при содержании $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ до 90 % (мол). $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ растворяется в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ только до 20 % (мол).

В структуре типа пирохлора кристаллизуется также пирониобат свинца ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). Однако при комнатной температуре $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ имеет в отличие от $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ромбоэдрическую структуру: $a = 10,570 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 15'$ ⁴⁶. В температурном ходе диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов этого соединения обнаружен максимум при $14 - 15^\circ\text{K}$ ^{47, 48}. Однако ниже этой температуры при напряженности поля до $10 - 15 \text{ кв/см}$ петли гистерезиса не наблюдались. По мнению авторов, вопрос о фазовом переходе из неполяризованного состояния в поляризованное для пирониобата свинца остается нерешенным.

Недавно Смоленским, Исуповым и Аграновской⁵⁰ было показано, что поликристаллический пиротанталат стронция является сегнетоэлектриком. Факт возникновения спонтанной поляризации в пиротанталате стронция весьма неожиданный, так как Хульм не обнаружил

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пирониобата кадмия от температуры, по данным Ширанэ и Пепинского⁴⁷, показана на рис. 17. При -190°C наблюдается второй фазовый переход. Аналогичные результаты были получены Хульмом⁴⁸. Выше точки Кюри выполняется закон Кюри — Вейсса: $\epsilon = \frac{4,6 \cdot 10^4}{T - 150}$. При температурах ниже -90°C наблюдаются гистерезисные петли. При -173°C и $E = 25 \text{ кв/см}$ спонтанная поляризация равна $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$. Эта величина в два раза меньше, чем у Кука и Яффе.

Аномалия удельной теплоемкости в области фазового перехода при -90°C Пепинским⁴⁹. Из кривой $C_p = f(t)$ была

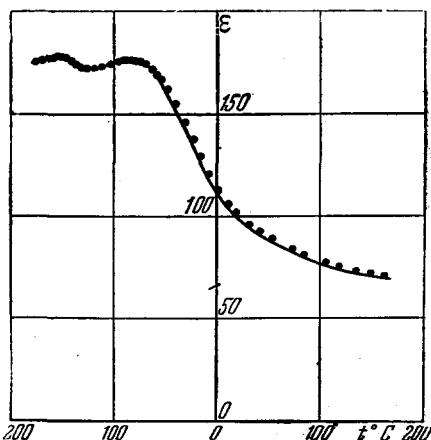


Рис. 18. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пиротанталата стронция от температуры⁵⁰.

сегнетоэлектрических свойств у $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ и $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ⁴⁸. По аналогии с титанатами следовало бы ожидать появления сегнетоэлектрических свойств в первую очередь у танталатов свинца и кадмия, а не у танталата стронция.

Температурная зависимость ε поликристаллического образца $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ показана на рис. 18. При -180°C наблюдается второй максимум ε , очевидно, соответствующий низкотемпературному фазовому переходу. При температурах ниже первого максимума наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик отличается малым значением диэлектрической проницаемости. Структура пиротанталата стронция не известна.

10) Танталаты и ниобаты щелочных металлов

Сегнетоэлектрические свойства танталата и ниобата лития были открыты Маттиасом и Ремейка⁵¹. Авторы считают, что эти соединения кристаллизуются в структуре типа ильменита (ромбодирическая решетка). Эта структура лучше всего представляется как слегка искаженная, гексагональная плотная упаковка ионов кислорода. Одна треть октаэдрических положений в танталате (ниобате) лития заполнена ионами тантала (ниobia), одна треть — ионами лития и одна треть не заселена. В каждой элементарной ячейке имеется две «молекулы». В структуре ильменита октаэдры касаются друг друга ребрами и гранями и симметрия ниже, чем у первовскита.

Точка перехода из поляризованного состояния в неполяризованное у этих соединений находится при температурах выше 450° .

В интервале температур от -100 до $+450^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация и коэрцитивная сила монокристалла танталата лития увеличиваются при возрастании температуры. Спонтанная поляризация ниобата лития аналогичным образом зависит от температуры. Такого рода зависимость привела Маттиаса к мысли о том, что в этих сегнетоэлектриках имеется нижняя точка фазового перехода⁵².

Спонтанная поляризация в танталатах и ниобатах натрия и калия со структурой типа первовскита была обнаружена Маттиасом⁵³. Монокристаллы KTaO_3 и NaTaO_3 выращивались из расплава Ta_2O_5 с KOH и Ta_2O_5 с NaOH ⁵⁴. При комнатной температуре решетка танталата калия имеет кубическую симметрию, а танталата натрия — орторомбическую. Фазовый переход в KTaO_3 из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит при очень низких температурах⁵⁵. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов танталата калия достигает максимального значения при $13,2^\circ\text{K}$. Ниже этой температуры наблюдаются петли гистерезиса. В интервале 50 — 85°K диэлектрическая проницаемость изменяется по закону Кюри — Вейссса: $\varepsilon = (6-8) 10^4 / (T - \theta')$.

В NaTaO_3 переход из орторомбической структуры в кубическую происходит при 475°C ⁵⁶. Однако этот переход, по данным Исупова, не связан, по-видимому, с переходом из параэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое или сегнетоэлектрическое, а обусловлен изменением положений октаэдров. Аналогичные переходы наблюдаются в твердых растворах $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при определенном содержании титаната кальция. При высоких температурах оси октаэдров направлены параллельно друг другу, и кристалл имеет кубическую структуру. При понижении температуры октаэдры немного поворачиваются вокруг ионов титана и симметрия кристалла понижается, возникает нарай-сабовская пакетная структура моноклинной симметрии. В NaTaO_3 при 475°C происходит, по-видимому, обычное полиморфное превращение, при котором в элементарной ячейке с понижением температуры не возникает электрического момента.

В настоящее время существование в NaTaO_3 фазового перехода, ниже которого элементарная ячейка приобретала бы электрический момент, нельзя считать доказанным.

