

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.226.33—548.0:53

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО И ДИНАМИКА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ*В. Н. Мурзин, Р. Е. Пасынков, С. П. Соловьев***СОДЕРЖАНИЕ**

Введение	427
§ 1. Динамический подход к проблеме сегнетоэлектричества	428
1.1. Динамика решетки и устойчивость непьезоэлектрических кристаллов	430
а) Общие уравнения колебаний и условие устойчивости решетки	430
б) Диэлектрические свойства кристаллов и их связь с собственными частотами	435
в) Физический механизм сегнетоэлектрического перехода в кубических кристаллах	436
г) Влияние электронных эффектов	438
1.2. Применение теории к кристаллам с пьезоэлектрическими свойствами	440
§ 2. Роль ангармонических эффектов и флуктуаций и их проявление в спектрах комбинационного рассеяния	441
§ 3. Типы нормальных колебаний кристаллических решеток со структурой типа перовскита	444
§ 4. Особенности экспериментального исследования динамики сегнетоэлектрических кристаллов	448
4.1. Методы инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния	449
4.2. Методы, основанные на неупругом рассеянии медленных нейтронов	450
§ 5. Результаты экспериментального исследования динамики кристаллических решеток сегнетоэлектриков	453
5.1. Инфракрасные спектры	454
5.2. Спектры комбинационного рассеяния	465
5.3. Спектры неупругого рассеяния медленных нейтронов	468
5.4. О возможности изучения динамики сегнетоэлектриков с помощью эффекта Мёссбауэра	474
Заключение	475
Цитированная литература	476

ВВЕДЕНИЕ

Сложившиеся в последние годы представления о физической природе сегнетоэлектричества являются завершением достаточно большого этапа развития микроскопической теории, включающего модельные теории Мезона и Маттиаса¹, Гинзбурга², Девошира³, Слетера⁴ и других авторов⁵⁻⁷.

Указанные феноменологические и модельные теории применительно прежде всего к сегнетоэлектрикам с наиболее простой структурой типа BaTiO₃ сводились, по существу, к формулированию условий, эквивалентных так называемой «поляризационной катастрофе», приводящей к неограниченному возрастанию статической диэлектрической проницаемости в точке фазового перехода. Однако в этих теориях подробно не рассматривались динамические процессы в кристаллических решетках, что ограничивало возможности анализа и объяснения некоторых экспериментальных данных (в частности, о колебательных спектрах сегнетоэлектрических

кристаллов), которые уже с середины 50-х годов стали довольно часто появляться в литературе.

В последние годы широкое признание получили плодотворные идеи Андерсона⁸, Гинзбурга^{2, 9} и Кокрена^{10, 11}, согласно которым фазовый переход в сегнетоэлектрическое состояние можно рассматривать с точки зрения устойчивости кристаллической решетки по отношению к некоторым нормальным колебаниям. Очевидно, что подобный подход применим лишь по отношению к таким фазовым переходам, которые сопровождаются перестройкой кристаллической структуры с изменением упругих связей в кристалле, и исключает из рассмотрения фазовые переходы релаксационного типа (например, типа «порядок — беспорядок»). Указанные идеи, развитые затем в ряде других работ^{12-14, 99}, позволили не только переосмыслить более ранние теоретические представления, но и непосредственно связать теорию сегнетоэлектричества с другими разделами физики кристаллов в рамках динамической теории кристаллических решеток¹⁵. С другой стороны, они послужили мощным стимулом для развития целенаправленных исследований, которые в дальнейшем подтвердили основные положения динамической теории применительно по крайней мере к сегнетоэлектрикам типа BaTiO_3 .

Необходимо подчеркнуть, что все наиболее важные и характерные особенности колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов и их изменение в области фазовых переходов описываются феноменологической теорией сегнетоэлектричества. Однако это не исключает и другого подхода к проблеме сегнетоэлектричества, основанного на конкретном анализе микроскопических межатомных связей в кристалле, определяющих характер колебаний кристаллических подрешеток.

Настоящий обзор представляет собой попытку изложить достигнутые к настоящему времени успехи теоретического подхода к проблеме сегнетоэлектричества с точки зрения динамики кристаллической решетки, а также рассмотреть в этом плане полученные разными методами соответствующие экспериментальные данные.

§ 1. ДИНАМИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ПРОБЛЕМЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА

Нетрудно представить, что в веществах, претерпевающих фазовый переход с перестройкой кристаллической структуры и с изменением упругих связей между атомами, колебательный спектр также должен существенно меняться по мере приближения к точке фазового перехода. Это предположение правомерно по отношению к большому кругу сегнетоэлектрических кристаллов.

Первые теоретические соображения об особенностях колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов в области фазового перехода были высказаны в работах Гинзбурга в 1949 г.², в которых была установлена связь между дисперсионными параметрами осциллятора, описывающего поляризацию сегнетоэлектрика, и параметрами феноменологической теории. Эта связь получается из сопоставления уравнения движения осциллятора во внешнем поле

$$\mu \ddot{P} + \nu \dot{P} + kP + sP^3 = \frac{E_0}{2} e^{i\omega t} \quad (1)$$

при $\omega = 0$ с отвечающим этому случаю условием минимума термодинамического потенциала

$$\Phi = \Phi_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \dots \quad (2)$$

В результате, известная дисперсионная формула для такого колебания в терминах феноменологической теории принимает вид

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{A_i}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} = \varepsilon_{\infty} + \frac{2\pi/\mu}{\frac{\alpha}{\mu} - \omega^2 + i\frac{\gamma}{\mu\omega}}. \quad (3)$$

Здесь прежде всего следует обратить внимание на то, что резонансная частота осциллятора ω_i выражается через коэффициент α разложения термодинамического потенциала в виде $\omega_i = \sqrt{\alpha/\mu}$, где $\mu = m/2e_{\text{эфф}}^2 N$, а m — приведенная масса колебания. Таким образом, аномальные свойства этого колебания полностью определяются характером температурной зависимости параметра $\alpha = \alpha_{\theta}(T - \theta)$, где θ — точка фазового перехода, а $\alpha_{\theta} = \text{const}$. В частности, отсюда следует, что частота указанного колебания в области фазового перехода должна иметь чрезвычайно низкое значение и с приближением к точке фазового перехода должна стремиться к нулю согласно закону

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\alpha_{\theta}}{\mu}} (T - \theta)^{1/2} = \text{const} \cdot (T - \theta)^{1/2}. \quad (4)$$

Оцененная в этих работах величина ω_i для BaTiO_3 при $\alpha \sim 10^{-3}$ и $\mu = 10^{-26}$ (для модели колебания $\text{Ba} - \text{TiO}_3$) оказалась равной $\omega_i \cong 3 \cdot 10^{11}$ гц, что соответствует длине волны $\lambda_i = 2\pi c/\omega_i \cong 6$ мм. Позже эти соображения были развиты Гинзбургом⁹ также для случая фазовых переходов первого рода, причем было показано, что при $T > \theta$ сохраняется выражение

$$\omega_i = \sqrt{\frac{\alpha'_{\theta}}{\mu}} (T - T_C)^{1/2} = \text{const} (T - T_C)^{1/2}, \quad (5)$$

с той разницей, что температура Кюри (T_C) в этом случае отлична от температуры фазового перехода (θ). Поэтому частота указанного колебания в точке фазового перехода стремится к конечному значению

$$\omega_i(\theta) = \sqrt{\frac{\alpha'_{\theta}}{\mu}} (\theta - T_C)^{1/2}. \quad (5')$$

В тетрагональной фазе частота соответствующего колебания при $T = \theta$ имеет другое значение:

$$\omega_{zi}(\theta) = 2 \sqrt{\frac{\alpha'_{\theta}}{\mu}} (\theta - T_C)^{1/2}. \quad (5'')$$

Уточненная величина ω_i для BaTiO_3 , который имеет переход первого рода, в самой точке фазового перехода оказалась примерно такого же порядка, а именно $\omega_i \sim 6 \cdot 10^{11}$ гц и $\lambda_i \sim 3$ мм, а для тетрагональной фазы $\omega_{zi} \sim 1.2 \cdot 10^{12}$ гц и $\lambda_{zi} \sim 1.5$ мм⁹.

Таким образом, в соответствии с феноменологической теорией основными особенностями колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов являются наличие низкочастотного нормального колебания, тесно связанного с сегнетоэлектрическими свойствами кристалла, и значительное уменьшение частоты и изменение других параметров этого колебания при приближении к точке фазового перехода.

С другой стороны, очевидна желательность конкретизации указанных параметров применительно к отдельным сегнетоэлектрикам того или иного структурного типа. Поскольку такая конкретизация предполагает использование кристаллохимических данных об упаковке и характере химической связи атомов в кристаллической решетке сегнетоэлектриков,

то при этом появляется возможность установления связи особенностей колебательных спектров с различными полуэмпирическими кристаллохимическими критериями и модельными теориями сегнетоэлектричества.

В этом случае основой анализа колебательных спектров кристалла является решение системы уравнений движения атомов разного сорта в силовом поле всех других атомов кристалла. Однако из-за большого числа входящих в уравнения параметров, которые описывают силовое взаимодействие атомов друг с другом, многие из которых не могут быть определены экспериментально и требуют постулирования, достаточно строгие расчеты могут быть проведены пока лишь для кристаллов с простейшей структурой и с преимущественно ионным характером связи. Тем не менее, использование конкретных модельных представлений о строении и силовом взаимодействии атомов в кристаллах позволяет установить, как было показано Кокреном^{10, 11}, физически наглядные соотношения для баланса сил, определяющих динамическую устойчивость кристаллических решеток ионных кристаллов и их диэлектрические свойства. В силу наглядности полученных Кокреном выражений для случая двухатомных ионных кристаллов, а также сегнетоэлектрических кристаллов типа BaTiO_3 , ниже мы остановимся на содержании теории Кокрена, не переоценивая при этом ее значения.

1.1. Динамика решетки и устойчивость пьезоэлектрических кристаллов

Первые результаты описания динамики решетки ионных кристаллов типа NaCl были получены Келлерманом²⁴ на основе модели жестких неполяризуемых ионов. Как оказалось, модель жестких ионов является довольно плохим приближением, в результате чего для удовлетворительного согласия с экспериментом потребовалось учесть поляризуемость ионов даже в случае классических ионных кристаллов^{12, 13}. Очевидно, что корректный учет поляризуемости ионов является еще более важным фактором в случае «ионных» сегнетоэлектрических кристаллов типа BaTiO_3 , поскольку поляризация электронных оболочек ионов обуславливает более двух третей спонтанной поляризации этих кристаллов^{4, 49, 62}.

Последовательный учет поляризуемости ионов произведен для ряда щелочно-галогидных кристаллов^{12, 13}, а также для SrTiO_3 ¹⁴ на основе так называемой оболочечной модели, предложенной Диком и Оверхаузером¹⁰¹. Согласно этой модели кристаллическое тело считается состоящим из расположенных в узлах решетки остовов (ядра + внутренние заполненные электронные оболочки), т. е. ионов и внешних электронных оболочек. Остовы и оболочки считаются самостоятельными подрешетками, связанными друг с другом силами короткодействия, а также далекодействующими электростатическими силами. При таком описании свойств кристалла учитываются взаимодействия между различными ионами, между ионами и электронами других ионов, а также взаимодействия типа электрон — электрон.

Кокреном^{10, 11} был проведен дальнейший анализ возможностей оболочечной модели применительно к проблеме сегнетоэлектричества на основе представлений о поляризации ионных кристаллов, развитых в работах Толпыго и Машкевича¹⁶.

а) Общие уравнения колебаний и условие устойчивости решетки. Если положение равновесия k -го атома ($k = 1, \dots, n$, где n — число атомов в элементарной ячейке) в l -й элементарной ячейке определяется вектором $\mathbf{r}(lk) = \mathbf{r}(l) + \mathbf{r}(k)$, а смещения ионов из положений равновесия и электронов относительно своих ионов обозначать соответственно через $\mathbf{u}(lk)$ и $\mathbf{w}(lk)$, то прираще-

ние энергии решетки, связанное с указанными смещениями, является в гармоническом приближении квадратичной функцией смещений $u(lk)$ и $w(lk)$ и имеет следующий вид:

$$\Phi = -\frac{1}{2} \sum_{lk\alpha} \left\{ \sum_{l'k'\beta} [\Phi_{\alpha\beta}^R(lk, l'k') u_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') + \right. \\ \left. + Y_k^{-1} \Phi_{\alpha\beta}^T(lk, l'k') u_{\alpha}(lk) p_{\beta}(l'k') + \right. \\ \left. + Y_k^{-1} \Phi_{\alpha\beta}^T(l'k', lk) p_{\alpha}(lk) u_{\beta}(l'k') + \right. \\ \left. + Y_k^{-1} \cdot Y_k^{-1} \Phi_{\alpha\beta}^S(lk, l'k') p_{\alpha}(lk) p_{\beta}(l'k') + \right. \\ \left. + \alpha_k^{-1} p_{\alpha}^2(lk) + [p_{\alpha}(lk) + Z_k u_k(lk)] E_k(lk) \right\}, \quad (1.1)$$

где индексы α, β относятся к различным компонентам векторных величин, а Z_k и Y_k — числа, определяющие эффективные электрические заряды, соответственно ионов и электронов k -го номера в единицах заряда электрона. В этом выражении $\Phi_{\alpha\beta}^R, \Phi_{\alpha\beta}^T, \Phi_{\alpha\beta}^S$ — силовые постоянные, представляющие силы близкого действия соответственно между ионами, между ионами и электронами, между электронами; член $\alpha_k^{-1} p_{\alpha}^2(lk)$ учитывает электростатическое взаимодействие электронов со своими ионами, а член в квадратных скобках, умноженный на $E_k(lk)$ — полное кулоновское взаимодействие всех электронов и ионов кристалла. При этом α_k — электронная поляризуемость k -го иона; $p(lk) = Y_k w(lk)$ — дипольный момент, возникающий при смещении электрона относительно своего остова, а $E_k(lk)$ — эффективное поле, действующее на k -й ион.

Если массу электрона считать пренебрежимо малой, т. е. условиться, что при рассматриваемых частотах электрон движется за полем безынерционно, то уравнения движения определяются, как обычно, из условия равновесия сил, соответственно для ионов и электронов:

$$\left. \begin{aligned} m_k \ddot{u}_{\alpha}(lk) &= - \frac{\partial \Phi}{\partial u_{\alpha}(lk)}, \\ 0 &= - \frac{\partial \Phi}{\partial p_{\alpha}(lk)}, \end{aligned} \right\} \quad (1.2)$$

где m_k — масса k -го иона. Далее, предположим, что смещения ионов $u(lk)$ и электронов $w(lk)$ и связанные с ними другие величины можно представить в виде нормальных колебаний типа

$$u(lk) = U(k) \exp i [q r(lk) - \omega t], \quad (1.3)$$

где q — волновой вектор ($q = 2\pi/\lambda$), а λ и ω — длина волны и частота соответствующего нормального колебания. Если учесть, что силовые постоянные являются периодическими функциями l и зависят от разности $l - l'$ а не от их абсолютных величин (см. ¹⁵), то после подстановки выражений типа (1.3) в (1.2) получим следующую систему из 3n уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \omega^2 m_k U_{\alpha}(k) &= \sum_{k'\beta} [R_{\alpha\beta}(kk') + Z_k C_{\alpha\beta}(kk') Z_k] U_{\beta}(k') + \\ &+ \sum_{k'\beta} [T_{\alpha\beta}(kk') + Z_k C_{\alpha\beta}(kk') Y_{k'}] W_{\beta}(k'), \\ 0 &= \sum_{k'\beta} [T_{\alpha\beta}(kk') + Z_k C_{\alpha\beta}(kk') Y_{k'}] U_{\beta}(k') + \\ &+ \sum_{k'\beta} [\Phi_{\alpha\beta}(kk') + Y_k C_{\alpha\beta}(kk') Y_{k'}] W_{\beta}(k'). \end{aligned} \right\} \quad (1.4)$$

Здесь введены обозначения для $R_{\alpha\beta}(kk')$, $T_{\alpha\beta}(kk')$ и $S_{\alpha\beta}(kk')$ типа

$$R_{\alpha\beta}(kk') = - \sum \Phi_{\alpha\beta}^R(lk, l'k') \exp i q [r(l'k') - r(lk)], \quad (1.5)$$

а

$$\Phi_{\alpha\beta}(kk') = S_{\alpha\beta}(kk') + \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'} \alpha_k^{-1} Y_k^2. \quad (1.6)$$

Величины $C_{\alpha\beta}(kk')$ представляют собой структурные коэффициенты внутреннего поля, действующего в поляризованном кристалле (см., например, ^{4, 5}). При этом

амплитуды поля E_α , действующего на ион и электрон k -го типа, равны

$$E_\alpha(kk') = \sum_{k'\beta} C_{\alpha\beta}(kk') [Z_k U_\beta(k') + Y_k W_\beta(k')]. \quad (1,7)$$

Полезно заметить, что всевозможный набор входящих в (1,4) величин можно представить в виде соответствующих матриц. Тогда уравнения (1,4) переписутся в более удобном матричном виде

$$\left. \begin{aligned} \omega^2 m_d U_c &= (R + Z_d C Z_d) U_c + (T + Z_d C Y_d) W_c, \\ 0 &= (\tilde{T} + Y_d C Z_d) U_c + (\Phi + Y_d C Y_d) W_c. \end{aligned} \right\} \quad (1,8)$$

Исключая из этих уравнений W_c , получаем уравнения только для смещений ионов

$$\omega^2 m_d U_c = -M U_c, \quad (1,9)$$

где матрица M определяет эффективные силовые постоянные, характеризующие взаимодействие подрешеток, и имеет вид

$$M = R + Z_d C Z_d - (T + Z_d C Y_d) (\Phi + Y_d C Y_d)^{-1} (T + Y_d C Z_d). \quad (1,10)$$

Система однородных уравнений (1,9) разрешима, если ее главный определитель $[M - \omega^2 m_d]$ равен нулю, т. е.

$$[M_{\alpha\beta}(kk') - m_k \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{kk'}] = 0. \quad (1,11)$$

Это так называемое секулярное уравнение определяет в общем случае частоты всех $3n$ нормальных колебаний кристаллической решетки при фиксированном значении волнового вектора q , а также зависимость $\omega = f(q)$ частоты каждого нормального колебания от q , т. е. закон дисперсии, описывающий $3n$ ветвей спектра колебаний решетки.

Известно, что все колебания могут быть разделены на акустические и оптические. В первом случае движение ионов элементарной ячейки происходит синфазно (рис. 1), т. е. отдельные макроскопические участки образца движутся как целое. Естественно,

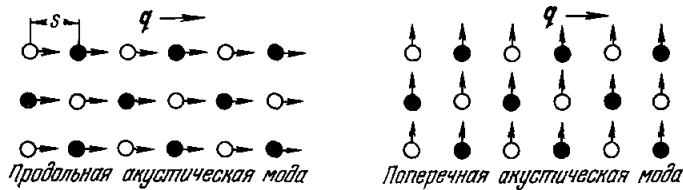


Рис. 1. Акустические колебания одномерной цепочки ионов.

такое колебание в случае кристаллов, не обладающих пьезоэффектом, не сопровождается возникновением зависящего от времени электрического момента. Акустическим колебаниям соответствует при $q = 0$ тривиальное решение системы уравнений (1,11)

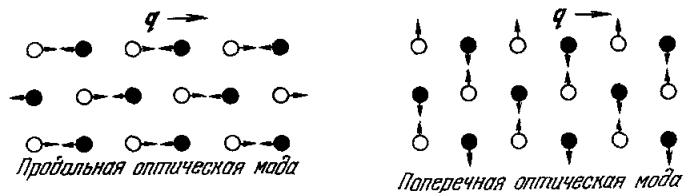


Рис. 2. Оптические колебания одномерной цепочки ионов.

$\omega = 0$. Во втором случае колебания представляют противозадвижение противоположно заряженных ионов ячейки (рис. 2). Эти колебания обуславливают в общем случае появление осциллирующего дипольного момента элементарной ячейки и образуют бегущие электромагнитные волны. Их называют оптическими, так как они могут взаимодействовать с электромагнитным полем оптического излучения. Заметим, что

частоты оптических ветвей при $q \rightarrow 0$ не стремятся к нулю и, вообще говоря, остаются конечными и при бесконечно длинных волнах.

В зависимости от направления вектора поляризации колебаний по отношению к направлению распространения волны (см. (1,3)) различают продольные и поперечные колебания. В общем случае число поперечных колебаний в два раза больше, чем продольных, но в частных случаях кристаллов достаточно высокой симметрии поперечные колебания могут быть двукратно вырождены. На рис. 3 для иллюстрации показаны различные колебательные ветви частот NaCl, вычисленные в ²⁴.

Важным обстоятельством, которое в дальнейшем будет иметь первостепенное значение при обсуждении ситуации, благоприятствующей возникновению сегнетоэлектрического перехода, является различие значений $\omega(q)$ для поперечных и продольных колебаний. Это связано с тем, что составляющие эффективного поля, совпадающие с направлением распространения колебаний и перпендикулярные к нему, существенно отличаются друг от друга, что ясно видно из анализа кулоновских членов, входящих в М. Упомянутая особенность становится более очевидной в наиболее интересном случае длинных волн для простых кристаллов, имеющих высокую симметрию. Как известно, поле, действующее на ион поляризованной кристаллической решетки, равно сумме среднего макроскопического поля $E_{\text{макр}}$ и поля E_4 , учитывающего действие диполей, расположенных внутри так называемой сферы Лоренца:

$$E_{\text{эфф}} = E_{\text{макр}} + E_4. \quad (1.12)$$

Оставляя в стороне вопрос о значениях поля E_4 (которое, например, в случае двухатомных кубических кристаллов равно нулю), имеем согласно ¹⁵ при $q \rightarrow 0$

$$E_{\text{макр}} = - \lim_{|q| \rightarrow 0} \frac{4\pi}{v} \left(\frac{q}{|q|} \right) \left(\frac{q\mu}{|q|} \right), \quad (1.13)$$

где μ — дипольный момент элементарной ячейки, а v — ее объем. Отсюда следует, что $E_{\text{макр}} \perp q = 0$, в то время как $E_{\text{макр}} \parallel q \neq 0$ и, в частности, для двухатомных кубических кристаллов

$$E_{\text{макр}} \parallel q = - \frac{4\pi\mu}{v} = -4\pi P, \quad (1.14)$$

где P — электрический момент кристалла. Таким образом, для продольных колебаний кристаллическая решетка является более жесткой и их частоты всегда выше, чем частоты соответствующих поперечных колебаний.

Необходимым условием устойчивости реализующегося в кристалле колебательного процесса является вещественность всех его характеристических частот, определяемых детерминантным уравнением (1.14). Если частоты не являются вещественными, то это соответствует появлению двух попарно комплексно сопряженных корней, один из которых приводит к возрастанию амплитуды колебаний со временем в (1,3), что эквивалентно разрушению решетки, либо такому изменению ее структуры, в результате которого колебания вновь становятся устойчивыми. В соответствии с известной теоремой ¹⁷ условие существования только положительных решений выполняется, если все главные миноры

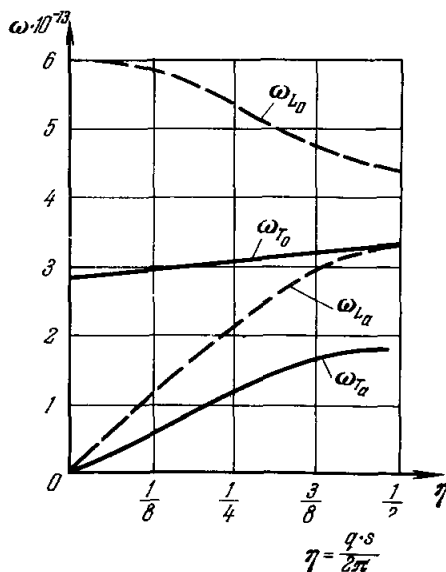


Рис. 3. Вычисленные акустические и оптические ветви спектра колебаний решетки NaCl согласно Келлерману ²⁴.

определителя, составленного из элементов матрицы M , положительны, т. е.

$$\text{Det}^{3(n-1)} |M| > 0. \quad (1,15)$$

Следовательно, обращение одного из главных миноров (M) в нуль, эквивалентное нетривиальному решению $\omega = 0$ системы (1,11), свидетельствует о неустойчивости данной структуры кристалла.

Условие (1,15) является общим выражением, определяющим устойчивость кристалла, и могло бы быть положено в основу теории соответствующих фазовых переходов.

Очевидно, что для получения температурных зависимостей параметров M , в результате которых в определенной температурной точке будет нарушено условие (1,15), нельзя ограничиться чисто гармоническим приближением в исходных уравнениях (1,4). Следует заметить, что введение в эти уравнения ангармоничности, даже рассматриваемой как малое возмущение, приводит к значительному усложнению всей задачи (см., например, ¹⁹), поскольку нормальность (т. е. независимость) колебательных мод оказывается, строго говоря, нарушенной. В теории Кокрена эта трудность обходится тем, что температурные зависимости параметров M либо постулируются, либо вводятся не строго, исходя из сопоставления с выражениями, вытекающими из феноменологических представлений. Это снижает «эффективность» условия устойчивости и ограничивает возможности анализа микроскопического механизма, ответственного за возникновение фазовых переходов в терминах динамической теории. Вместе с тем, само по себе применение условия (1,15) даже в гармоническом приближении представляет пока единственную более или менее последовательную попытку связать колебательный спектр кристаллов с особенностями фазовых переходов в тех случаях, когда такая связь применима.

При определении точек фазовых переходов, связанных с изменением симметрии кристалла, оказывается целесообразным искать точки нарушения условия (1,15) применительно к каким-либо определенным модам колебаний. В этом случае удастся упростить структуру и уменьшить порядок миноров M . Другим преимуществом рассмотрения нарушения стабильности кристаллов для одной из мод, как будет видно из дальнейшего, является возможность более определенной интерпретации физического механизма, который является ее источником.

Поскольку колебания, соответствующие акустической ветви, вообще говоря, не приводят к появлению электрических полей в кристалле, то естественно связать нестабильность электрического состояния кристалла, — сегнетоэлектрический переход, — с неустойчивостью системы электрических осцилляторов, т. е. с невыполнением условия (1,15) для частот оптической ветви спектра. При этом наибольший интерес представляет случай аномально низких частот оптической ветви при $q \rightarrow 0$, т. е. бесконечно длинных волн, которым соответствуют синфазные колебания одноименных ионов кристалла, иначе говоря, колебания подрешетки как целого. Именно этому виду колебаний может быть приписан осциллирующий макроскопический электрический момент P , так как для значений λ , соизмеримых с размерами кристалла, в нем образуются компенсирующие друг друга участки с противоположно направленными диполями и, следовательно, $P = 0$. Необходимо отметить, что это утверждение, играющее роль основного тезиса в динамическом подходе к теории сегнетоэлектричества, является вместе с тем «нулевым приближением» и, как будет ясно из дальнейшего, справедливо лишь для кристаллов, не обладающих пьезоэлектрическими свойствами. Кроме того, здесь неявно предпола-

гается, что скорость распространения электромагнитных волн бесконечно велика и отражение от границ кристалла отсутствует.

б) Диэлектрические свойства кристаллов и их связь с собственными частотами. Используя полученные ранее уравнения, нетрудно для случая $q \rightarrow 0$ написать в параметрах динамической теории выражение для диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$. Это представляет особый интерес, поскольку поведение $\epsilon(\omega)$ в области фазового перехода хорошо известно для многих сегнетоэлектрических кристаллов. Вначале получим это выражение и прокомментируем его применительно к кубическим кристаллам, не обладающим пьезоэлектрическими свойствами. Результаты этого рассмотрения с некоторыми допущениями могут быть применимы к сегнетоэлектрикам со структурой типа перовскита, в частности, к BaTiO_3 . Как будет показано ниже, отличие «ионных» сегнетоэлектрических кристаллов типа BaTiO_3 от простых ионных кристаллов типа NaCl заключается лишь в различном количественном балансе сил притяжения и отталкивания, который при качественном описании сегнетоэлектричества в терминах динамики решетки не имеет принципиального значения. Получающиеся при этом выражения, по-существу, определяют условия, при которых простые ионные кристаллы могли бы стать сегнетоэлектриками.

Поведение кристалла во внешнем переменном поле $E = E_A \exp(-ipt)$ описывается с помощью уравнений, подобных (1,8):

$$\left. \begin{aligned} p^2 m_d U_c &= (R + Z_d C Z_d) U_c + (T + Z_d C Y_d) W_c - e E_A Z_c, \\ 0 &= (T + Y_d C Z_d) U_c + (\Phi + Y_d C Y_d) W_c - e E_A Y_c. \end{aligned} \right\} \quad (1,16)$$

Выражение для $\epsilon(p)$ получается с помощью известной формулы

$$\epsilon(p) = 1 - 4\pi \frac{P}{E_A}, \quad (1,17)$$

где

$$P = \frac{e}{v} (Z_r U_c + Y_r W_c). \quad (1,18)$$

Если частота поля p настолько велика, что ионы не успевают следовать за изменениями поля E_A , то смещения ионов $U_c = 0$, и для высокочастотной диэлектрической проницаемости имеем выражение

$$\epsilon_\infty = 1 + 4\pi \frac{e^2}{v} Y_r (\Phi + Y_d C Y_d)^{-1} Y_c. \quad (1,19)$$

Аналогичные соображения, подробно изложенные в¹⁰, приводят к выражению для диэлектрической проницаемости при произвольной частоте поля p , которое в случае статической диэлектрической проницаемости ($p=0$) принимает вид

$$\epsilon_0 = \epsilon_\infty + 4\pi \frac{e^2}{v} [Z_r''] [\text{Det } M]^{-1} [Z_c''], \quad (1,20)$$

где $[Z_r'']$ и $[Z_c'']$ — числа, характеризующие эффективные динамические заряды ионов с учетом перекрытия электронных оболочек и взаимодействия соответствующих подрешеток ионов. Они являются теми элементами матриц Z_r и Z_c , номера которых совпадают соответственно с номерами столбцов и строк, вычеркиваемых при получении главного минора $[\text{Det } M]$.

Основным выводом из полученного выражения (1,20) является то, что оно непосредственно показывает, что при условии $[\text{Det } M] \rightarrow 0$, которое, как мы отмечали, связывается с фазовым переходом, помимо уменьшения частоты соответствующего колебания $\omega \rightarrow 0$, происходит стремление диэлектрической проницаемости к бесконечности. В принципе этот результат, как было показано в начале статьи, следует из феноменологической теории Гинзбурга² и имеет весьма простой смысл. Напомним, что ϵ_0 и ω_i связаны простым соотношением $\epsilon_0 = \epsilon_\infty + \frac{A_i}{\omega_i^2}$ в дисперсион-

ной формуле (2), если пренебречь затуханием, и условие $\omega \rightarrow 0$ должно приводить к тому, что ε_0 стремится к ∞ . Непосредственная связь диэлектрической проницаемости с частотами поперечных ω_T и продольных ω_L колебаний в случае двухатомных щелочно-галогидных кристаллов содержится в известной формуле Лидден — Сакса — Теллера ²¹

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}. \quad (1,21)$$

В работе Кокрена ¹⁰ эта формула обобщена на случай кристаллов кубической симметрии с произвольным количеством подрешеток:

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=2}^n \frac{(\omega_j)_L^2}{(\omega_j)_T^2}, \quad (1,22)$$

где в произведении исключен член $j = 1$, соответствующий акустическим колебаниям с $\omega_1 = 0$.

Если считать, что ε_0 меняется с температурой по закону Кюри — Вейса, то из последнего выражения следует, что температурная зависимость ω_T должна иметь вид $\omega_T \sim (T - T_C)^{1/2}$, поскольку ω_L , как уже говорилось, может меняться в незначительных пределах. Эта зависимость $\omega_T(T)$ находится в согласии с данными феноменологической теории Гинзбурга (см. (4)).

в) Физический механизм сегнетоэлектрического перехода в кубических кристаллах. Уравнения, рассмотренные в предыдущем параграфе, позволяют в достаточно общем виде сформулировать условия устойчивости колебаний решетки и установить соотношения, связывающие диэлектрические проницаемости ε_0 и ε_∞ и частоты нормальных колебаний. Однако физический механизм, ответственный за возникновение фазового перехода, определяется при этом лишь в той мере, в какой конкретизирована исходная модель кристалла. В рамках использованной при выводе основных соотношений оболочечной модели вопрос о том, почему при определенной температуре имеет место нарушение условия (1,15), т. е. фазовый переход, остается не выясненным. В связи с этим целесообразно применить развитую в предыдущем параграфе теорию к двум кристаллам, имеющим кубическую симметрию — несегнетоэлектрику, т. е. какому-либо из представителей кристаллов щелочно-галогидной группы (например, NaCl) и типичному сегнетоэлектрику BaTiO₃.