Монокристаллы KNbO_3 выращивались из расплава K_2CO_3 и Nb_2O_5 или KOH и Nb_2O_5 ^{51, 57, 58}. Изучение температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ монокристаллов KNbO_3 ^{51, 57, 58, 59, 60}, а также рентгенографические и оптические исследования этих кристаллов показали наличие трех фазовых переходов при 435°C , 225°C и -10°C . Структура KNbO_3 в процессе охлаждения изменяется так же, как и в титанате бария: из кубической в тетрагональную, из тетрагональной

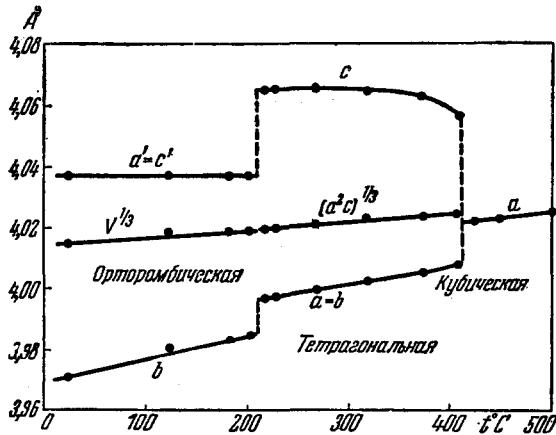


Рис. 19. Изменение параметров элементарной ячейки KNbO_3 с температурой⁶⁰.

в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую (рис. 19). Элементарная ячейка, по данным Вуда, имеет следующие параметры: $a = 4,024 \text{ \AA}$ при 500°C ; $a = 4,00 \text{ \AA}$ и $c = 4,072 \text{ \AA}$ при 260°C ; $a = 4,045 \text{ \AA}$, $b = 3,984 \text{ \AA}$, $c = 4,045 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^\circ 21'$ (в моноклинных осях) или $a = 5,702 \text{ \AA}$, $b = 5,739 \text{ \AA}$ и $c = 3,984 \text{ \AA}$ (орторомбическая ячейка, содержащая две «молекулы») при 25°C .

Теплоты переходов ΔQ (кал/моль) и изменение энтропии при фазовых переходах (кал/град·моль) поликристаллического ниобата калия и для сравнения титаната бария приводятся в таблице IV⁵⁹.

Таблица IV

Сегнетоэлектрик	Исследуемые величины	Переход из кубической фазы в тетрагональную	Переход из тетрагональной фазы в орторомбическую	Переход из орторомбической фазы в ромбоэдрическую
BaTiO_3	ΔQ ΔS	$47 \div 50$ $0,12 \div 0,13$	$16 \div 26$ $0,06 \div 0,09$	$8 \div 14$ $0,04 \div 0,07$
KNbO_3	ΔQ ΔS	190 ± 15 $0,28$	85 ± 10 $0,17$	32 ± 5 $0,12$

Трибвассер и Хальперн^{61, 62} показали, что при $T > \theta$ выполняется закон Юри — Вейssa: $\epsilon = \frac{2,68 \cdot 10^5}{T - 350}$. Спонтанная поляризация вблизи перехода равна $26 \cdot 10^{-6} \text{ кул}/\text{см}^2$. Коттс и Найт⁶³ исследовали ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс Nb^{93} в монокристалле KNbO_3 в магнитном поле 5250 эрстед.

В таблице V приводятся температуры переходов, определенные с помощью рентгеновских, оптических и электрических методов исследования, а также при использовании метода ядерного резонанса⁶³.

Таблица V

Метод	Температура перехода из кубической в тетрагональную фазу	Температура перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу	Температура перехода из орторомбической в ромбодиэлектрическую фазу
Рентгеновский и оптический	435	225	—
Электрический	410 ÷ 435	210 ÷ 220	—55 ÷ —10
Ядерного резонанса . . .	426 ÷ 431	207 ÷ 222	—52 ÷ —27

В таблице даны температуры перехода при нагревании и охлаждении кристалла. Коттс и Найт считают, что фазовые переходы в KNbO_3 являются переходами первого рода, так как во всех фазовых переходах наблюдается резкое изменение частоты квадрупольного резонанса, и, следовательно, величины квадрупольного взаимодействия. Кроме того, в этой работе установлена большая величина квадрупольного взаимодействия, что объясняется влиянием ковалентных связей.

Авторы отмечают, что модель Мэзона и Маттиаса с шестью положениями равновесия для центрального иона не согласуется с большим квадрупольным взаимодействием в тетрагональной фазе и наличием отдельных магнитных резонансных линий в кубической фазе.

Монокристаллы NaNbO_3 выращивались из расплава Na_2CO_3 и Nb_2O_5 , причем в качестве флюса применялся фтористый натрий⁵⁸. В монокристаллах NaNbO_3 оптически наблюдается четыре фазовых перехода при 360, 470, 518 и 640°C ⁶⁴. Ниже 360°C структура кристалла орторомбическая, выше 640°C — кубическая. В интервале температур 360 — 640°C структура псевдотетрагональная. Не все фазовые переходы удается обнаружить рентгенографическим методом. На рентгенограммах имеются сверхструктурные линии. Структура NaNbO_3 довольно подробно изучалась также Вузденом, который показал, что ионы ниобия при комнатной температуре смещаются в противоположном направлении вдоль оси «а» на $0,11 \text{ \AA}$ ⁶⁵.

В точках фазовых переходов Кросс и Никольсон наблюдали изменения в монокристаллах: при 360°C диэлектрическая проницаемость изменяется скачком, при 518 и 640°C — весьма незначительно. Вначале у NaNbO_3 не удавалось обнаружить петель гистерезиса и поэтому ниобат натрия относили к антисегнетоэлектрикам. Кросс и Никольсон показали, что в зависимости от направления и величины поля в определенном интервале температур могут наблюдаться как обычные петли гистерезиса, так и двойные петли, характерные для антисегнетоэлектриков. Таким образом, ниобат натрия обладает сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими свойствами. Весьма малые искажения структуры и незначительные изменения при 518 и 640°C не исключают возможности предположения, что выше 360°C ниобат натрия становится параллактиком.

Наблюдаемые переходы в NaNbO_3 при 518 и 640°C , по-видимому, аналогичны переходам в $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и связаны с малым размером иона натрия. Эта точка зрения была недавно высказана Крайником.