Применительно к кристаллу типа NaCl уравнения (1,4) запишутся в виде

$$\left. \begin{aligned} m_1 \omega_T^2 U_1 &= R_0 (W_2 - U_1) + \frac{4\pi}{3} PZe, \\ m_2 \omega_T^2 U_2 &= R (W_2 - U_2) + \frac{4\pi}{3} PXe, \\ 0 &= R (U_2 - W_2) + R_0 (U_1 - W_2) + \frac{4\pi}{3} PYe, \end{aligned} \right\} \quad (1,23)$$

если считать поляризуемыми только отрицательные ионы и обозначать через U_1 , U_2 , W_2 смещения, а через Ze , Xe , Ye — эффективные заряды соответственно положительных ионов, остовов и оболочек отрицательных ионов. Здесь R и R_0 — силовые постоянные короткодействия, а последний член в правой части уравнений описывает электростатическую силу, причем в рассматриваемом случае поперечных волн эффективное поле равно полю Лоренца $\frac{4\pi}{3} P$. Мы полагаем здесь, опять же для простоты, что волновой вектор $\mathbf{q} \approx 0$ и направлен вдоль кристаллогра-

фического направления [100], а подрешетки смещаются в поперечном направлении [001], так что в выражении (1,3) $\mathbf{q}\mathbf{r} = 0$.

Если исключить из (1,23) смещения электронных оболочек W_2 с учетом того, что поляризация $P = \frac{e}{v} (ZeU_1 + XeU_2 + YeW_2)$, то получим для относительных смещений ионов уравнение типа (1,9):

$$\omega_{T\mu}^2 (U_1 - U_2) = \left[R'_0 - \frac{4\pi}{9v} (Z'e)^2 (\epsilon_\infty + 2) \right] (U_1 - U_2), \quad (1,24)$$

где $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$, $R'_0 = \frac{RR_0}{R + R_0}$, а $Z' = Z + \frac{YR_0}{R + R_0}$. При выводе этого уравнения использовалось условие электронейтральности кристалла и то, что с помощью уравнений движения типа (1,23) во внешнем высокочастотном поле, когда $U_1 = U_2 = 0$, можно представить некоторые константы через поляризуемость $\frac{e/v \cdot (Ye)^2}{R + R_0} = \alpha$ и заменить их затем более простой величиной ϵ_∞ , так как согласно формуле Клаузиуса — Мосотти $\alpha = \frac{v}{4\pi} \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2}$.

В случае продольных волн аналогичное уравнение получается таким же образом, за исключением того, что эффективное поле в этом случае, как было показано ранее (см. (1,14)), равно $\frac{4\pi}{3} P - 4\pi P = -\frac{8\pi}{3} P$:

$$\omega_{L\mu}^2 (U_1 - U_2) = \left[R'_0 + \frac{8\pi}{9v\epsilon_\infty} (Z'e)^2 (\epsilon_\infty + 2) \right] (U_1 - U_2). \quad (1,25)$$

Таким образом, условие (1,15) обращения в нуль одного из главных миноров $\mathbf{M}$ в области фазового перехода, эквивалентное обращению в нуль частоты определенного поперечного колебания, принимает конкретный вид

$$R'_0 - \frac{4\pi}{9v} (Z'e)^2 (\epsilon_\infty + 2) = 0. \quad (1,26)$$

В случае продольных колебаний, как видно из (1,25), правая часть уравнения состоит из двух членов одного знака и в принципе обращаться в нуль не может. Физический смысл условия (1,26) очевиден и соответствует результатам теории Гинзбурга — Девоншира — Слетера, согласно которым признаком фазового перехода является равенство короткодействующих сил, стремящихся вернуть сместившийся ион в исходное положение, и электростатических сил дальнего действия, способствующих смещению иона. Это соотношение иногда называют критерием сегнетоэлектрической активности^{22, 23}.

Для того чтобы $\omega_{L\mu}^2$ обращалась в нуль и в соответствии с формулами (4) и (1,22) изменялась с температурой по закону Кюри — Вейса, достаточно предположить, что в области перехода величина

$$1 - \frac{1}{R'_0} \frac{4\pi}{9v} (Z'e)^2 (\epsilon_\infty + 2) \sim (T - T_C), \quad (1,27)$$

где T_C — температура Кюри. Эта зависимость может быть получена различными способами. Можно предположить, что любая из величин, входящая во второй член (1,26), изменяется как $1 + \chi T$, где χT — малая по сравнению с единицей величина. Однако Слестер⁴ показал, что температурные коэффициенты для ϵ_∞ и объемного расширения слишком малы и что единственно разумное объяснение зависимости (1,27) можно получить, если предположить, что R'_0 зависит от амплитуды смещения иона. При этом наличие ангармонизма колебаний, по крайней мере некоторых, ионов сегнетоэлектрика отражается формулой вида

$$R'_0 = B_0 + B_1 U^2 + B_2 U^4. \quad (1,28)$$

Начиная с этого пункта, модель, используемая в динамической теории, практически не отличается от модели ангармонических осцилляторов, используемой в ⁴. Однако трудность заключается в том, что введение ангармоничности непосредственно в аппарат динамической теории, т. е. в (1,4), даже если рассматривать нелинейные члены (1,1) как малое возмущение, значительно усложняет задачу (см. также ^{18, 19, 120}).

Вычисления постоянных, входящих в уравнение (1,26) с использованием атомных параметров кристаллических решеток типа NaCl и CsCl ^{12, 24}, показывает, что для щелочно-галогидных кристаллов оба члена имеют один порядок величины, но R'_0 примерно в два раза больше второго члена. Так, например, согласно ¹² для случая NaI эффективный коэффициент зарядности ионов $Z' = 0,69$; $R'_0 = 2,89 \cdot 10^4$ дин/см, а $\frac{4\pi}{9v} (Z'e)^2 (\epsilon_\infty + 2) = 1,1 \cdot 10^4$ дин/см. Иначе говоря, решетка рассмотренных щелочно-галогидных кристаллов оказывается слишком жесткой, колебания ионов недостаточно ангармоничными, а поляризуемости недостаточно высокими для того, чтобы наступила взаимная компенсация электрических и возвращающих сил, о которой говорилось выше.

Это положение кардинально изменяется в случае BaTiO₃ и других сегнетоэлектрических кристаллов. К сожалению, для BaTiO₃ не удается полностью конкретизировать все входящие в (1,11) величины из-за отсутствия необходимых экспериментальных и теоретических данных. Однако введение некоторых упрощающих предположений, в частности, об эквивалентности всех атомов кислорода, и использование численных значений структурных коэффициентов C и постоянных R'_0 , Z , B_1 и B_2 в (1,28) по Слестеру все же позволяет получить качественно основные зависимости $\epsilon(T)$, $P^2(T)$ и другие, характеризующие сегнетоэлектрик. При этом оказывается, что компенсация сил дальнего действия и короткодействия в BaTiO₃ является значительно более полной, чем в щелочно-галогидных кристаллах. В результате частота соответствующего поперечного колебания в области фазового перехода принимает аномально низкое значение.

Оценка величины ω_i в точке фазового перехода согласно выражению (5), как было показано в начале параграфа, дает $\omega_i \cong 6 \cdot 10^{11}$ гц. Если предположить, что частоты остальных нормальных колебаний слабо зависят от температуры, то формула (1,22) также приводит к низкому значению ω_i . При типичном изменении $\epsilon_0(T)$ от комнатной температуры до точки фазового перехода ω_i должна уменьшиться в $\left(\frac{\epsilon_0(0)}{\epsilon_0(T)}\right)^{1/2} \sim 50$ раз, т. е. если при комнатной температуре частота этого колебания $\sim 10^{13}$ гц, то в области фазового перехода она должна понизиться до $\sim 2 \cdot 10^{11}$ гц.

В связи с изложенным следует заметить, что целесообразно было бы обследовать более широкий круг двухатомных кристаллов типа NaCl с целью обнаружения более полной компенсации сил и связанной с этим аномальной температурной зависимости частоты поперечного оптического колебания, ответственного за сегнетоэлектрический переход. Тот факт, что в работах ^{102, 121} при исследовании ряда полупроводниковых кристаллов PbS, PbTe, GeTe, SnTe было обнаружено с помощью неупругого рассеяния нейтронов аномальное изменение частоты поперечных оптических колебаний в SnTe при понижении температуры, свидетельствует о том, что такие попытки не бесполезны.

Вопрос о степени согласия выводов описанной выше теории с экспериментальными данными обсуждается в § 5.

г) В л и я н и е э л е к т р о н н ы х э ф ф е к т о в. Несмотря на общую близость представлений статистической и динамической теорий, оболочечная модель является существенным усовершенствованием атом-

ной модели сегнетоэлектрика, которое состоит в усилении и более корректном учете роли электронов в механизме фазового перехода. В теориях^{1, 3, 4} электронная поляризуемость являлась своего рода «зеркалом», усиливающим поляризацию, обусловленную смещениями ионов. В этом случае влияние электронной поляризации на потенциальную функцию, описывающую движение ионов, учитывается лишь постольку, поскольку электронная поляризация входит в выражение для сил дальнего действия.

В оболочечной модели движение электронов (хотя и безынерционное), кроме того, непосредственно определяет поля ближнего действия. Одной из особенностей оболочечной модели является учет поляризации ионов за счет колебаний. Возникает вопрос, в какой мере численные оценки феноменологических параметров, произведенные на основе оболочечной модели, соответствуют данным эксперимента. В этой связи в работах^{13, 14} анализировалось несколько оболочечных моделей кубических кристаллов NaJ и KBr и вычислялись диэлектрическая проницаемость, упругие постоянные, удельная теплоемкость и дисперсионные кривые. Параметры моделей определялись из условия минимальности отклонения вычисленных макроскопических величин от их экспериментальных значений. К описанной в § 1,2а ионной модели щелочно-галогидных кристаллов предлагался ряд уточнений: а) учитывались силы короткодействия не только между соседними ионами, но и со следующим после ближайшего слоя ионов (модель II); б) варьировались эффективные заряды ионов (модель III); в) вводились поляризуемости не только отрицательных, но и положительных ионов, включающие к тому же еще «механические» поляризуемости, обусловленные несимметричным действием сил короткодействия со стороны колеблющихся ближайших ионов (модели IV, V, VI). Каждая из моделей содержит в себе предыдущую и дополняет ее. Наилучшее совпадение с экспериментом дают, как и следовало ожидать, модели больших номеров. Оцененные в работе¹⁴ для наилучшей модели значения зарядов ионов применительно к случаю SrTiO_3 ($Z_{\text{Sr}} = 0,83$; $Z_{\text{Ti}} = 4,91$; $Z_{\text{O}} = -1,91$) показали, что в SrTiO_3 связи имеют в значительной мере ионный, а не ковалентный характер.

Дворжак и Яновец³² непосредственным расчетом частот колебаний различных атомов произвели оценку влияния электронов на динамическую устойчивость BaTiO_3 . Ими было показано, что введение в расчет электронной поляризуемости ионов приводит к уменьшению частоты колебаний по сравнению со случаем жестких неполяризуемых ионов.

Заслуживают серьезного внимания предпринятые с 1964 г. попытки более последовательного и более строгого учета влияния электронов на основе анализа зонной электронной структуры кристаллов типа перовскита. Обзор результатов такого анализа сделан недавно Силверменом¹⁸, и поэтому здесь мы ограничимся кратким перечислением качественных выводов. Анализ электронной структуры основан на предположении о том, что энергия кристалла в гармоническом приближении представляется в виде суммы энергии ионной решетки, энергии валентных электронов в поле неискаженной решетки и, наконец, вклада, обусловленного зависимостью энергии электронов от смещений атомов и имеющего непосредственное отношение к динамике решетки.

По данным¹⁰⁹ в идеальной решетке типа перовскита ближайшими к заполненным $2p$ -уровням ионов O^{2-} являются свободные $3d$ -уровни ионов Ti^{3+} , причем величина энергетической щели между $2p$ -уровнями кислорода и различными уровнями других ионов сильно зависит от величины ионного заряда кислорода. Учитывая, что наблюдаемая величина щели $2p (\text{O}^{2-}) - 3d (\text{Ti}^{3+})$, равная для SrTiO_3 и BaTiO_3 около 3 эВ (это

соответствует 85% ионности связи в SrTiO_3 ¹⁰⁹), значительно меньше разницы энергий других комбинаций уровней (около 10—15 эв), можно ограничиться рассмотрением взаимодействия только между указанными p - и d -уровнями.

В силу симметрии волновых функций этих состояний каждый валентный p -уровень может взаимодействовать только с d -уровнями в зоне проводимости и наоборот, причем энергия валентных p -уровней при этом понижается, а энергия d -уровней повышается.

Колебания ионов в параэлектрической фазе приводят к смещению их из положений равновесия и, как следствие, к перекрыванию валентных волновых функций кислорода с $3d$ -орбитами титана, которое эквивалентно проявлению ковалентного взаимодействия и адиабатически подстраивается под колебания решетки. В результате основное электронное состояние кристалла описывается системой взаимодействующих p - и d -уровней титана и кислорода, причем плотность электронного облака, локализованного на кислороде, вытягивается в направлении титана. Появление статических смещений ионов при фазовом переходе вносит дополнительный постоянный вклад во взаимодействие p - и d -уровней и, следовательно, должно усиливать ковалентный характер связи в согласии с выводом Мегу ¹¹⁰.

Анализ показывает, что, несмотря на возможность повышения энергии некоторых d -уровней, суммарное изменение энергии электронов за счет колебаний решетки оказывается отрицательным. Применительно к рассматриваемым здесь низкочастотным колебаниям решетки BaTiO_3 , такой отрицательный вклад в энергию взаимодействия атомов означает, в зависимости от его величины, уменьшение частоты колебаний или даже потерю устойчивости решетки по отношению к этим колебаниям.

Таким образом, рассмотрение устойчивости кристаллической решетки типа перовскита на основе своеобразного эффекта Яна — Теллера приводит к таким же качественным выводам, которые были получены Кокреном на более модельной основе, и поэтому оно не менее перспективно.

1.2. Применение теории к кристаллам с пьезоэлектрическими свойствами

В работе ¹¹ сделана попытка применения представлений динамической теории в ¹⁰ к сегнетоэлектрикам с более сложной симметрией, чем кубические кристаллы, и обладающих в параэлектрической области пьезоэффектом. Одной из важных особенностей этого случая является необходимость рассмотрения колебаний с волновым числом $q \neq 0$, что связано с характерным для пьезоэлектриков взаимодействием волн, принадлежащих к акустическим и оптическим ветвям спектра. К этой категории ($q \neq 0$) следует также отнести кристаллы, в которых при некоторой температуре образуется антисегнетоэлектрическая конфигурация. Таким образом, речь идет о попытке рассмотрения диэлектрических, упругих и пьезоэлектрических аномалий с единой точки зрения, т. е. в терминах стабильности кристаллической решетки.

Теория электроупругих свойств кристаллов была развита Борном и Хуан Кунем ¹⁵ на основе модели жестких ионов. Впоследствии их теория была усовершенствована Каули ³³, который включил в рассмотрение эффекты, связанные с электронной поляризацией. Однако учет электронной поляризуемости ионов сказывается в основном на результатах количественных оценок и не влияет на выводы о свойствах рассматриваемых кристаллов.

В этом случае система уравнений движения, аналогичная (1, 9), имеет вид

$$\omega^2 m_d U_c = M U_c - Z_d E_c, \quad (1,29)$$

где E_c — столбцовая матрица, элементы которой представляют собой амплитуду деполяризующего макроскопического поля (равного $-4\pi P$ для продольных волн в двухатомном кристалле). Матрицу M в этом случае приходится записывать в виде разложения в ряд по q :

$$M = M^{(0)} + \sum_{\gamma} M_{\gamma}^{(1)} q_{\gamma} + \frac{1}{2} \sum_{\gamma\alpha} M_{\gamma\alpha}^{(2)} q_{\gamma} q_{\alpha} + \dots, \quad (1,30)$$

учитывающем взаимодействие различных колебаний, где α, β, γ — номера продольных и поперечных колебаний.

Так же как и в случае щелочно-галогидных кристаллов, соответствующим подбором постоянных, характеризующих взаимодействие элементов решетки и коэффициентов перед ангармоническими членами, можно получить условия, при которых будет наблюдаться сегнетоэлектрический переход. Новым здесь, по сравнению с результатами раздела 1.1, является необходимость учета пьезоэффекта в параэлектрической фазе, т. е. взаимодействие оптических и акустических мод колебаний. Это может, в частности, приводить к тому, что при уменьшении температуры кристалл может стать нестабильным по отношению к поперечной акустической моде еще до того, как он становится нестабильным по отношению к поперечной оптической моде.