В таблице VI приводятся температуры фазовых переходов, структура и параметры ячеек новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

Таблица VI

Химическая формула	Тип структуры	Параметры решетки в Å (при 20° C)	Температура фазовых переходов в °C
CdTiO ₃	Перовскит	$a = c = 3,784$ $b = 3,800$	-210
PbTiO ₃	Перовскит	$a = 3,896$ $c/a = 1,063$	500
PbZrO ₃	Перовскит	$a = 4,150$ $c/a = 0,998$	235
(Pb, Ba) SnO ₃	Перовскит	—	—
NaTaO ₃	Перовский	$a = 5,5239$ $b = 3,8831$ $c = 5,4778$	475?
KTaO ₃	Перовскит	$a = 3,9885$	-260
NaNbO ₃	Перовскит	$a = 2 \cdot 3,921$ $b = 4 \cdot 3,885$ $c = 2 \cdot 3,921$	640? 518? 480? 360
KNbO ₃	Перовскит	$a = 4,045$ $b = 3,984$ $c = 4,045$	435, 225, -10
PbHfO ₃	Перовскит	$a = 4,136$ $c/a = 0,991$	215, 163
LiTaO ₃	Ильменит	$a = 5,49$ $\alpha = 56^{\circ}30'$	>450
LiNbO ₃	Ильменит	$a = 5,47$ $\alpha = 55^{\circ}43'$	>450
WO ₃	Трехокись рения	$a = 7,274$ $b = 7,501$ $c = 3,824$	740, -50
Cd ₂ Nb ₂ O ₇	Пирохлор	—	-90, -190
Sr ₂ Ta ₂ O ₇	—	—	-90, -190
PbNb ₂ O ₆	—	—	570
PbTa ₂ O ₆	—	—	260

III. К ВОПРОСУ ВОЗНИКОВЕНИЯ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Гинзбургом⁶⁶ был высказан в общем виде критерий возникновения сегнетоэлектричества, заключающийся в том, что образующаяся при смещении ионов поляризационная энергия должна по абсолютному значению превышать упругую энергию.

В работе⁶⁷ было показано, что кристалл становится сегнетоэлектриком только в том случае, если сила электростатического взаимодействия, возникающая при смещении ионов одной трансляционной решетки из положения равновесия, больше упругой составляющей возвращающих сил, т. е. если

$$e^*As > cs, \quad (1)$$

где e^* — эффективный заряд смещающегося иона, A — константа внутреннего поля, зависящая от структуры кристалла, параметров решетки, зарядов и поляризуемостей, образующих решетку ионов, s — среднее смещение ионов, c — коэффициент упругой связи. При этом рассмотрении авторы предполагали, что движение ангармонически колеблющихся ионов при отсутствии поляризации происходит статистически независимо друг от друга. В действительности существует большая корреляция в движении ионов в кристаллах. Козловский⁶⁸ рассмотрел другой предельный случай, когда сегнетоактивные ионы образуют жесткую решетку. Им показано, что спонтанная поляризация в кристалле может возникнуть, если даже нет условия для спонтанного смещения для отдельного иона. Это определяется тем, что ион, смещаясь и поляризуя кристалл, создает благоприятные условия для смещения соседних с ним ионов. Однако для качественного рассмотрения можно использовать неравенство, полученное в работе⁶⁷. Это условие возникновения сегнетоэлектричества является наиболее «жестким», так как оно получено из модельных представлений, в которых не учитывается корреляция в движении ионов в кристалле.

Из неравенства (1) следует, что возникновению спонтанной поляризации способствует большая константа внутреннего поля в кристалле, большой эффективный заряд и малый коэффициент упругой связи смещающегося иона. Константа внутреннего поля тем больше, чем больше электронная поляризуемость и заряды ионов в кристалле, а также чем больше его плотность. Кроме того, она существенно зависит от структуры кристалла. Если предполагать, что смещается центральный катион в октаэдрах, то коэффициент упругой связи этого иона будет тем меньше, чем больше размер октаэдра и чем меньше размер смещающегося иона. Коэффициент упругой связи зависит также от характера связей. Эти выводы полностью совпадают с высказанными ранее соображениями, сделанными на основании обобщения опытных данных⁶⁹.

Существенно заметить, что в случае, когда $c < 0$, т. е. когда ионы имеют несколько локальных минимумов потенциальной энергии в ячейке, то при достаточно низкой температуре всегда должна возникнуть спонтанная поляризация, так как $e^*As - cs > 0$ при сколь угодно малом e^*As .

В работе⁶⁷ предполагалось, что сегнетоактивным ионом, ответственным за возникновение спонтанной поляризации, является центральный ион. Сравнительно недавно Веневцев и Жданов⁷⁰ высказали предположение, что сегнетоактивным ионом в соединениях со структурой типа перовскита ABO_3 могут быть как ионы B , так и ионы A .

В настоящее время, не зная характера движения ионов в сегнетоэлектриках нельзя с уверенностью говорить о том, что тот или другой ион является сегнетоактивным. По-видимому, необходимо учитывать ангармоничность колебаний всех ионов в решетке, т. е. ионы всех трансляционных решеток являются в какой-то мере сегнетоактивными*). Правда, не исключена возмож-

*) Случай, когда все ионы кристаллической решетки колеблются ангармонически, был рассмотрен Пасынковым.

ность того, что в силу особенности данной структуры ангармоничность колебаний ионов одной трансляционной решетки выражена в большей степени, чем у ионов других трансляционных решеток. Такое предположение было сделано для ионов титана в титанате бария. Известно, что сумма радиусов ионов титана и кислорода меньше расстояния от центра до вершины октаэдра в элементарной ячейке титаната бария и поэтому ион титана совершает достаточно выраженные ангармонические колебания.

Рентгенографическое и нейтронографическое исследования показывают, что в сегнетоэлектриках (BaTiO_3 , PbTiO_3) смещаются фактически все ионы, только одни больше, а другие меньше. Однако из того факта, что ион титана в титанате бария и ион свинца в титанате свинца смещаются на большую величину, чем остальные ионы, нельзя сделать вывода о том, что именно они являются сегнетоактивными ионами в данных сегнетоэлектриках.

При рассмотрении критерия сегнетоэлектричества нельзя забывать, что возникновение спонтанной поляризации может быть обусловлено не только самопроизвольным неупругим смещением ионов, но и самопроизвольным смещением электронных оболочек ионов. Как известно, в электронной теории Джейнса и Вигнера^{71, 72} самопроизвольное смещение электронных оболочек ионов и определяет возникновение спонтанной поляризации в титанате бария.

Однако если считать, что за возникновение сегнетоэлектричества ответственны самопроизвольно смещающиеся ионы, то сегнетоактивные ионы должны колебаться ангармонически, в частном случае они должны «перескакивать» в пределах элементарной ячейки из одной потенциальной ямы в другую. Такое своеобразие в колебаниях сегнетоактивных ионов может быть объяснено за счет частично гомеополярного характера связи ионов в кристаллах или «рыхлостью» структуры кристалла при существенно ионных связях.