Соответствующим подбором постоянных кристалла можно, в принципе, сконструировать также такой переход, при котором кристаллы, в частности, типа ZnS , будут обнаруживать антисегнетоэлектрические свойства^{11, 34}. Для этого необходимо предположить, что нестабильность поперечной оптической моды имеет место при $q = (0, \pi/2)$ (что соответствует движению одноименных ионов навстречу друг другу через один период решетки), причем этот тип перехода может реализоваться, если температура T_A , при которой он должен наблюдаться, оказывается значительно выше T_C .

Приведенные соображения о механизме сегнетоэлектрического перехода на основе смещений ионов естественно применить к таким хорошо известным сегнетоэлектрикам, обладающим пьезоэффектом в параэлектрической фазе, как сегнетовая соль, KH_2PO_4 и др. Однако в случае этих кристаллов, содержащих водородные связи, по-видимому, более вероятным является фазовый переход типа «порядок — беспорядок»^{100, 104}, к которому, как уже говорилось, изложенные выше представления неприменимы. Тем не менее, экспериментальные попытки исследовать эти вещества с описанных позиций, т. е. исследования изменений колебательных спектров этих кристаллов в области фазового перехода, несомненно, являются интересными и поэтому кратко будут рассмотрены ниже.

§ 2. РОЛЬ АНГАРМОНИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ И ФЛУКТУАЦИЙ И ИХ ПРОЯВЛЕНИЕ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

Объяснение наблюдаемых в сегнетоэлектриках температурных зависимостей возможно лишь при условии учета ангармонических эффектов. Ранее уже отмечалось, что решение уравнения (1,2) с учетом членов Φ , содержащих более высокие, чем u^2 , степени, связано с большими трудностями, хотя бы уже потому, что нормальность (т. е. независимость) различных мод колебаний при этом нарушается. Если считать, что нелинейные члены в (1,1) малы по сравнению с линейными составляющими колебаний, то естественно появляется возможность использования методов теории возмущения. То, что предположение о малости ангармонической части энергии является в рассматриваемом случае достаточно корректным (по крайней мере, если исключить саму точку фазового перехода), следует уже из того факта, что для получения нужной зависимости $\epsilon_0(T)$

(как было показано в ⁴, и затем в ¹⁰), требуется относительно слабая зависимость величины $R'_0(T)$ в формуле (1,26). Таким образом, данная задача может решаться на основе термодинамической теории возмущения, в сочетании с использованием решений дифференциальных уравнений колебаний ионов (т. е. нормальных координат). Впервые вопрос об учете ангармонизма в терминах уравнений колебаний решетки и теории возмущения был рассмотрен Борном ¹⁵ и затем в работах ряда авторов ^{19, 21}. Применительно к проблеме сегнетоэлектричества этот метод был впервые применен Андерсоном ⁸.

Существо метода сводится к следующему: состояние кристалла определяется потенциальной энергией, которая выражается через амплитуды волн u_i^z (поперечных и продольных), принадлежащих к обоим ветвям спектра, т. е. через всю совокупность решений уравнений типа (1, 4) в гармоническом приближении. При этом функция Гамильтона H представляется в виде двух слагаемых: $H = H_0 + H_1$. Здесь

$$H_0 = \sum_q [S^a(q) U_{-q}^a U_q^a + S^0(q) U_{-q}^0 U_q^0] \quad (2,1)$$

представляет невозмущенную часть функции Гамильтона, составленную из нормальных амплитуд U_q , являющихся решениями (1, 4).

$$H_1 = \frac{1}{N^{1/2}} \sum_{qq'} \lambda^{\alpha\beta\gamma}(q) U_q^\alpha U_{q'}^\beta U_{q-q'}^\gamma + \frac{1}{N} \sum_{qq'q''} \lambda^{\alpha\beta\gamma\delta}(q) U_q^\alpha U_{q+q'}^\beta U_{q+q''}^\gamma U_{q''}^\delta \quad (2,2)$$

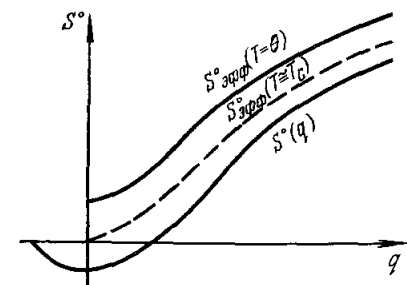


Рис. 4. Теоретическая зависимость эффективного модуля упругости $S_{\text{эфф}}$ от волнового числа q ⁸.

является ангармонической частью функции Гамильтона. Суммирование в формулах (2,1) и (2,2) производится по всем поперечным и продольным модам, принадлежащим к обоим ветвям спектра, причем в первой сумме U_q^0 и U_q^a соответственно амплитуды, $S^0(q)$ и $S^a(q)$ — модули упругости оптических и акустических колебаний.

Далее определяется свободная энергия в виде разложения по степеням H_1 :

$$A = -kT \ln \int \exp \left(-\frac{H_0 + H_1}{kT} \right) d\tau = A_0 + H_1 + \frac{1}{2kT} [H_1^2 - (H_1)^2]. \quad (2,3)$$

Здесь A_0 — свободная энергия при отсутствии возмущения, член первого порядка H_1 — квазигармоническое среднее от возмущения H_0 , член второго порядка — флуктуация энергии. Следует подчеркнуть, что предположение о малости ангармонической части энергии и последующее разложение свободной энергии в ряд по величинам возмущения H_1 используется также в модельных теориях Девоншира—Слетера ^{3, 4} и других работах, основывавшихся на так называемой модели ангармонических осцилляторов. Существенно здесь то, что функция Гамильтона H выражена через нормальные координаты, что позволяет определить зависимость частот собственных колебаний решетки от температуры. В работе ⁸ эффекты, обусловленные электронной поляризуемостью ионов, в явном виде не учитываются. Построение функции Гамильтона с учетом смещений электронов не связано с принципиальными трудностями и вместе с тем не вносит качественных изменений в выводы, сделанные Андерсоном. В результате наложения условия минимума свободной энергии (2, 3) при наличии электрического поля определяется величина диэлектрической проницаемости $\epsilon_0 = 1 + \frac{4\pi e^2}{v^2 S_{\text{эфф}}^0}$, где $S_{\text{эфф}}^0$ — эффективное, т. е. учитывающее кулоновские силы, значение оптического модуля упругости, связанного с колебательной модой $q = 0$. На рис. 4 представлена вычисленная в ⁸ зависимость $S_{\text{эфф}}$ от величины волнового числа q . Легко видеть, что при $q = 0$ в области $T = \theta$ $S_{\text{эфф}}$, а следовательно, ω_{OT} стремятся к нулю. Соответственно этому в этой температурной точке $\epsilon_0 \rightarrow \infty$.

Таким образом, оказывается, что используемый Андерсоном и описанный выше физический механизм, ответственный за возникновение сегнетоэлектричества в титанате бария (см. § 1,1), приводит к одинаковым результатам.

Одним из весьма важных выводов, сделанных в ⁸ на основании оценки (2,2), является заключение об относительной малости влияния флуктуаций на характер колебаний и температурные зависимости макроскопических параметров (ϵ , P и др.), даже в непосредственной близости от точки перехода. Однако изменение флуктуаций вблизи точки фазового перехода может приводить к весьма интересным эффектам, связанным с рассеянием света.

Вопрос о роли флуктуаций в области фазового перехода был подробно рассмотрен в работах Гинзбурга и Леванюка ^{9, 28, 29}. Флуктуации, например, поляризации кристалла, в этом случае для точки Γ определяются как $\Delta P(\mathbf{r}) = P(\mathbf{r}) - P_0$, где P_0 — поляризация упорядоченной однородной системы. В упомянутых работах было показано, что вблизи точки фазового перехода флуктуации P должны резко возрастать. Следствием этого может быть значительное увеличение в области фазового перехода интегральной интенсивности рассеянного света. Поскольку флуктуации в BaTiO_3 определяются смещением кристаллических подрешеток, или, другими словами, их колебаниями, то был сделан вывод о том, что этот эффект должен проявляться прежде всего в виде комбинационного рассеяния. Таким образом, по мере приближения температуры к точке фазового перехода, помимо понижения частоты сегнетоэлектрического колебания и смещения соответствующей линии КР по направлению к возбуждающей линии, должно наблюдаться также заметное увеличение ее интенсивности.

Заметим, однако, что наблюдать этот эффект, по-видимому, не всегда просто. Дело в том, что указанное колебание из-за ангармонизма характеризуется большим затуханием, в результате чего картина комбинационного рассеяния значительно усложняется. Согласно ^{28, 29} спектральное распределение плотности интенсивности комбинационного рассеяния описывается формулой

$$J(\omega) = \frac{\left(\frac{\nu\omega_i^2}{\pi}\right) I}{(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \nu_i^2 \omega^2}, \quad (2,4)$$

где $\omega = \omega_{\text{расс}} - \omega_{\text{пад}}$, а $I = \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) d\omega$ — интегральная интенсивность рассеянного света. Таким образом, видно, что при $\nu_i > \omega_i$ стоксова и антистоксова компоненты комбинационного рассеяния сливаются в одну, и их наблюдение становится невозможным (рис. 5).

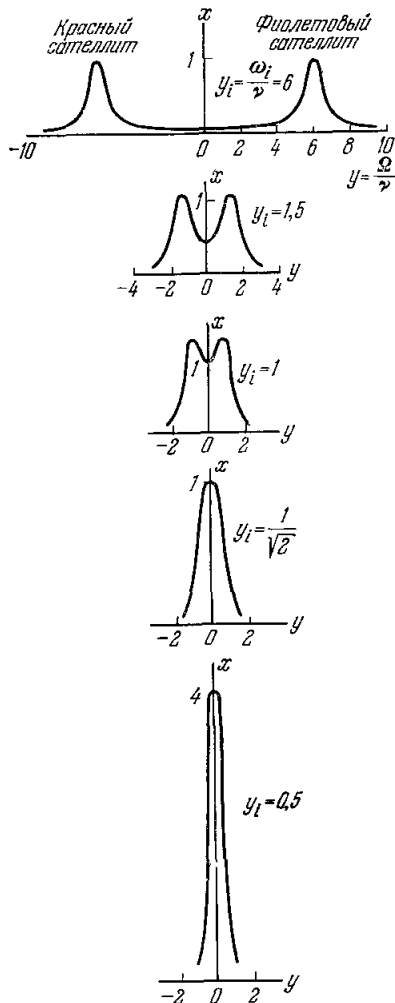


Рис. 5. Изменение вида спектра КР в зависимости от соотношения константы затухания и резонансной частоты колебания.

В связи с вопросом о роли ангармоничных членов и флуктуаций можно сопоставить приведенные ранее данные с уравнениями, определяющими устойчивость сегнетоэлектриков в терминах модельных теорий Мезона — Маттиаса, Девоншира и Слетера^{1,3,4}. Не останавливаясь на этом подробно, заметим только, что условие потери устойчивости кристалла в статистических теориях также эквивалентно условию (1.15)³¹.

§ 3. ТИПЫ НОРМАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК ТИПА ПЕРОВСКИТА

Экспериментальное исследование вопросов динамической устойчивости сегнетоэлектрических кристаллов, позволяющее, в частности, непосредственно проверить выводы обсуждавшейся выше микроскопической теории сегнетоэлектричества, заключается, главным образом, в изучении особенностей колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов.

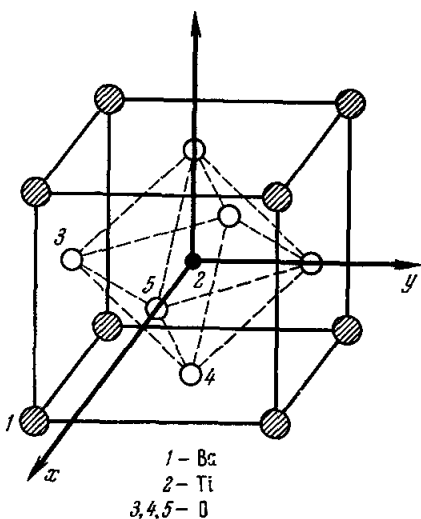


Рис. 6. Элементарная ячейка кристалла BaTiO_3 .

Поэтому прежде чем перейти к описанию экспериментальных работ в этом направлении, следует, воспользовавшись теорией симметрии, проанализировать вид колебательных спектров подобных кристаллов, т. е. определить количество и тип симметрии ожидаемых нормальных колебаний их кристаллических решеток.

В соответствии с общим направлением статьи более подробно остановимся на рассмотрении вида нормальных колебаний кристаллов, имеющих структуру типа перовскита. Кристаллическая структура типа перовскита показана на рис. 6. Известно, что кристаллы, имеющие такую структуру, могут находиться в трех состояниях, а именно, кубическом, тетрагональном и ромбическом. В частности, кристалл BaTiO_3 проходит через все эти

три фазы при изменении температуры. Первая попытка проанализировать колебательный спектр такого рода кристаллов была сделана Лэстом³⁵. Однако этот подход был весьма приближенным и в дальнейшем привел к большому разнообразию в интерпретации экспериментальных результатов³⁶⁻⁴⁰. Более корректное рассмотрение задачи о колебаниях кристаллических решеток типа перовскита было проведено в работах^{32, 41-44}, основанных на последовательном применении теории групп. В дальнейшем мы будем опираться на данные этих работ.

Согласно динамической теории кристаллических решеток (см. § 1.1) общее число нормальных колебаний в случае кристаллов типа BaTiO_3 должно быть $3n = 15$. Если исключить акустические колебания, то остается 12 оптических нормальных колебаний.

В дальнейшем для определения типов симметрии и степени вырождения этих колебаний необходимо учесть симметрию кристалла. Это можно сделать с помощью метода, который предложен Багавантамом⁴⁵ и основан на применении теории групп к кристаллам в случае длинных волн. Кристаллическая решетка типа перовскита в кубическом, тетрагональном и ромбическом состояниях принадлежит соответственно к пространствен-

ным группам симметрии $O'_h - P_m3m$, $C'_{4v} - P4mm$, $C'_{2v} - Pmm2$ ^{100, 104} и с учетом операций трансляции описывается набором операций симметрии, свойственных соответственно группам симметрии O_h , C_{4v} и C_{2v} . Определив по методу Багавантама⁴⁵ характеры приводимых представлений, свойственных этим группам для всех операций симметрии, нетрудно по известной формуле⁴⁵ подсчитать количество нормальных колебаний каждого возможного для данной группы типа симметрии. Результаты такого расчета приведены в табл. I.

Отметим, что в соответствии с правилами отбора колебания с симметрией типов F_{2u} и $B_1(C_{4v})$ запрещены в инфракрасных спектрах, а с симметрией типов F_{1u} и F_{2u} — в спектрах комбинационного рассеяния.

Для того чтобы понять, каким образом эти колебания могут преобразовываться при переходе кристалла из кубического в тетрагональное и затем в ромбическое состояние (что, например, наблюдается в случае BaTiO_3 при изменении температуры), следует построить соответствующие координаты симметрии. Поскольку нормальная координата составляется только из координат симметрии такого же типа симметрии, то в результате сопоставления координат симметрии, соответствующих анализируемым типам нормальных колебаний, можно показать⁴²⁻⁴⁴, что при переходе кристалла из кубического в тетрагональное состояние происходит следующее преобразование нормальных колебаний:

$$F_{1u}(xyz) \rightarrow 1A_1(z) + 1E(xy) \text{ и } F_{2u}(xyz) \rightarrow 1B_1(z) + 1E(xy),$$

где z — выделенная тетрагональная ось. Обращаясь к случаю ромбической фазы кристаллической решетки типа перовскита, нетрудно показать, что вырожденное по x и y колебание $E(xy)$ должно расщепиться на два различных колебания.

Таким образом, инфракрасный спектр поглощения перовскитовых кристаллов в кубическом состоянии должен состоять из трех полос поглощения, соответствующих колебаниям ω_1 , ω_2 , ω_3 типа $F_{1u}(xyz)$. Колебание ω_4 типа $F_{2u}(xyz)$ запрещено в инфракрасных спектрах. После перехода кристалла в тетрагональное состояние при измерениях в естественном свете три названные выше полосы поглощения должны расщепиться на дуплеты типа ω'_i и ω''_i ($i = 1, 2, 3$) и должна появиться новая полоса, соответствующая одной из компонент расщепления колебания типа ω_4 . Одна из компонент дуплетов типа ω' поляризована по направлению z , а другая, ω'' , — в плоскости, перпендикулярной к этой оси. В инфракрасном спектре поглощения кристаллов, находящихся в ромбической фазе, следует ожидать дальнейшее дуплетное расщепление колебаний типа E , и в целом спектр должен состоять из 12 полос поглощения.