Первая точка зрения высказывается рядом авторов. Однако различные авторы по-разному оценивают роль частично ковалентных связей в этих кристаллах. В работах^{67, 73} указывается, что в такого рода полуполярных соединениях коэффициент упругой связи, по всей вероятности, сравнительно мал, а ангармоничность колебаний достаточно выражена. Мегоу⁷² полагает, что спонтанная поляризация возникает из-за резкого усиления ковалентного характера связей в точке Кюри. Эту точку зрения критикуют Веневцев и Жданов, которые считают, что укороченные расстояния $\text{Ti} - \text{O}$ в титанате бария объясняются не значительным взаимодействием этих частиц, а большими внутренними полями, действующими на эти ионы. Мегоу, рассматривая вопрос о фазовом переходе из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, не объясняет поведение кристалла в параэлектрической области (увеличение поляризации с понижением температуры).

Вторая точка зрения высказана Веневцевым и Ждановым⁷⁴. Первоочередное условие сегнетоактивности иона в кристаллах со структурой типа пировскита, по мнению авторов, заключается в том, чтобы такому иону было «свободно» в ячейке. Они считают, что при $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} > 1$ (R_i —

радиусы соответствующих ионов) сегнетоактивным катионом является катион B , при $t < 1$ — катион A . Для сегнетоэлектриков наблюдается значение t как больше, так и меньше единицы, для антисегнетоэлектриков значение t только меньше единицы, для антисегнетоэлектриков значение t всегда меньше единицы.

Сформулированные Веневцевым и Ждановым условия не выполняются для некоторых соединений. Авторы полагают, что в NaNbO_3 , у которого геометрический фактор t заметно меньше единицы ($t = 0,86$), должны антипараллельно смещаться ионы Na . Тогда как из рентгенографических данных Вуздена⁶⁵ следует, что антипараллельно смещаются ионы Nb . По классификации сегнето- и антисегнетоэлектриков, предложенной Веневцевым и Ждано-

вым, титанат кадмия должен быть антисегнетоэлектриком. Однако Смоленский⁴ и Оделевский наблюдали гистерезис диэлектрической поляризации от напряженности поля в титанате кадмия.

Недавно Крайник⁷⁵ рассмотрела вопрос об относительной стабильности сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз в кристаллах со структурой типа первовскита, учитывая электростатическую энергию кристаллической решетки и используя работы Зауэра⁷⁶ и Такаги⁷⁷. Из этого качественного рассмотрения следует, что нельзя переоценивать роль геометрического фактора. Ею показано, что относительное повышение стабильности антисегнетоэлектрического состояния по сравнению с сегнетоэлектрическим при уменьшении геометрического фактора является общей закономерностью для ряда твердых растворов с большим содержанием $PbZrO_3$ ($t = 0,90$). Однако в $CdTiO_3$, несмотря на меньшую величину геометрического фактора ($t = 0,87$), реализуется не антисегнетоэлектрическое состояние, а сегнетоэлектрическое. Это объясняется Крайник тем, что электронная поляризуемость иона Cd^{2+} меньше, чем у иона Pb^{2+} , а также тем, что гомеополярный характер связи $Cd - O$ выражен, по-видимому, в меньшей степени, чем у связи $Pb - O$. Благодаря этому дипольный момент, связанный со смещением иона Cd (угловой момент), мал по сравнению с центральным дипольным моментом. В этом случае, как следует из работ Зауэра и Такаги, абсолютный минимум электростатической энергии наблюдается при параллельном расположении диполей.

Кроме того, как справедливо отмечает Крайник, при достаточно малых значениях геометрического фактора t нельзя считать, что иону A свободно в ячейке. Известно, что $CdTiO_3$ кристаллизуется выше температуры Кюри в орторомбической структуре. В результате малых размеров иона (Cd^{2+}) происходит искажение идеальной кубической структуры за счет попеременного наклона кислородных октаэдров, и ион Cd^{2+} может оказаться в «зажатом» состоянии.

Совершенно очевидно, что для выяснения вопроса о сегнетоактивности того или другого иона в решетке необходимо учитывать все виды взаимодействия между ионами. В связи с этим целесообразно указать, что Девоншир⁷⁸ и Сыркин⁷⁹ исследовали форму потенциального рельефа для ионов в титанате бария. Сыркин вычислил коэффициенты разложения потенциальной энергии иона в кристалле по малому смещению, исходя из элементарных законов взаимодействия, без каких-либо априорных предположений о форме потенциального рельефа. Из расчетов следует, что только ионы кислорода имеют несколько локальных минимумов потенциальной энергии в ячейке. Положение иона титана является устойчивым в центре элементарной ячейки. Это еще в большей степени относится к иону Ba^{2+} . Данные расчеты справедливы для чисто ионного кристалла. Определение формы потенциального рельефа для ионов в кристаллах с частично гомеополярной связью, к которым, по-видимому, относится титанат бария, представляет большие трудности.

Таким образом вопрос о том, все ли ионы в решетке или ионы одной трансляционной решетки являются сегнетоактивными, остается не решенным. Однако на основании обобщения экспериментальных данных можно сформулировать некоторые условия, которым должны удовлетворять сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. В работах^{69, 73} было показано, что все известные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кристаллизуются в структурах, в которых достаточно малые по размерам катионы, находящиеся в кислородном октаэдре, т. е. центральные ионы имеют электронное строение атома благородного газа после отдачи s - и d -электронов; ионы такого рода образуются из атомов с незаполненной предпоследней оболочкой, причем предполагается, что связь между ионами кислорода и центральным ионом не является чисто ионной, а в той или иной степени промежуточ-

ной. Поэтому в действительности некоторые из этих электронов обобщены. По всей вероятности, в такого рода полуполярных соединениях коэффициент упругой связи мал, а ангармоничность колебаний ионов отчетливо выражена.

В таблице VII приведены катионы с электронным строением атома благородного газа и ион водорода, а также их ионные радиусы (в ангстремах) для координационного числа шесть. В рамке расположены ионы с электронным строением благородного газа, возникшем из атомов после отдачи *s*- и *d*-электронов. Жирным шрифтом даны центральные ионы известных в настоящее время сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

Таблица VII

Ряд	Группа												
	I	II	III	IV	V	VI	VII						
	Валентность												
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7						
1	(H)												
2	Li 0,68	Be 0,34	B 0,20										
3	Na 0,98	Mg 0,74	Al 0,57	Si 0,39									
4	K 1,33	Ca 1,04	Sc 0,83	Ti 0,64	V 0,4	Cr 0,35	Mn 0,46						
5	Rb 1,49	Sr 1,20	Y 0,97	Zr 0,82	Nb 0,66	Mo 0,65	Tc						
6	Cs 1,65	Ba 1,38	La 1,04	Hf 0,82	Ta 0,66	W 0,65	Re 0,52						
7	Er 1,44	Ra 1,11	Ac 0,95	Th Pa		U							
Лантаниды (+3)													
Ce 1,02	Pr 1,00	Nd 0,99	Pm 0,98	Sm 0,97	Eu 0,97	Gd 0,94	Tb 0,89	Dy 0,88	Ho 0,86	Er 0,85	Tu 0,85	Yb 0,81	Lu 0,80

Исключение из указанного выше условия составляют некоторые кристаллы, содержащие ионы Pb^{2+} . В этих кристаллах спонтанная поляризация может возникнуть и при заполнении кислородных октаэдров ионами, не имеющими электронного строения атома благородного газа, например, ионами Sn^{4+} . Это исключение в работе⁷³ объясняется влиянием сильно поляризуемых ионов свинца на характер связей в таких кристаллах. Беневцев и Жданов⁷⁴ объясняют это тем, что в данных кристаллах сегнетоактивными ионами являются не центральные ионы, а ионы Pb^{2+} .

Изложенные выше соображения справедливы не только для сегнетоэлектриков, но и для кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью, не являющихся сегнетоэлектриками. Действительно только те кристаллы имеют диэлектрическую проницаемость более 40 и отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, у которых при достаточных размерах октаэдра центральный ион обладает электронной структурой благородного газа после отдачи *s*- и *d*-электронов. На основании этих сооб-

ражений представляется возможным изыскивать материалы с высокой диэлектрической проницаемостью.

Определенное строение электронной оболочки центрального иона сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков обуславливает в известной степени и определенный характер связей в этих кислородных соединениях. Однако по вопросу о природе связей в сегнетоэлектриках нет единого мнения. Маттиас⁸⁰ считает, что замкнутая оболочка центрального иона обуславливает ионные связи в этих кристаллах. Веневцев и Жданов⁷⁴ предполагают, что сегнетоэлектрики со структурой типа первовскита являются соединениями с преимущественно ионным характером связей. Смоленский, Мегоу и Вузден, как уже отмечалось выше, утверждают, что сегнетоэлектрики представляют собой ионные соединения с определенной долей ковалентных связей. Последняя точка зрения подтверждается работами Блохина⁸¹, исследовавшего рентгеновский k -спектр поглощения титаната бария и титаната свинца. Коттс и Найт⁶³ пришли к аналогичному выводу, исследуя ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс Nb⁹³ в монокристалле KNbO₃.

Мегоу установила, что существенную роль в образовании гомеополярных связей играют d -электроны. Поэтому температуры фазовых переходов ниобатов щелочных металлов значительно больше температур переходов tantalатов. Атомы ниobia и тантала в основном состоянии имеют электронную конфигурацию $4d^45s$ и $5d^36s^2$ соответственно. Следовательно, у ниobia имеется большая возможность образования связей d -электронами, чём у tantalа.

Рассматривая вопрос о природе связей в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, полезно коснуться вопроса о природе водородной связи, с наличием которой связывается возникновение спонтанной поляризации в некоторых соединениях, содержащих водород. Существует также две точки зрения на природу водородной связи. Ранее было распространено мнение, что водородная связь определяется простым электростатическим притяжением диполей или остаточных зарядов взаимодействующих групп. В ряде работ^{82, 83} убедительно показано, что указанные силы хотя и играют существенную роль, но принципиально недостаточны для объяснения многих особенностей водородной связи. Из квантово-механической трактовки следует, что в комплексе A—H... В происходит образование слабой донорно-акцепторной связи, обусловленной неподеленными электронами атома В.

Таким образом, во всех сегнетоэлектриках как содержащих водород, так и не содержащих водород, связи не являются чисто ионными.

Дальнейшее накопление опытных фактов и развитие теории сегнетоэлектрических явлений должно привести к уточнению и развитию наших представлений об условиях возникновения спонтанной поляризации в кристаллах.

IV. НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Сегнетоэлектрики, содержащие водород, исследовались менее интенсивно, чем сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. Несмотря на это за последние годы были открыты сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства у ряда кристаллов с водородной связью.

1) NH₄H₂PO₄ и ND₄D₂PO₄

Мэзон и Маттиас⁸⁴, исследуя диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства дигидрофосфата аммония и дейтерий замещенного дигидрофосфата аммония, высказали предположение, что оба соединения являются

антисегнетоэлектриками. Эти кристаллы имеют тетрагональную структуру при комнатной температуре, а ниже температуры перехода — орторомбическую. В точках перехода при -125°C для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и при -31°C для $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ наблюдается резкое изменение свойств кристаллов по оси a (рис. 20) и выделяется при охлаждении большая скрытая теплота перехода⁸⁵, но при $T < \theta$ летель гистерезиса не обнаружено. Авторы предполагают, что антисегнетоэлектрическая ось лежит вдоль одной из кристаллографических осей a . Эти кристаллы целесообразно использовать в электроакустических преобразователях.

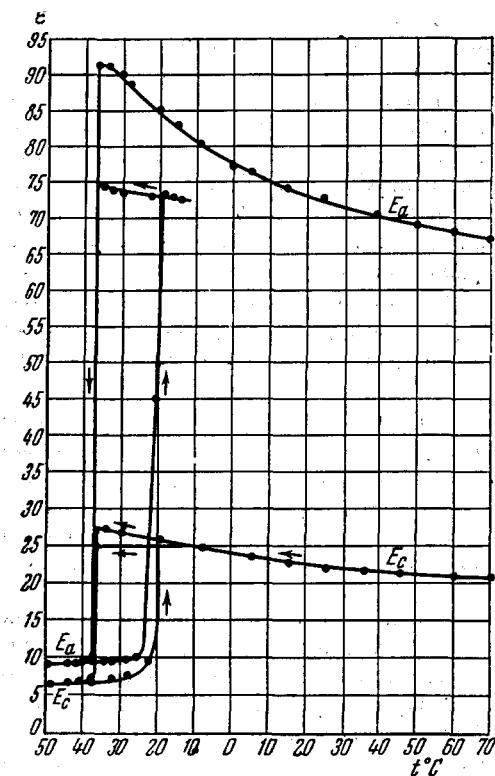


Рис. 20. Температурная зависимость начальной диэлектрической проницаемости по осям a и c монокристалла $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ ⁸⁴.