В спектре комбинационного рассеяния перовскитовых кристаллов в кубическом состоянии не должно наблюдаться никаких линий первого порядка. Все они запрещены правилами отбора. Однако после перехода кристалла в тетрагональную фазу в спектре комбинационного рассеяния должны проявиться все 8 колебаний типов $3A_1(z) + 1B_1(z) + 4E(xy)$, которые должны, по-видимому, иметь форму четырех дуплетно расщепленных полос и зависеть от поляризации света. В спектре комбинационного рассеяния указанных кристаллов в ромбической фазе должны наблюдаться все 12 невырожденных нормальных колебаний.

Изложенное выше рассмотрение проведено для $\mathbf{q} = 0$, т. е. без учета поляризации и направления распространения колебательных волн в кристалле, которые, как уже говорилось, в известных случаях могут быть разделены на поперечные ($\mathbf{E} \perp \mathbf{q}$) и продольные ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{q}$). Другими словами, нами определены, по существу, типы симметрии нормальных смещений подрешеток атомов в кристалле. Если учесть направление $\mathbf{q}$ (даже при

Таблица I

Характеры приводимых представлений, вычисленные для всех операций симметрии кубических, тетрагональных и ромбических перовскитовых кристаллов и число нормальных колебаний возможных типов симметрии

Группы симметрии		O_h										C_{4v}					C_{2v}			
Операции симметрии		E	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	E	$2C_4$	C_2	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	E	$C_2(z)$	$\sigma(xz)$	$\sigma(yz)$
Характеры приводимых представлений	для оптических колебаний	12	0	-2	2	-4	-12	-2	0	4	2	12	2	-4	4	2	12	-4	4	4
	для акустич. колебаний	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	3	1	-1	1	1	3	-1	1	1
Типы симметрии колебаний *)		A_{1g}	A_{1u}	A_{2g}	A_{2u}	E_g	E_u	F_{1g}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	A_1	A_2	B_1	B_2	E	A_1	A_2	B_1	B_2
Число нормальных колебаний данных типов симметрии	оптическое.	0	0	0	0	0	0	0	3	0	1	3	0	1	0	4	4	0	4	4
	акустич.	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	0	1	1

*) Колебания типа F_{1u} и F_{2u} трижды вырождены, колебания типа E дважды вырождены.

($|\mathbf{q}| \approx 0$), то указанные типы колебаний разделятся на поперечные ($2n$) и продольные (n), в зависимости от выбранного направления $\mathbf{q}$. Это не изменит полученную ранее классификацию нормальных колебаний перовскитовых кристаллов. Однако поскольку частоты продольных и поперечных колебаний существенно различны, то, например, в случае спектров комбинационного рассеяния можно ожидать появления соответствующих линий.

Весьма важным при анализе явления сегнетоэлектричества с точки зрения динамики кристаллической решетки является вопрос о форме нормальных колебаний. В результате проведенного анализа можно вполне определенно сказать лишь о форме нормальных колебаний типа F_{2u} и B_1 (в тетрагональной фазе). Эти колебания связаны с относительным смещением только двух кристаллических подрешеток атомов О (3) и О (5) (рис. 7).

С целью приближенного определения формы других колебаний некоторые авторы вводили определенные предположения, в той или иной степени отвечающие реальности. Так, Лэст³⁵, исходя из различия атомных весов и расстояний между атомами в решетке, разделил все атомы элементарной ячейки на две группы: атом катиона (например, Ва) и группу TiO_3 . В результате два коротковолновых колебания типа F_{1u} были приписаны внутренним колебаниям октаэдра TiO_6 , а наиболее длинноволновое колебание типа F_{1u} — движению катиона относительно группы TiO_3 . Такой же точки зрения придерживались другие исследователи^{36, 37, 39}.

В пользу этого предположения говорит также схожесть наблюдаемых спектров поглощения в ближней инфракрасной области и резкое их различие в далекой инфракрасной области у кристаллов перовскитовой структуры (SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 и др.) и у кристаллов другой структуры, но содержащих октаэдры TiO_6 (ильменитовая, шпинелевая)^{35, 44, 47, 48}. Следовательно, наиболее длинноволновое колебание существенно зависит от взаимных смещений катионов типа Ва и Тi. Некоторые оценки, произведенные на основе исследований спектров поглощения BaTiO_3 в далекой инфракрасной области, указывают также на то, что при этом колебании должно иметь место некоторое относительное смещение атомов Тi и О (4)⁴⁹. Таковы соображения об основных чертах низкочастотного колебания, которое, как будет видно из дальнейшего, теснее других связано с сегнетоэлектрическим состоянием кристаллов типа BaTiO_3 . В связи с данными рентгеновского анализа следует добавить, что кислородный октаэдр при указанном колебании, по-видимому, деформируется слабо¹⁰.

Основное внимание в настоящем обзоре уделено кристаллам, обладающим структурой типа перовскита. Однако нам придется обращаться и к кристаллам иной структуры, например, сегнетовой соли, KH_2PO_4 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, NaNO_2 и др. В частности, с этими кристаллами мы встретимся в разделе, посвященном исследованиям спектров комбинационного рассеяния. Здесь мы не будем рассматривать симметрию нормальных колебаний таких кристаллов. Она определяется совершенно такими же методами, которые были описаны выше, и мы просто отсылаем читателя соответственно к тем работам, в которых эти расчеты выполнены (см., например, ^{50, 51}).

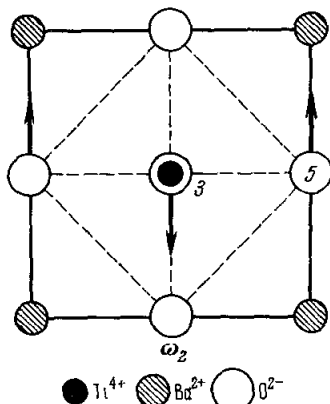


Рис. 7. Форма нормальных колебаний типа F_{2u} и B_1 для кристаллической решетки типа перовскита.

§ 4. ОСОБЕННОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Первые экспериментальные результаты по динамике BaTiO_3 и ряда родственных ему соединений были получены методами инфракрасной спектроскопии (ИК) и комбинационного рассеяния (КР) света ^{35, 36, 52} в конце 50-х годов, т. е. тогда, когда еще не были известны изложенные выше особенности колебательных спектров этих соединений. Эти результаты были неполными и, главное, они оказались разочаровывающими в том смысле, что в изученной спектральной области не было обнаружено практически никакого интуитивно ожидаемого изменения колебательных спектров в области фазового перехода из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние. Появившиеся в последние годы теоретические работы позволили по-новому подойти к объяснению полученных ранее опытных данных и стимулировали значительное развитие, но теперь уже строго целенаправленных, спектроскопических исследований сегнетоэлектриков. Эти работы предопределили также некоторые принципиальные особенности исследований колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов, которые следовало учесть при проведении экспериментов.

Прежде всего, существенным отличием сегнетоэлектрических кристаллов является то, что в их колебательном спектре должно присутствовать тесно связанное с сегнетоэлектрическими свойствами кристалла нормальное колебание (которое мы будем называть «сегнетоэлектрическим»), характеризующееся весьма низкой частотой. Как было показано, частота может достигать в области фазового перехода $\sim 10^{11}$ *гц*, т. е. лежит в далекой инфракрасной области спектра. Проведенные в последние годы эксперименты подтвердили эту оценку.

Другой особенностью сегнетоэлектрических кристаллов является то, что вблизи частоты этого колебания должна находиться область глубокой дисперсии диэлектрической проницаемости, которая, например, в случае BaTiO_3 должна меняться почти на два порядка. Другими словами, в этом районе спектра коэффициент поглощения должен быть очень велик, а соответствующая полоса поглощения должна иметь весьма размытый вид. Это определяет другую специфику экспериментальных исследований колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов, а именно то, что измерение ИК спектров поглощения становится практически невозможным, а обнаружение такой полосы в спектрах КР превращается в проблему чрезвычайной сложности.

Основными методами исследования колебательных спектров кристаллов, которые применяются уже на протяжении многих лет, являются измерения спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света в кристаллах. Обычно используют оба этих метода, так как они могут существенно дополнять друг друга в связи с тем, что некоторые нормальные колебания могут быть запрещены правилами отбора в спектрах инфракрасного поглощения и разрешены в спектрах комбинационного рассеяния, и наоборот. Следует отметить, что с помощью оптических методов можно изучать только оптические ветви нормальных колебаний и при том только при значениях волнового числа $q \sim 0$.

В последнее время все более перспективными становятся методы, основанные на неупругом рассеянии медленных нейтронов. Важным преимуществом этих методов является то, что в этом случае никаких правил запрета на проявление отдельных нормальных колебаний кристаллов не существует. Кроме того, рассеяние нейтронов позволяет в принципе экспериментально изучать полные дисперсионные зависи-

мости как для оптических, так и для акустических ветвей колебаний и, в частности, получать данные о частотах колебаний в области $q \rightarrow 0$. Возможности этих методов ограничиваются не принципиальными соображениями, а, скорее, необходимостью использования крупных образцов и больших потоков нейтронов для получения максимальной светосилы. Вопрос о характере экспериментальных данных, которые можно получить в области $q \rightarrow 0$ с помощью рассеяния нейтронов и оптическими методами, и возможности их истолкования обсуждаются в работе ⁵³. Ниже мы рассмотрим особенности экспериментальных методов, применяемых при исследовании колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов.

4.1. Методы инфракрасной спектроскопии и комбинационного рассеяния

Первые систематические исследования большой группы соединений со структурой типа перовскита проводились с помощью измерений спектров пропускания в ближней ИК области $300\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ и показали, что указанные кристаллы характеризуются большим поглощением в области нормальных колебаний, и для практических измерений необходимы образцы толщиной $1\text{--}3\text{ мк}$ ^{33, 34}. Поэтому в качестве образцов использовались тонкие монокристаллы либо порошкообразные образцы, получаемые путем прессования размолотого кристалла с размерами частиц $1\text{--}5\text{ мк}$ в порошок из КВг или в полиэтиленовом порошке ^{35, 44}, а также путем многократного осаждения распыленного в воздухе порошка на подложку из кристалла КВг или на полиэтиленовую подложку ^{36, 42}.

При исследованиях в далекой инфракрасной области, представляющей наибольший интерес, основным оказался метод отражения ^{37-39, 42, 54}. Это обусловлено тем, что, как уже говорилось, в этой области частот наблюдается глубокая диэлектрическая дисперсия, и самые тонкие образцы оказываются непрозрачными. При использовании этого метода толщина образцов не имела принципиального значения, а их поверхность при измерениях отражения от естественной грани монокристалла оказывалась достаточно хорошей в оптическом отношении и не требовала предварительной полировки, которая была необходимой в случае поликристаллических образцов ^{39, 42}. Важным достоинством этого метода является то, что с помощью математической обработки данных измерения спектров отражения оказывается возможным вычислить частотный ход показателя преломления и коэффициента поглощения и, следовательно, действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости в широком интервале спектра.

Этот метод подробно описан в работах ^{37, 38, 42, 54}. Кратко он основан на том, что в широком диапазоне спектра измеряется спектральный ход коэффициента отражения $R(\omega)$, обычно при нормальном падении светового пучка на кристалл. Таким образом, в любой точке спектра становится известной амплитуда отраженной волны $r(\omega) = \sqrt{R(\omega)}$. Для определения второго параметра — фазы отраженной волны $\varphi(\omega)$ — используется соотношение Крамерса — Кронига, которое в интегральной форме связывает эти две величины. С помощью известных соотношений по данным $r(\omega)$ и $\varphi(\omega)$ нетрудно рассчитать для данной ω оптические параметры $n(\omega)$ и $k(\omega)$, а также действительную и мнимую части диэлектрической проницаемости $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$. Поскольку согласно дисперсионной теории частота нормальных колебаний совпадает с максимумом проводимости $\sigma(\omega)$, а не $\epsilon''(\omega)$, то полезно определять также ход $\sigma(\omega)$.

Вычисление интеграла Крамерса — Кронига и всех указанных параметров обычно производится с помощью электронных вычислительных машин^{37, 38, 42, 54}. При таком расчете интеграл с бесконечными пределами заменяется интегралом с конечными пределами, определяемыми интервалом частот, в котором измерен коэффициент отражения. В случаях, когда область измерений недостаточно широка, некоторые авторы используют экстраполяцию экспериментальных данных. При этом необходимо проводить специальный анализ чувствительности результатов расчета от точности такой экстраполяции^{37, 38, 54}. Применение анализа Крамерса — Кронига в случае наклонного падения светового пучка на образец рассмотрено в статье⁵⁵.

Следует отметить, что измерения в далекой инфракрасной области, т. е. в области длин волн от 50 до 1500 мк, были выполнены лишь в последнее время. Это объясняется тем, что работа в далекой инфракрасной области чрезвычайно затруднена из-за малой мощности источников излучения — нагретых черных тел. Весьма сложной в этом спектральном диапазоне является также проблема фильтрации полезного света от гораздо более мощного коротковолнового излучения. Для таких исследований специально создавались лабораторные спектрометры для далекой инфракрасной области, позволяющие производить измерения вплоть до частот $\sim 10 \text{ см}^{-1}$ ($\lambda = 1000 \text{ мк}$). Использование радиоисточников микроволнового излучения — клистронов — совместно с указанными спектрометрами позволило с помощью пространственного разделения высших гармоник излучения расширить диапазон исследований до 1 см^{-1} ^{37, 47, 54}.

Исследования колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов с помощью измерения спектров комбинационного рассеяния чрезвычайно затруднены тем обстоятельством, что линии КР наиболее интересных «сегнетоэлектрических» колебаний должны быть очень размыты и лежать в непосредственной близости от возбуждающей линии. Поэтому проведенные до сих пор исследования спектров КР сегнетоэлектриков не дали пока столь успешных результатов, какие получены другими методами. Используемая методика отличается от обычной лишь тщательностью устранения в кристалле и приборе рассеянного света, который в данном случае сильно вуалирует спектр КР, особенно в области возбуждающей линии. Кроме того, как правило, большой показатель преломления сегнетоэлектрических кристаллов также сильно уменьшает интенсивность линий КР.

4.2. Методы, основанные на неупругом рассеянии медленных нейтронов

Как известно, характер взаимодействия нейтронов с веществом существенно зависит от их энергии. В этом отношении медленные нейтроны обладают важными преимуществами перед другими видами излучения, например, перед светом, электронами и рентгеновскими лучами, так как длина волны таких нейтронов соизмерима с межатомными расстояниями, а их энергия — порядка энергии характерных движений атомов в твердых телах и жидкостях (колебательные и вращательные движения атомов и групп атомов, диффузия и т. д.), т. е. $0,1 - 0,001 \text{ эв}$.

Поэтому медленные нейтроны способны, с одной стороны, отражать наличие упорядоченности в рассматриваемом материале, проявляющейся в когерентности рассеяния нейтронов разными атомами и, с другой стороны, реагировать на любые изменения положений атомов, происходящие за время эффективного взаимодействия нейтрона с атомами. В последнем

случае участие атомов в колебательных и диффузионных движениях должно приводить, в соответствии с принципом неопределенности, к изменению энергии нейтронов на величину $\varepsilon \sim \hbar/t$, где $t \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ сек для оптических колебаний в твердых телах и $t \sim 10^{-12}$ сек для случая диффузии жидкостей типа воды. Следовательно, изменение энергии нейтронов $\varepsilon \sim 10^{-3} - 10^{-1}$ эв по порядку величины равно начальной энергии нейтронов, поэтому легко может быть измерено в каждом отдельном акте рассеяния.

Именно эти процессы неупругого рассеяния медленных нейтронов, сопровождающиеся изменением их энергии, и являются источником получения информации о динамике рассеивающей среды. Если ограничиться интересующим нас случаем колебаний кристаллических решеток твердых тел, то оказывается, во-первых, что, в отличие от света и рентгеновских лучей, нейтроны «активны» по отношению ко всем как оптическим, так и акустическим колебаниям решетки с произвольными векторами $\mathbf{q}$, представляемым в виде плоских волн вида (1,3), и во-вторых, только нейтроны позволяют получать экспериментально полные законы дисперсии $\omega = \omega_s(\mathbf{q})$ для всех s ветвей колебательного спектра частот решетки.

Систематическое изложение всех вопросов теории взаимодействия медленных нейтронов с веществом и вытекающих из теории возможностей экспериментального исследования динамики конденсированных систем читатель может найти в книгах Турчина⁵⁶ и Гуревича и Тарасова⁵⁷, а вопросы методики соответствующих нейтронных экспериментов обстоятельно изложены в обзорах Брокхауза и др.⁵⁸⁻⁶⁰. Здесь мы конспективно рассмотрим со ссылкой на эти источники некоторые сведения о неупругом рассеянии медленных нейтронов, необходимые для понимания изложенных ниже результатов исследования.