электрическая проницаемость. В таблице VIII приводятся температуры фазовых переходов в фосфатах и арсенатах.

3) $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$

В тетрагональном двузамещенном периодате аммония происходит по данным Баертши⁸⁷ в интервале температур от -20 до -30° фазовый переход, связанный с выраженной диэлектрической аномалией. Скрытая теплота перехода достигает 350 кал/моль. Однако петли гистерезиса при $T < \theta$ обнаружены не были, потому Буш, Кенциг и Майер⁸⁸ высказали предположение о том, что это соединение является антисегнетоэлектриком. Данное соображение подтверждается тем, что при $T < \theta$ на рентгенограммах появляются сверхструктурные линии. Периоды индентичности в направлении, перпендикулярном к тетрагональной оси, удваиваются.

4) $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$

Гренихером, Майером и Петтером⁸⁹ было обнаружено, что двузамещенный периодат серебра также является антисегнетоэлектриком.

Таблица VIII

Химическая формула	Температуры перехода в $^{\circ}\text{C}$
KH_2PO_4	-150
RbH_2PO_4	-125
KH_2AsO_4	-178
RbH_2AsO_4	-160
CsH_2AsO_4	-130

Авторы установили, что гексагональная элементарная ячейка этой соли серебра, содержащая одну «молекулу», имеет при 20°C следующие размеры: $a = 5,932$ и $c = 12,685 \text{ \AA}$. При температуре -46°C наблюдается фазовый переход, сопровождающийся «аномалиями» удельной теплоемкости и диэлектрической проницаемости. Однако диэлектрического гистерезиса и пьезозаряда обнаружено не было. На рентгенограммах наблюдаются сверхструктурные линии, которые показывают, что периоды индентичности как в направлении c , так и в направлении a удваиваются при охлаждении кристалла ниже температуры перехода.

5) $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Сегнетоэлектрические свойства литиево-аммониевого тартрата были обнаружены Мерцем⁹⁰, а также Маттиасом и Хульмом⁹¹. Эта соль имеет ортотромбическую структуру при $t \sim 20^{\circ}\text{C}$. Диэлектрическая проницаемость при

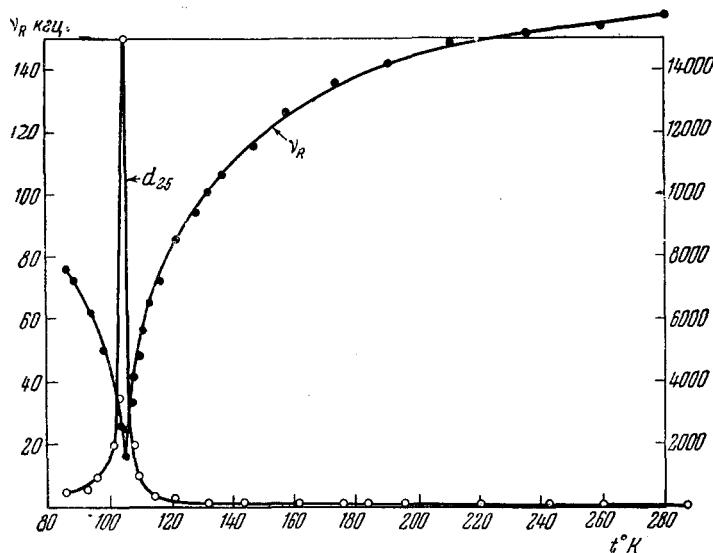


Рис. 21. Температурная зависимость резонансной частоты γ_r и пьезомодуля d_{25} монокристалла $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁰.

комнатной температуре по всем трем осям мала. При понижении температуры ϵ_a и ϵ_c изменяются очень мало, а ϵ_b переходят через острый максимум при -167°C . Спонтанная поляризация при низких температурах равна $0,21 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$.

При комнатной температуре пьезомодуль достаточно велик $d_{25} = 20 \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE, а в точке перехода увеличивается до $(10\ 000 - 20\ 000) \cdot 10^{-8}$ ед. CGSE (рис. 21).

Литиево-аммониевый тартрат имеет некоторые особенности по сравнению с сегнетовой солью. Спонтанная поляризация в $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ направлена по оси b , а в сегнетовой соли по оси a . В этом сегнетоэлектрике обнаружен только один фазовый переход. Вместо четырех «молекул» воды как у сегнетовой соли, в литиево-аммониевом тартрате имеется одна «молекула» воды.

Возникновение спонтанной поляризации при весьма низких температурах ($\sim 10^{\circ}\text{K}$) в $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было обнаружено Маттиасом и Хульмом⁹¹. Спонтанная поляризация в этом кристалле направлена по оси a и при $1,3^{\circ}\text{K}$ равна примерно $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$.

6) $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Новый класс сегнетоэлектриков с водородной связью был недавно обнаружен Холденом, Маттиасом, Мерцем и Ремейка⁹². Гуанидин-алюминий-сульфат-гексагидрат является сегнетоэлектриком в широком интервале температур. Это первый сегнетоэлектрик с водородной связью, имеющий точку перехода в области высоких температур ($> 200^\circ$). Авторы отмечают, что выше 100° кристалл начинает терять кристаллизационную воду. Кристалл имеет тригональную структуру. Сегнетоэлектрическими осями являются тригональные оси. Пространственная группа $C_{3v}(2) - P31m$ и элементарная ячейка содержит три «молекулы». Этот сегнетоэлектрик легко выращивается из водных растворов обычным методом.

При комнатной температуре поляризация насыщения равна примерно $0,35 \cdot 10^{-6}$ кул/см², а коэрцитивная сила ~ 1500 в/см. С понижением температуры спонтанная поляризация и коэрцитивная сила увеличивается. Петли гистерезиса являются симметричными и прямоугольными, поэтому кристалл, очевидно, будет представлять технический интерес. Кристалл отличается малой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\parallel} = 15$, $\epsilon_{\perp} = 5$).

Авторы пишут, что могут быть получены изоморфные кристаллы, в которых Al^{3+} замещается на Ga^{3+} и Cr^{3+} , $(\text{SO}_4)^{2-}$ на $(\text{SeO}_4)^{2-}$ и H_2O на D_2O ⁹³.

7) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и другие квасцы

О пике на кривых $\epsilon = f(t)$ аммониево-железных (-180°C) и аммониево-алюминиевых квасцов (-220°C) впервые сообщил Гранье⁹⁴.

Пепинский, Джона и Ширэн⁹⁵, исследуя оптические и электрические свойства, а также структуру ряда квасцов, обнаружили, что они являются сегнетоэлектриками или антисегнетоэлектриками при низких температурах.

В частности, метиламмоний — аллюминий — сульфат додекагидрат $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами. При $T > 0$ соблюдается закон Кюри — Вейсса $\epsilon = \frac{C_w}{T - \theta}$, где $C_w = 1000^\circ\text{K}$. Пик диэлектрической проницаемости сопровождается острым пиком тангенса угла диэлектрических потерь. Коэрцитивная сила E_c очень быстро растет с понижением температуры: при -119°C $E_c = 5$ кв/см, а при -142°C $E_c = 15$ кв/см. Спонтанная поляризация при -127°C достигает $0,6 \cdot 10^{-6}$ кул/см².

Авторы синтезировали и исследовали большое количество квасцов $M_1[\text{MeI}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $M_1 = \text{K}^{1+}$, NH_4^{1+} , $M_1 = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} и La^{3+} . Кроме того, SO_4 замещалось на SeO_4 и H_2O на D_2O .

8) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Сегнетоэлектрические свойства сульфата аммония были открыты недавно Маттиасом и Ремейка⁹⁶, хотя аномальная зависимость ϵ этого соединения от температуры была уже известна сравнительно давно⁹⁷.

Сульфат аммония имеет ромбическую слонистую решетку со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 5,97$; $b = 10,60$; $c = 7,76$ Å⁹⁸. Сегнетоэлектрической осью является ось a . Спонтанная поляризация возникает при -50°C и при -58°C достигает $0,25 \cdot 10^{-6}$ кул/см². При этой температуре коэрцитивная сила равна 2000 в/см.

В сульфате аммония нет кристаллизационной воды и поэтому в этом соединении осуществляется водородная связь типа N—H—O.

9) $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$.

Совсем недавно Джона и Пепинский⁹⁹ обнаружили сегнетоэлектрические свойства у $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. Эта двойная соль кристаллизуется в структуре типа лангбейнита $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$; выше температуры фазового перехода ($\theta = -184^\circ\text{C}$) она имеет кубическую решетку с параметром $a = 10,35 \text{ \AA}$. Ячейки содержат 4 «молекулы».

В отличие от большинства сегнетоэлектриков $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ характеризуется малой диэлектрической проницаемостью в точке перехода. На рис. 22 показана зависимость ϵ монокристалла от температуры, измеренная в слабых полях вдоль направления [111]. Ниже температуры перехода наблюдаются гистерезисные петли. При -190°C спонтанная поляризация равна $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$ и коэрцитивная сила — 25 кв/см .

В таблице IX приводятся температуры фазовых переходов новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с водородной связью.

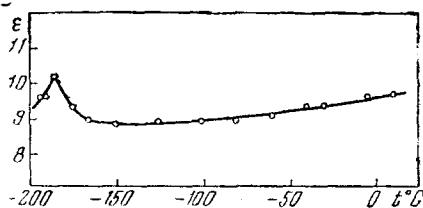


Рис. 22. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, измеренная вдоль направления [111] в слабом поле⁹⁹.

Таблица IX

Химическая формула	Температура фазовых переходов, °C
$\text{NH}_4\text{H}_3\text{PO}_4$	-125
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	-31
CsH_2AsO_4	-130
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	-20 ± -30
$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$	-46
$\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-167
$\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-263
$(\text{CN}_3\text{H}_6) \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>200
$(\text{CH}_3\text{NH}_3) \text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	-117
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-50
$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$	-184

Таким образом, за последние годы открыто значительное количество новых сегнетоэлектриков. Обнаружены и исследованы некоторые антисегнетоэлектрики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики, ГТТИ, 1933.
2. Б. М. Вули и И. М. Гольдман, ДАН 46, 154 (1945); 49, 179 (1945); 51, 21 (1946).
3. Б. М. Вул, Электричество 3, 12 (1946).
4. Г. А. Смоленский, ДАН 70, 405 (1950); 85, 985 (1952); ЖТФ 20, 137 (1950); 21, 1045 (1951).
5. J. K. Noll, Proc. Phys. Soc. 63, 1184 (1950).
6. H. Gränicher, Helv. Phys. Acta 29, 210 (1956).
7. H. D. Megaw, Trans. Faraday Soc. 42A, 224 (1956); Proc. Roy. Soc. 189A, 261 (1947).