В нейтронном эксперименте обычно получают данные о дважды дифференциальном сечении рассеяния $\partial^2 \sigma / \partial \Omega \partial \varepsilon$, определяющем вероятность того, что нейтрон, рассеянный в данный интервал телесных углов между Ω и $\Omega + d\Omega$, имеет энергию, заключенную в интервале между E и $E + d\varepsilon$. Используемые для этих целей экспериментальные методы позволяют регистрировать в одном или нескольких направлениях зависимость интенсивности рассеянных нейтронов от величины изменения их энергии по сравнению с фиксированным начальным или конечным значением энергии, задаваемым экспериментатором. При этом из экспериментальных результатов по неупругому когерентному рассеянию на монокристаллах можно получить все необходимые данные для построения дисперсионных кривых $\omega = \omega_s(\mathbf{q})$, а из опытных данных о неупругом некогерентном рассеянии нейтронов на поликристаллах для достаточно простых кристаллических решеток можно получить реальную функцию распределения частот $g(\omega)$ (фононный спектр), которую можно затем сравнить с различными теоретическими моделями взаимодействия атомов, определяющего особенности динамики изучаемого вещества.

Характер изменения энергии нейтронов за счет взаимодействия с квантами колебаний решетки — фононами — существенно зависит от условий эксперимента. В зависимости от начальной энергии нейтронов, природы и температуры вещества нейтрон может передать часть своей энергии на возбуждение колебаний (говорят, что нейтрон рождает фононы) или, наоборот, он может приобрести дополнительную энергию за счет энергии колебаний решетки (в этом случае говорят, что нейтрон поглощает фононы).

В случае неупругого когерентного рассеяния нейтронов с поглощением или рождением фононов справедливы законы сохранения энергии

и импульса нейтронов в следующем виде:

$$E - E_0 = \frac{\hbar^2}{2m} (k^2 - k_0^2) = \mp \hbar \sum_{i=1}^m \omega_i, \quad (4,1)$$

$$\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\boldsymbol{\tau} \mp \sum_{i=1}^m \mathbf{q}_i, \quad (4,2)$$

где E_0 , $\mathbf{k}_0$ и E , $\mathbf{k}$ — значения энергии и импульса нейтрона соответственно до и после рассеяния, ω_i и $\mathbf{q}_i$ — частота и волновой вектор i -го фонона,

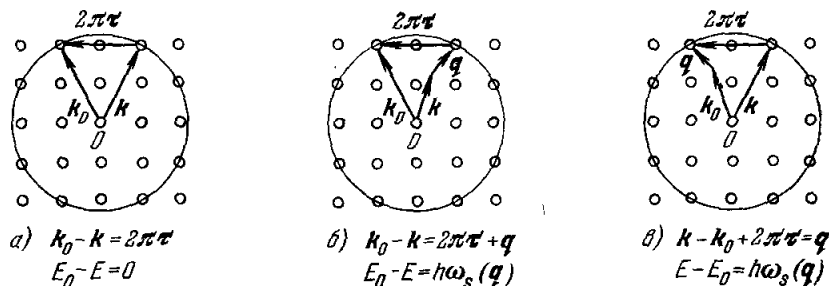


Рис. 8. Законы сохранения импульса в пространстве обратной решетки при упругом и неупругом рассеянии нейтронов:

а) упругое когерентное рассеяние, б) неупругое когерентное рассеяние с рождением фононов, в) неупругое когерентное рассеяние с поглощением фононов.

участвующего в процессе рассеяния, $\boldsymbol{\tau}$ — произвольный вектор обратной решетки, а знаки $-$ и $+$ относятся соответственно к процессам рождения и поглощения отдельных фононов.

При не слишком высоких температурах, не превышающих дебаевскую температуру изучаемого кристалла, преобладает рассеяние с рождением или поглощением одного фонона ($m = 1$). При повышении температуры сильно возрастает роль многофононных процессов, интерпретация которых весьма затруднительна. Не вдаваясь в дальнейшее обсуждение этого вопроса, отметим только, что спектр нейтронов, рассеянных в результате многофононных процессов, в отличие от однофононных процессов, является непрерывным, и это обстоятельство позволяет качественно выделить мешающий вклад многофононных процессов при интерпретации особенностей однофононного рассеяния.

Из законов сохранения импульса (4,2) при однофононном рассеянии следует, что при рассеянии часть импульса $\hbar\mathbf{q}$ нейтрон передает фонону или получает от него. Другая часть импульса $\hbar \cdot 2\pi\boldsymbol{\tau}$ определяет в процессе рассеяния участие кристаллической решетки как целого без передачи энергии. Этот случай $\mathbf{k} - \mathbf{k}_0 = 2\pi\boldsymbol{\tau}$ схематически изображен на рис. 8, а и соответствует упругому когерентному рассеянию, на котором основаны классические методы рентгено- и нейтронографии. На рис. 8, б и в том же масштабе изображены векторные диаграммы, соответствующие случаям неупругого когерентного рассеяния с рождением и поглощением одного фонона.

Если при заданном $\mathbf{k}_0$ учесть, что для рассеяния в направлении, определяемом единичным вектором $\boldsymbol{\Omega}$, $\mathbf{k} = k\boldsymbol{\Omega}$, то условия (4,1) и (4,2) представляют собой два уравнения для одного неизвестного k , которые могут иметь лишь конечное число решений. Таким образом, спектр нейтронов, неупруго и когерентно рассеянных в некотором направлении, является дискретным и имеет вид достаточно острых максимумов на фоне непрерывных вкладов от некогерентного и многофононного рассеяния.

Каждый из этих максимумов при заданном $\mathbf{k}_0$ и заданной геометрии рассеяния (задано направление рассеяния Ω) определяет пару значений ω и $\mathbf{q}$. Произведя измерения спектров при различных условиях, обеспечивающих выполнение (4,1; 4,2) для различных величин передачи энергии и импульса, можно получить набор значений ω и $\mathbf{q}$, достаточный для построения полных дисперсионных кривых $\omega = \omega_s(\mathbf{q})$.

Переходя к информации, которую можно получить из неупругого некогерентного рассеяния нейтронов, прежде всего отметим, что условия сохранения квазиимпульса в виде (4,2) в этом случае не выполняются, так как несмотря на участие элементарных возбуждений (фононов) в процессе рассеяния, все изменение импульса нейтрона $\hbar(\mathbf{k} - \mathbf{k}_0)$ воспринимается решеткой как целым. В результате оказывается, что спектр неупруго и некогерентно рассеянных нейтронов, в отличие от когерентного рассеяния, является непрерывным. Однако некоторые особенности непрерывных спектров неупругого рассеяния нейтронов можно сопоставить с конкретными колебаниями решетки. Возможность такого сопоставления основана на том, что в области частот, которые имеют большой статистический вес в фононном спектре изучаемого вещества, должны находиться максимумы интенсивности рассеянных нейтронов. С этой точки зрения существенный вклад в рассеяние нейтронов должны давать те ветви фононного спектра, дисперсионные кривые которых $\omega_s = \omega_s(\mathbf{q})$ характеризуются малыми значениями $d\omega/d\mathbf{q}$ в достаточно большом интервале значений $\mathbf{q}$. Очевидно, что таким условиям удовлетворяют «плоские» оптические ветви, а также «плоские» участки акустических ветвей в области значений $\mathbf{q}$ вблизи границы зоны Бриллюэна (см. рис. 21 для SrTiO_3), т. е. все те участки оптических и акустических ветвей, внутри которых в достаточно узкий интервал частот попадает достаточно большое число колебаний с различными значениями $\mathbf{q}$.

При этом часть максимумов в нейтронном спектре, обусловленных достаточно плоскими поперечными оптическими ветвями колебаний с различными $\mathbf{q}$, должны находиться в области частот, получаемых из ИК спектров и спектров КР для $q \sim 0$. Отсюда следует также, что вклад в нейтронный спектр от наиболее интересной низкочастотной оптической ветви, в силу ее аномального поведения при малых $\mathbf{q}$, должен быть распределен по более широкому интервалу частот и, следовательно, более труден для однозначного выделения из общей картины рассеяния, причем сопоставление с данными ИК измерений для этой ветви становится соответственно неопределенным.

§ 5. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИКИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ РЕШЕТОК СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

Основными выводами изложенного в § 1 и 2 динамического подхода к теории сегнетоэлектричества, допускающими экспериментальную проверку, являются:

1. Вывод о применимости при описании диэлектрических свойств сегнетоэлектриков типа BaTiO_3 дисперсионных выражений типа (3) и соотношений типа (1,22), которые получены для случая классических ионных кристаллов.

2. Вывод о том, что в колебательном спектре сегнетоэлектрических кристаллов должно существовать «мягкое сегнетоэлектрическое» колебание, принадлежащее к одной из поперечных оптических ветвей и характеризующееся низкой резонансной частотой и большой ангармоничностью. Это колебание должно быть в главной мере ответственным за высокое значение низкочастотной диэлектрической проницаемости подобных кристаллов.

3. Основной вывод теории о наличии сильной температурной зависимости указанного колебания сегнетоэлектрических кристаллов, частота которого должна аномально понижаться согласно закону $\omega_T \sim (T - T_C)^{1/2}$ при приближении температуры к точке фазового перехода первого рода и вообще стремиться к нулю с приближением температуры к точке фазового перехода у кристаллов, обладающих фазовым переходом второго рода.

4. Вывод о заметном при определенных условиях возрастании флуктуаций в области фазового перехода и обусловленном ими увеличении интенсивности линии КР, связанной с сегнетоэлектрическим переходом.

В § 3 мы рассмотрели, какие колебания можно ожидать в спектре наиболее интересующих нас сегнетоэлектрических кристаллов, имеющих структуру типа перовскита (например, BaTiO_3 и др.). Теперь подробно остановимся на анализе результатов экспериментального исследования динамики кристаллической решетки сегнетоэлектриков, т. е. исследования особенностей их колебательного спектра и зависимости частоты и вида колебательных полос от температуры в области фазового перехода.

5.1. Инфракрасные спектры

Исследования колебательных спектров сегнетоэлектрических кристаллов методами инфракрасной спектроскопии начали проводиться сравнительно давно. Однако вначале они носили частный разрозненный характер. Первое систематическое изучение большой группы соединений

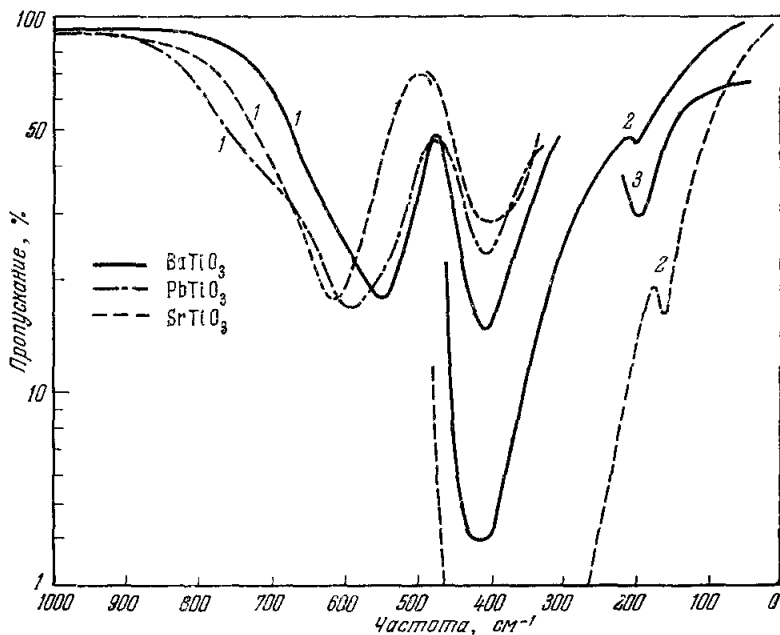


Рис. 9. Спектры пропускания порошкообразных SrTiO_3 , PbTiO_3 , BaTiO_3 .
1—³⁵, 2—⁴², 3—⁴⁴.

с кристаллической структурой типа перовскита, включая BaTiO_3 , было выполнено Лэстом в 1957 г. ³⁵. Из-за отсутствия в то время соответствующей аппаратуры интервал исследований был ограничен ближней ИК областью ($300 - 1000 \text{ см}^{-1}$), т. е. не включал наиболее интересного длинноволнового инфракрасного диапазона. Согласно данным Лэста в спектре

пропускания порошкообразных образцов (полученных прессованием в KBr) большой группы кристаллов со структурой типа перовскита были обнаружены две полосы с минимумами в области $500\text{--}600\text{ см}^{-1}$ и $350\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 9.). Подобные измерения на монокристаллах были проведены лишь до частот 400 см^{-1} из-за недостаточной интенсивности излучения в более длинноволновом участке спектра. При этом также была обнаружена полоса при $\sim 500\text{ см}^{-1}$, однако оказалось, что далее с увеличением длины волны поглощение быстро возрастает, поэтому вторая более низкочастотная полоса не наблюдается.

Обе наблюдавшиеся полосы поглощения приписывались Лэстом соответственно внутренним валентному и деформационному колебаниям типа F_{1g} октаэдра TiO_6 . Третьего активного в ИК спектрах самого низкочастотного и наиболее интересного колебания типа F_{1g} , естественно, Лэст наблюдать не мог. При уменьшении температуры ниже точки фазового перехода $\theta = 120^\circ\text{C}$ в спектре пропускания тетрагонального BaTiO_3 не наблюдалось никаких существенных изменений. В орторомбическом кристалле BaTiO_3 обнаруживалось расщепление высокочастотной полосы, которое в соответствии с данными § 3, по-видимому, связано с изменением симметрии кристалла и частичным снятием вырождения колебаний (рис. 10). Таким образом, никакого аномального изменения колебательного спектра в районе фазового перехода BaTiO_3 при исследованиях в ближней ИК области обнаружено не было. Подобные измерения проводились в дальнейшем другими исследователями,

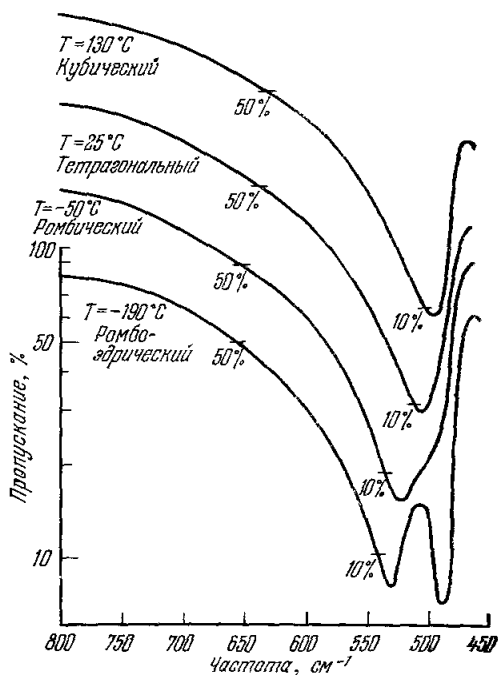


Рис. 10. Изменение полосы спектра поглощения BaTiO_3 в области 500 см^{-1} с температурой ³⁵.

причем помимо указанных полос поглощения наблюдались еще некоторые более высокочастотные полосы поглощения, например, около 1250 и 1000 см^{-1} в случае BaTiO_3 , которые, видимо, следует интерпретировать как проявление производных гармоник от основных колебаний ^{38, 44}.

Существенный вклад в изучение колебательных спектров перовскитовых кристаллов внесли исследования этих веществ в далекой инфракрасной области. Первые измерения спектров пропускания и отражения в широком инфракрасном диапазоне $10000\text{--}10\text{ см}^{-1}$ были проведены на монокристаллах SrTiO_3 и BaTiO_3 в работах Баркера ³⁷ и Икегами ³⁹ и на поликристаллических образцах SrTiO_3 , BaTiO_3 и CaTiO_3 в работах Икегами, Муззина, Демешиной, Стеханова и др. ^{39, 42-44}. Монокристаллы SrTiO_3 и BaTiO_3 подробно изучались в спектральном диапазоне $10000\text{--}70\text{ см}^{-1}$ в работе Слитцера и др. ³⁸.

В этих работах при регистрации спектров пропускания порошкообразных слоев и спектров отражения указанных кристаллов было наблюде-
но новое колебание, расположенное в районе $170\text{--}180\text{ см}^{-1}$ (рис. 9 и 12), которое согласно данным работ ^{39, 42}, не претерпевало каких-либо существенных изменений при приближении температуры к точке сегнетоэлект-

рического фазового перехода BaTiO_3 ($\theta = 120^\circ \text{C}$) и, следовательно, не являлось «сегнетоэлектрическим» колебанием. С другой стороны, специальное изучение ИК спектра поглощения в районе 400 см^{-1} , где у всех кристаллов типа BaTiO_3 в порошкообразном состоянии обнаруживался минимум пропускания, показало, что, во-первых, этот минимум сильно зависит от размеров частиц порошка, во-вторых, он не наблюдается в спектрах пропускания даже самых тонких монокристаллов SrTiO_3 и BaTiO_3 ^{37, 38, 54}. Кроме того, оценки показали, что наличие колебания при $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ с силой осциллятора даже в десять раз меньшей, чем у колебания с частотой 550 см^{-1} , привело бы на кривой отражения к заметному провалу, которого на опыте не наблюдалось⁶¹. Поэтому большинство исследователей пришло к выводу, что минимум пропускания материалов типа BaTiO_3 в порошкообразном состоянии в области $\sim 400 \text{ см}^{-1}$ не обусловлен каким-либо колебанием, а его следует объяснять рассеянием ИК излучения на частицах порошка, у которых в указанной области спектра показатель преломления кристаллов сильно возрастает *).

Основные результаты по излучению колебательных спектров указанных кристаллов были получены с помощью измерения спектров отражения в широком ИК диапазоне и последующей их математической обработки по описанной ранее методике с помощью соотношения Крамерса — Кроунига и численного интегрирования с использованием электронных вычислительных машин^{37, 38, 42, 54}. Одним из первых таких исследований явилась работа Баркера и Тинкхема³⁷. В ней был измерен спектр отражения монокристаллов SrTiO_3 в области $2,5\text{--}3000 \text{ см}^{-1}$ и после математической обработки были зарегистрированы все три ожидаемые в ИК спектрах полосы поглощения, соответствующие трем колебаниям типа F_{1u} , резонансные частоты которых при комнатной температуре оказались 550 , 175 и 100 см^{-1} **).

Таким образом, в ИК спектрах кристаллов типа BaTiO_3 было впервые обнаружено наиболее низкочастотное колебание с частотой в районе 100 см^{-1} . Эти колебания интерпретировались (в согласии с Лэстом) соответственно, первые два как внутренние колебания октаэдра TiO_6 , а наиболее низкочастотное колебание как движение катиона Sr относительно группы TiO_3 . Наиболее существенным результатом работы³⁷ является то, что в результате анализа спектров отражения SrTiO_3 , полученных при температурах 300°K и 93°K , впервые был обнаружен эффект аномального изменения частоты низкочастотного колебания SrTiO_3 в зависимости от температуры (рис. 11). При переходе от температуры 300°K к 93°K частота этого колебания изменялась со 100 см^{-1} до 50 см^{-1} , т. е. в два раза. Поскольку при этом низкочастотная диэлектрическая проницаемость увеличилась приблизительно в четыре раза, то это указывает также на то, что в случае SrTiO_3 выполняются соотношения типа (3) и (1, 22). Таким образом, полученный в этой работе результат находится в качественном согласии с выводами динамической теории сегнетоэлектрических

*) Здесь следует отметить работу⁴⁴, согласно которой в спектрах пропускания порошкообразных образцов BaTiO_3 и PbTiO_3 , впрессованных в полиэтиленовые таблетки, также наблюдались три ранее отмеченные полосы в области частот 170 , $300\text{--}400$ и $500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, однако в этом случае две высокочастотные полосы имели триплетную структуру. Эта особенность спектров поглощения кристаллов BaTiO_3 и PbTiO_3 пока не согласуется с данными других исследователей и, по-видимому, требует дальнейших измерений, в первую очередь с целью уточнения влияния вещества матрицы образцов и т. д.

**) Колебание 175 см^{-1} не показано на рисунках, так как оно было замечено лишь в дополнительных измерениях после указания Спитцера и др.³⁸. Замечание об этом дано в работе Баркера³⁷ в виде примечания.

Параметры дисперсионных осцилляторов SrTiO_3 и BaTiO_3 вида $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_i \frac{4\pi a_i \omega_i^2}{\omega_i^2 - \omega^2 + i\gamma_i \omega_i \omega}$

		SrTiO_3 (монокрист.) 38	SrTiO_3 (поликристал.) 42	BaTiO_3 (монокрист.) 38	BaTiO_3 (поликристал.) 42
λ_1	ω_1	18,2 мк 456 см ⁻¹	17,9 мк 558 см ⁻¹	19,6 мк 510 см ⁻¹	19,7 мк 508 см ⁻¹
	$4\pi a_1$	1,9	1,0	1,0	1,0
	γ_1	0,049	0,09	0,057	0,095
λ_2	ω_2	56,3 мк 178 см ⁻¹	60 мк 167 см ⁻¹	54,7 мк 183 см ⁻¹	55 мк 182 см ⁻¹
	$4\pi a_2$	3,6	—	2,0	—
	γ_2	0,034	—	0,031	—
λ_3	ω_3	114 мк 87,5 см ⁻¹	102 мк 98 см ⁻¹	296 мк 33,8 см ⁻¹	139 мк 72 см ⁻¹
	$4\pi a_3$	299,3	175	2000	455
	γ_3	0,3	0,73	2,5	2,2

кристаллов и может рассматриваться как первое ее качественное подтверждение.

В работе Спитцера и др.³⁸ произведен детальный анализ спектров отражения монокристаллов BaTiO_3 , SrTiO_3 и TiO_2 как с использованием соотношений Крамера — Кронига, так и на основе дисперсионной теории. На рис. 12 приведены экспериментальные зависимости $R(\omega)$ в области частот от 5000 до 70 см^{-1} . Вычисленные на их основе зависимости $\epsilon''(\omega)$ для BaTiO_3 и SrTiO_3 (рис. 13), аналогичные по форме, свидетельствуют также о наличии трех резонансов в области 500, 180 и ниже

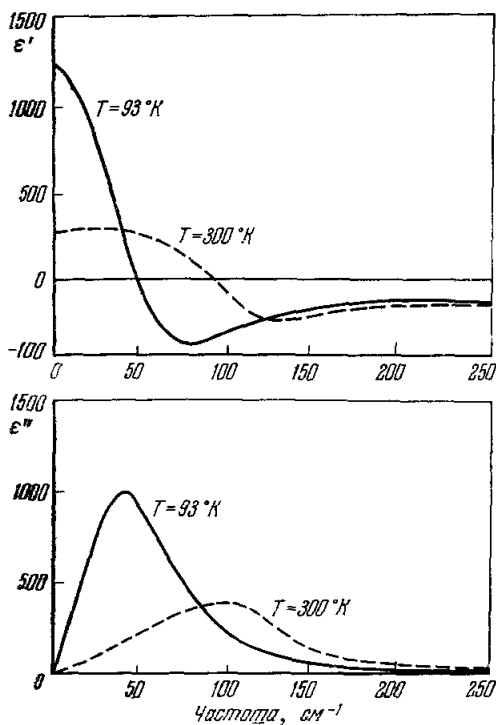


Рис. 11. Зависимость $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ для монокристаллического SrTiO_3 от температуры³⁷.

данные $R(\omega)$, т. е. в области экстраполяции значений $R(\omega)$ к величине $R_0 = 0,914$, вычисленной согласно $\epsilon_0 = 2000$.

В работах^{42, 43} на поликристаллических образцах были зарегистрированы и подвергнуты описанной математической обработке спектры отражения BaTiO_3 , SrTiO_3 и ряда других соединений, измеренные в области $10\text{—}5000\text{ см}^{-1}$ и в дискретных точках спектра вплоть до $1,25\text{ см}^{-1}$, т. е. в интервале спектра, охватывающем все три резонансных колебания перовскитовых кристаллов. Определенные согласно дисперсионным формулам по рассчитанному ходу $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ значения резонансных частот, констант затухания и сил осцилляторов трех резонансов в общем согласуются с аналогичными данными других исследователей (см. табл. II). Следует указать, что в случае поликристаллического BaTiO_3 частота наиболее низкочастотного колебания приблизительно в два раза выше, чем в случае монокристаллического образца. Однако это не связано с отличием внутренних свойств кристаллов, а является естественным следствием того, что в случае поликристаллических образцов измеряемые

100 см^{-1} . Аппроксимация зависимости $\epsilon''(\omega)$ и хода $R(\omega)$ при помощи трех затухающих осцилляторов на основе дисперсионной теории позволила получить приведенные в табл. II дисперсионные параметры этих осцилляторов, отвечающие наилучшему согласию с экспериментальными данными. На рис. 12 кривые отражения, полученные с помощью дисперсионной теории, показаны сплошными линиями. Видно, что в общем получается весьма хорошее согласие этих кривых с экспериментальными данными, за исключением области около 330 см^{-1} . Впоследствии было показано, что это отступление может быть объяснено влиянием фонон-фононного взаимодействия, учет которого приводит к достаточно хорошему согласию теоретических и экспериментальных кривых $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ и спектров отражения⁶¹. Особенностью кривой $\epsilon''(\omega)$ для BaTiO_3 в данной работе является то, что низкочастотный резонанс оказался за пределами интервала частот, в котором были измерены

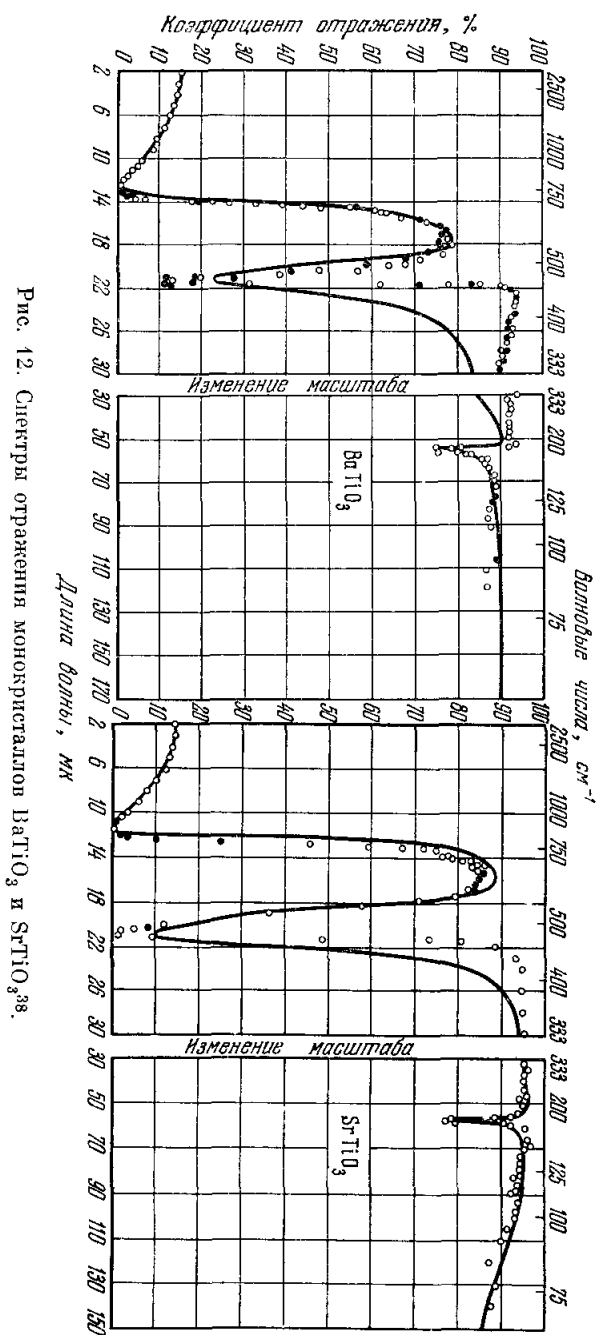


Рис. 12. Спектры отражения монокристаллов BaTiO_3 и SrTiO_3 .

диэлектрическая проницаемость и коэффициент отражения всегда значительно ниже по абсолютной величине, что существенно сказывается при расчете $\varepsilon(\omega)$ именно в области низких частот.

В указанной работе ⁴² была исследована зависимость спектров отражения SrTiO_3 и BaTiO_3 от температуры в интервале $45\text{--}140^\circ\text{C}$. Если в случае SrTiO_3 , как и следовало ожидать, никаких заметных изменений не наблюдалось, то в спектрах BaTiO_3 при приближении температуры

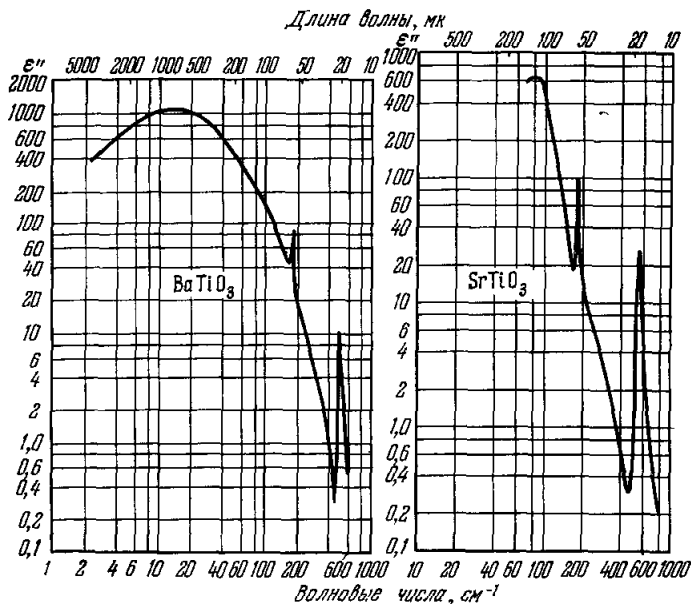


Рис. 13. Спектральный ход $\varepsilon''(\omega)$ для BaTiO_3 и SrTiO_3 , вычисленный по данным рис. 12 ³⁸.

к точке фазового перехода было обнаружено резкое увеличение отражения в наиболее длинноволновом крае инфракрасной области $10\text{--}30\text{ см}^{-1}$ (рис. 14). Вычисленный по этим экспериментальным данным частотный ход комплексной диэлектрической проницаемости BaTiO_3 при разной температуре показан на рис. 15 и четко демонстрирует эффект изменения

Таблица III

Изменение дисперсионных параметров низкочастотного колебания BaTiO_3 с температурой

$T, ^\circ\text{C}$	45°C	80°C	100°C	110°C	140°C
ω_3	72 см^{-1}	65 см^{-1}	47 см^{-1}	33 см^{-1}	58 см^{-1}
4ла_3	455	900	1500	2500	1200
γ_3	2,2	4,2	5,2	7,0	5,0
$\omega_3^{\text{теор}}$	72 см^{-1}	52 см^{-1}	40 см^{-1}	31 см^{-1}	57 см^{-1}

низкочастотного колебания BaTiO_3 (табл. III). Видно, что с приближением температуры к точке фазового перехода происходит существенное уменьшение частоты этого колебания, приблизительно в соответствии с теоретическим законом $\omega_3^{\text{теор}} = A(T - T_C)^{1/2}$, сопровождающееся увеличением его силы осциллятора и степени ангармоничности. Из табл. III

видно также, что константа затухания, а следовательно, и степень ангармоничности этого колебания увеличиваются при этом более чем в три раза.

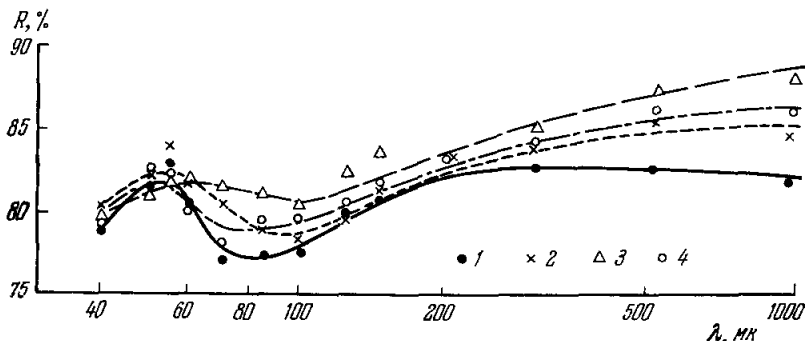


Рис. 14. Зависимость спектра отражения поликристаллического BaTiO_3 от температуры ⁴².

1 — 45° С, 2 — 80° С, 3 — 110° С, 4 — 140° С.

Проведенное сопоставление наименьшего $\sim 33 \text{ см}^{-1}$ частоты наиболее низкочастотного колебания вблизи фазового перехода с теоретической величиной $\sim 19 \text{ см}^{-1}$, оцененной на основе теории Гинзбурга ⁹ с помощью выражения (5), в котором $\alpha'_{\text{изм}} = 9 \cdot 10^{-5}$, $\theta_{\text{изм}} = 112^\circ \text{С}$, $T_{\text{Сизм}} = 125^\circ \text{С}$, а μ — приведенная масса этого колебания, представленного приближенно в виде Ba-TiO_3 или $\text{BaO}_2\text{-TiO}$, можно считать вполне удовлетворительным.