8. G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki, Phys. Rev. **80**, 1105 (1950).
9. G. H. Jonker, J. van Santen, Chemisch. Weekblad **43**, 672 (1947).
10. G. Shirane, R. Pepinsky, B. C. Frazer, Acta Cryst. **9**, 131 (1956).
11. G. Shirane, E. Sawaguchi, Phys. Rev. **81**, 3, 458 (1951).
12. J. Kobayashi, R. Ueda, Phys. Rev. **99**, 6, 1900 (1955).
13. И. Н. Беляев и А. Л. Ходаков, ЖЭТФ **22**, 376 (1952).
14. Е. Г. Фесенко, ДАН СССР **88**, 785 (1953).
15. М. А. Блохин, ДАН СССР **95**, 1165 (1954).
16. J. Nagay-Szabo, Naturwiss. **31**, 202 (1943).
17. S. Roberts, J. Amer. Cer. Soc. **33**, 63 (1950).
18. A. Hoffmann, Zs. Phys. Chem. **65**, 1328 (1935).
19. H. D. Megaw, Proc. Phys. Soc. **58**, 133 (1946).
20. R. Ueda, G. Shirane, J. Phys. Soc. Japan **63**, 209 (1951).
21. E. Sawaguchi, J. Phys. Soc. Japan **7**, 1, 110 (1952); **8**, 5, 615 (1953).
22. E. Sawaguchi, H. Maniva, S. Hoshino, Phys. Rev. **83**, 5, 1078 (1951).
23. S. Roberts, Phys. Rev. **83**, 5, 1078 (1951).
24. Ю. Н. Веневцев, Диссертация, МИФИ, М., 1955.
25. G. Shirane, Phys. Rev. **84**, 854 (1951); **86**, 219 (1952).
26. G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, Phys. Rev. **84**, 476 (1951).
27. G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev. **91**, 812 (1953).
28. Г. Г. Уразов, Е. И. Сперанская, З. Ф. Гуляницкая, Тезисы докладов и выступлений на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу, изд. АН СССР, М., 1955.
29. Г. А. Смоленский и А. И. Аграновская, ДАН СССР **97**, 237 (1954).
30. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, А. М. Калинина, Г. М. Федотова, ЖТФ **25**, 2134 (1955).
31. B. T. Matthias, Phys. Rev. **76**, 430 (1949).
32. R. Ueda, T. Ichinokawa, Phys. Rev. **80**, 1106 (1950).
33. R. Ueda, T. Ichinokawa, Phys. Rev. **82**, 563 (1951).
34. R. Ueda, T. Ichinokawa, J. Phys. Soc. Japan **6**, 122 (1951).
35. S. Sawada, R. Audo, S. Nomura, Phys. Rev. **82**, 952 (1951).
36. S. Sawada, R. Audo, S. Nomura, Phys. Rev. **84**, 1054 (1951).
37. B. T. Matthias, E. A. Wood, Phys. Rev. **84**, 1255 (1951).
38. R. G. Rodes, Nature **4522**, 369 (1952).
39. W. L. Kehl, R. G. Hay, D. Wahl, J. Appl. Phys. **23**, 282 (1952).
40. H. D. Megaw, Acta Cryst. **5**, 739 (1952).
41. R. Ueda, J. Kobayashi, Phys. Rev. **91**, 1565 (1953).
42. G. Goodman, J. Amer. Cer. Soc. **56**, 368 (1953).
43. E. Wainer, C. Wentworth, J. Amer. Cer. Soc. **35**, 207 (1952).
44. W. R. Cook, H. Jaffe, Phys. Rev. **88**, 1426 (1952).
45. W. R. Cook, H. Jaffe, Phys. Rev. **89**, 1297 (1953).
46. F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev. **98**, 903 (1955).
47. G. Shirane, R. Pepinsky, Phys. Rev. **92**, 504 (1953).
48. J. K. Hulm, Phys. Rev. **92**, 504 (1953).
49. H. Danner, R. Pepinsky, Phys. Rev. **99**, 1215 (1955).
50. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов и А. И. Аграновская, ДАН СССР **108**, 2, 232 (1956).
51. B. T. Matthias, J. P. Remeika, Phys. Rev. **76**, 1886 (1949).
52. B. T. Matthias, Science **113**, 591 (1951).
53. B. T. Matthias, Phys. Rev. **75**, 117 (1949).
54. P. Voussen, Acta Cryst. **4**, 373 (1951).
55. J. K. Hulm, B. T. Matthias, E. A. Long, Phys. Rev. **79**, 885 (1950).
56. B. T. Matthias, Phys. Rev. **75**, 1771 (1949).
57. A. Pavlovic, R. Pepinsky, Phys. Rev. **93**, 672 (1954).
58. E. Wood, Acta Cryst. **4**, 353 (1951).
59. G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic, R. Pepinsky, Phys. Rev. **93**, 672 (1954).
60. G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, Phys. Rev. **96**, 581 (1954).
61. S. Triebwasser, J. Halpern, Phys. Rev. **98**, 1562 (1955).
62. S. Triebwasser, Phys. Rev. **101**, 993 (1956).
63. R. M. Cotts, W. D. Knight, Phys. Rev. **96**, 5, 1285 (1954).
64. L. E. Cross, B. J. Nicholson, Phil. Mag. **46**, 376, 453 (1955).
65. P. Voussen, Acta Cryst. **4**, 545 (1951).
66. В. Л. Гинзбург, УФН **33**, 490 (1949).
67. Г. А. Смоленский и В. Х. Козловский, ЖТФ **23**, 445 (1953).
68. В. Х. Козловский, ЖТФ **26**, 963 (1956).
69. Г. А. Смоленский и Н. В. Кожевникова, ДАН СССР **76**, 519 (1951).
70. Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов, Изв. АН СССР, серия физич. **20**, 178 (1956).

71. E. T. Jaynes a. E. P. Wigner, Phys. Rev. **79**, 213 (1950).
72. E. T. Jaynes, Ferroelectricity, Princeton University Press., 1953.
73. Г. А. Смоленский, Диссертация, ФИАН, 1954; Изв. АН СССР, серия физич. **20**, 163 (1956).
74. Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов, Тезисы докладов совещания по сегнетоэлектричеству, 1956; Изв. АН СССР, серия физич., в печати.
75. Н. Н. Крайник, Изв. АН СССР, серия физич., в печати.
76. Saueг, Phys. Rev. **57**, 142 (1940).
77. Y. Takagi, Phys. Rev. **85**, 315 (1952).
78. A. F. Devonshire, Phil. Mag. **40**, 1040 (1949).
79. Л. Н. Сыркин, Кристаллография, **1**, 3, 274 (1956).
80. B. T. Matthias, Phys. Rev. **75**, 1771 (1949); Science **113**, 591 (1951); Helv. Phys. Acta **23**, 167 (1950).
81. М. Д. Блохин, ДАН **95**, 965 (1954); **95**, 1165 (1954).
82. Н. Д. Соколов, УФН **57**, 205 (1955).
83. A. R. Ubbelohde a. K. J. Gallagher, Acta Cryst. **8**, 2, 71 (1955).
84. W. P. Mason a. B. T. Matthias, Phys. Rev. **88**, 477 (1952).
85. C. C. Sheptenson a. A. C. Zettlemoyer, J. Am. Chem. Soc. **66**, 1405 (1944).
86. B. C. Frazer a. R. Pepinsky, Phys. Rev. **91**, 212 (1953).
87. P. Baertschi, Helv. Phys. Acta **18**, 267 (1945).
88. G. Bush, W. Känzig u. W. M. Meier, Helv. Phys. Acta **26**, 385 (1953).
89. H. Gränicher, W. M. Meier u. W. Petter, Helv. Phys. Acta **27**, 216 (1954).
90. W. J. Merz, Phys. Rev. **82**, 4, 562 (1951).
91. B. T. Matthias a. J. K. Hulm, Phys. Rev. **82**, 1, 108 (1951).
92. A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz, J. P. Remeika, Phys. Rev. **98**, 546 (1955).
93. J. P. Remeika a. W. J. Merz, Phys. Rev. **102**, 1, 295 (1956).
94. J. Granier, Les Dielectriques (Dunof, Paris, 1948).
95. R. Pepinsky, F. Jona a. G. Shirane, Phys. Rev. **102**, 1181 (1956).
96. B. T. Matthias a. J. P. Remeika, Phys. Rev. **103**, 262 (1956).
97. R. Guillien, Compt. Rend. **208**, 980 (1939).
98. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, Гостехиздат, 1950.
99. F. Jona a. R. Pepinsky, Phys. Rev. **103**, 1127 (1956).