В работах ^{37, 38, 42} было обращено особое внимание на две особенности колебательного спектра кристаллов типа перовскита, а именно на чрезвычайно большую силу осциллятора и высокую степень ангармоничности наиболее низкочастотного колебания, которое определяет более 90% всей поляризации кристалла BaTiO_3 . В работе ⁴² проведен подробный анализ этих особенностей. На основе метода Кокрена ¹⁰ было получено в явном виде дисперсионное выражение для комплексной диэлектрической проницаемости кристаллов типа перовскита в кубической фазе. Из сопоставления этого выражения с определенными из эксперимента значениями дисперсионных параметров колебаний BaTiO_3 (см. табл. II) для конкретной модели нормальных колебаний удалось оценить ряд микроскопических характеристик кристалла BaTiO_3 : величину смещений ионов при различных нормальных колебаниях в зависимости от внешних полей; полную поляризуемость элементарной ячейки и ее составляющую, обусловленную непосредственно смещением ионов; величину локальных

экспериментального значения

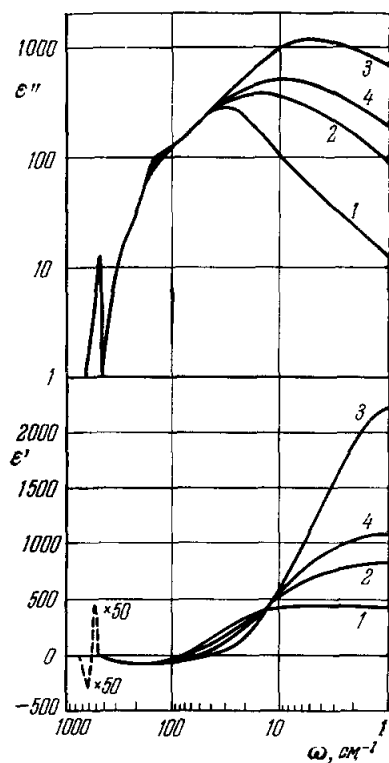


Рис. 15. Зависимость кривых $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ для поликристаллического BaTiO_3 от температуры ⁴².

1 — 45° С, 2 — 80° С, 3 — 110° С, 4 — 140° С.

обусловленную непосредственно смещением ионов; величину локальных

электрических полей в зависимости от внешнего поля и заряда ионов; ионные поляризуемости атомов кристалла.

Полученные результаты качественно согласуются с независимыми расчетами внутренних полей и поляризации, выполненными для статической модели BaTiO_3 ⁶². В результате проведенных оценок сделан весьма интересный вывод о том, что основной вклад в общую поляризацию вносит электронная поляризация ионов ($65 \div 80\%$). Это свидетельствует о том,

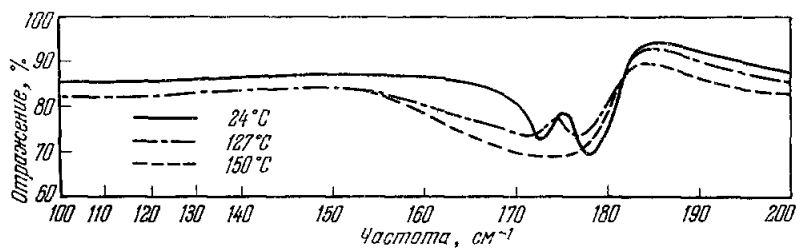


Рис. 16. Изменение спектра отражения BaTiO_3 в области 180 см^{-1} в зависимости от температуры ⁵⁴.

что в поляризационном отношении наиболее высокочастотное «сегнето-электрическое» колебание кристаллов типа BaTiO_3 имеет сложный электронно-ионный характер (см. § 1. 1г).

Подобные измерения при разной температуре в интервале от 24° до 200°C и в области $1\text{--}1000 \text{ см}^{-1}$ были позже выполнены также на монокристаллах BaTiO_3 ^{54, 105}. С помощью описанной ранее математической обработки спектров отражения BaTiO_3 был зарегистрирован колебательный спектр монокристаллического BaTiO_3 , состоящий также из трех

Таблица IV

$T, ^\circ\text{C}$	$\omega_3, \text{см}^{-1}$	$\omega_2, \text{см}^{-1}$	$\omega_1, \text{см}^{-1}$	Положение соотв. максимума $\varepsilon''(\omega), \text{см}^{-1}$
24	491 ± 1	182 ± 1 174 ± 1	41	$12 \begin{smallmatrix} +4 \\ -2 \end{smallmatrix}$
100	491 ± 1	182 ± 1 174 ± 1	—	22 ± 10
127	491 ± 1	182 ± 1 —	13	$6 \begin{smallmatrix} +7 \\ -1 \end{smallmatrix}$
145	491 ± 1	182 ± 1 —	26	$8 \begin{smallmatrix} +6 \\ -2 \end{smallmatrix}$
200	491 ± 1	182 ± 1 —	88	13 ± 4
115 *)	491 ± 1	182 ± 1 174 ± 1	—	39 ± 20

*) Кристаллы частично деполяризованный.

колебаний, расположенных при $491, 182$ и 88 см^{-1} ($T = 200^\circ \text{C}$). При переходе кристалла из кубической фазы в тетрагональную в спектрах отражения было замечено расщепление колебания 182 см^{-1} на два с частотами 182 и 174 см^{-1} при $T = 100^\circ \text{C}$ (рис. 16). Это находится в согласии с выводами теории симметрии (см. § 3). При увеличении температуры выше точки фазового перехода наблюдалось смещение по спектру частот максимума $\varepsilon''(\omega)$ и резонансной частоты низкочастотного колебания BaTiO_3 , определенной по положению максимума $\sigma(\omega)$ (рис. 17 и табл. IV), в качественном согласии с предсказаниями динамической теории. Заниженные

значения частоты этого колебания по сравнению с оценками Кокрена объясняются тем, что в теории Кокрена не учитывается большая ангармоничность этого колебания.

Таким образом, большинство исследователей считают, что колебательный спектр кристаллов со структурой типа перовскита состоит из трех колебаний типа F_{1u} , которые имеют частоты $\omega_1 \sim 550 \div 600 \text{ см}^{-1}$, $\omega_2 \sim 170 \div 180 \text{ см}^{-1}$ и $\omega_3 \sim 30 - 90 \text{ см}^{-1}$. С понижением температуры в случае BaTiO_3 наблюдается расщепление полос 550 и 175 см^{-1} , по-видимому, связанное с изменением симметрии кристалла. При этом колебание 175 см^{-1} расщепляется в тетрагональной фазе, а колебание 550 см^{-1} лишь

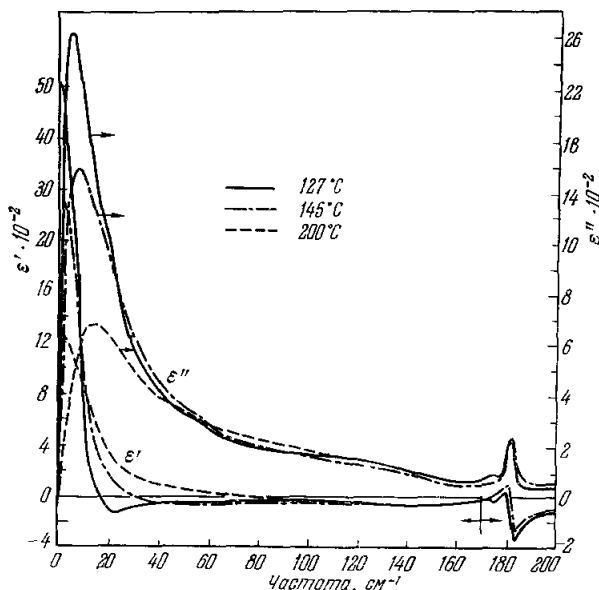


Рис. 17. Зависимость кривых $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$ для монокристалла BaTiO_3 от температуры ⁵⁴.

в ромбической фазе. Анализ экспериментальных данных показал, что дисперсионная теория при учете фонон-фононного взаимодействия достаточно хорошо описывает частотный ход коэффициента отражения кристаллов со структурой типа перовскита (SrTiO_3 , BaTiO_3). Незначительные отступления можно объяснить тем, что в использованном дисперсионном анализе константа затухания считалась не зависящей от частоты, что не выполняется даже в случае простых щелочно-галогидных кристаллов ⁶³. Другим следствием описанных инфракрасных исследований является то, что в колебательном спектре кристаллов типа перовскита обнаружено «мягкое» колебание ω_3 , которое отличается низкой частотой, высокой ангармоничностью и обуславливает глубокую дисперсию диэлектрической проницаемости. Это колебание определяет более 90% поляризации кристаллов указанного типа и имеет наиболее аномальные параметры в случае BaTiO_3 .

Наконец, в результате исследований изменения ИК спектров отражения кристаллов SrTiO_3 и BaTiO_3 в зависимости от температуры был впервые обнаружен и проанализирован предсказанный динамической теорией эффект изменения частоты и других параметров «мягкого сегнетоэлектрического» колебания в области фазового перехода. Экспериментальные

данные оказались в удовлетворительном согласии с теоретическими зависимостями вида (1, 19), что, по-видимому, свидетельствует о применимости в случае кристаллов типа BaTiO_3 тех же выражений динамической теории, которые используются при описании классических ионных кристаллов. Таким образом, указанные исследования явились первой проверкой и подтверждением выводов динамической теории сегнетоэлектричества, которая была описана в первом параграфе.

В последнее время появился ряд работ также по исследованию колебательных спектров некоторых сегнетоэлектрических кристаллов более сложной структуры, в частности, сегнетоэлектриков с водородной связью типа KN_2PO_4 и ТГС, обладающих в параэлектрической области пьезоэффектом. Вообще говоря, развитая Кокреном¹¹ теория этих кристаллов, как уже отмечалось в § 1, имеет в основном качественный характер и в настоящее время не опирается на экспериментальные факты, которые можно было бы интерпретировать с необходимой определенностью.

Спектры указанных кристаллов изучались и раньше^{64, 69}, однако измерения ограничивались только ближней ИК областью и поэтому исключали из внимания интересное низкочастотное «сегнетоэлектрическое» колебание. Исследования упомянутых кристаллов в широком инфракрасном интервале спектра, включая далекую ИК область, были выполнены Баркером, Тинкхемом⁷⁰ и Бажулиным, Арефьевым и др.⁷¹ В работе Баркера измерялся спектр отражения обоих кристаллов в области $2,5\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ при разной температуре и затем с помощью математической обработки определялся спектральный ход $\epsilon'(\omega)$ и $\epsilon''(\omega)$. В результате, помимо серии линий, соответствующих нормальным колебаниям кристаллов и слабо изменяющихся при переходе через точку фазового перехода, в случае KN_2PO_4 была обнаружена сильно размытая полоса $\epsilon''(\omega)$ в области $10\text{--}100\text{ см}^{-1}$, максимум которой заметно смещался по спектру при приближении к точке фазового перехода. Частота максимума $\epsilon''(\omega)$ в области фазового перехода ($\theta = 123^\circ\text{ К}$) составила $\sim 2,5\text{ см}^{-1}$. Таким образом, естественно считать ответственным за сегнетоэлектрические свойства KN_2PO_4 именно это колебание. В случае кристалла ТГС такой полосы наблюдать не удалось, и авторы предполагают по виду кривой $\epsilon''(\omega)$, что максимум полосы, по-видимому, лежит при частотах ниже 14 см^{-1} . Поскольку полосы поглощения указанных кристаллов имеют очень уширенную форму, авторы пришли к выводу, что в противоположность кристаллам типа перовскита в случае сегнетоэлектриков с водородной связью не может применяться классическая теория затухающих осцилляторов, характеризующихся резонансной частотой и константой затухания. В этой связи высказано предположение, что в случае кристаллов KN_2PO_4 и ТГС имеет место скорее фазовый переход типа «порядок — беспорядок» (см. также^{100, 104}). В работе Арефьева и др.⁷¹ исследовался спектр пропускания порошкообразного KN_2PO_4 , впрессованного в парафиновые таблетки. Измерения проводились в спектральном диапазоне $20\text{--}235\text{ см}^{-1}$ при температурах $150\text{--}300^\circ\text{ К}$. В спектре наравне с более высокочастотными полосами при комнатной температуре наблюдалась широкая интенсивная полоса поглощения с максимумом при 52 см^{-1} , которая с понижением температуры по направлению к точке фазового перехода заметно смещалась в сторону низких частот (42 см^{-1} при $T = 150^\circ\text{ К}$; напомним, что $\theta = 123^\circ\text{ К}$) и существенно расширялась. Эти измерения, таким образом, позволили непосредственно наблюдать «мягкое» колебание, которое, по-видимому, можно связывать с сегнетоэлектрическими свойствами KN_2PO_4 . Однако природа сегнетоэлектричества в такого рода кристаллах весьма сложна и для интерпретации полученных результатов требуются дальнейшие исследования⁷²⁻⁷⁴.

5.2. Спектры комбинационного рассеяния

Как уже говорилось, в работах Гинзбурга и Леванюка²⁸⁻³⁰ было показано, что в сегнетоэлектрических кристаллах вблизи точки фазового перехода должно наблюдаться изменение спектрального состава рассеянного света. В частности, по мере приближения температуры к точке фазового перехода линия КР, соответствующая «сегнетоэлектрическому» колебанию, должна сдвигаться в сторону возбуждающей линии; при этом должно наблюдаться значительное увеличение ее интенсивности.

Экспериментальные работы⁷⁵⁻⁷⁶, в которых исследовались спектры КР кварца при переходе через точку фазового перехода при 575°C , по-видимому, подтверждают эту теорию. В спектре кварца с повышением температуры одна из низкочастотных линий КР (207 см^{-1}) сильно смещалась в сторону возбуждающей линии (более чем на 40 см^{-1} ⁷⁵) и сильно размывалась, а выше точки фазового перехода вообще исчезала из спектра. Кроме того, резкое увеличение интенсивности рассеянного света и возникновение «критической опалесценции», наблюдаемое в области фазового перехода в этих кристаллах⁷⁷, находится в хорошем согласии с предсказаниями теории Гинзбурга.

Первые попытки направленного исследования колебательных спектров сегнетоэлектриков методом КР были проведены для перовскитовых кристаллов SrTiO_3 и BaTiO_3 ^{40, 52, 78}. Однако из-за больших экспериментальных трудностей эти измерения были выполнены лишь при одной температуре 20°C . В этих условиях SrTiO_3 имеет кубическую, BaTiO_3 — тетрагональную структуру. В случае SrTiO_3 ⁴⁰, по существу, впервые был наблюден колебательный спектр в широком частотном интервале. Спектр КР SrTiO_3 состоял из четырех линий с максимумами при 620, 447, 335 и 90 см^{-1} . Обнаруженные полосы 620, 336 и 90 см^{-1} соответственно относились к рассмотренным ранее трем колебаниям ω_1 , ω_2 , ω_3 типа F_{1u} . Полоса 447 см^{-1} ошибочно относилась к еще одному колебанию типа F_{1u} , которое интерпретировалось как поворотное колебание кислородного октаэдра вокруг оси $\text{Sr} - \text{Ti}$. Вообще говоря, как было показано в § 3, из рассмотрения свойств симметрии кубических кристаллов со структурой типа перовскита, к которым относится SrTiO_3 , следует, что в этом случае вообще не должен наблюдаться спектр КР первого порядка, так как он запрещен правилами отбора. Сам факт его наблюдения привел авторов к выводу о том, что в случае SrTiO_3 имеются значительные внутренние искажения кубической структуры и правила отбора нарушаются.

Исследования BaTiO_3 оказались менее удачными. В спектре КР наблюдались лишь высокочастотные колебания. Согласно данным Бобовича и др.⁵² спектр КР монокристаллического BaTiO_3 состоял из трех линий с максимумами при 695, 550 и 500 см^{-1} . Полученные результаты интерпретировались на основе недостаточно правильного анализа свойств симметрии этого кристалла. Более полный спектр КР был получен для монокристаллов BaTiO_3 , изготовленных более чистым методом, при использовании сравнительно длинноволновой возбуждающей линии (5461 Å) ртутной лампы в работе Икегами⁷⁸. В спектре КР BaTiO_3 наблюдалось семь линий с частотами 1184, 823, 736, 513, 502, 416 и 359 см^{-1} . В работе проведено подробное сопоставление этих данных с результатами других исследований и дана их интерпретация. Согласно теоретическому анализу (§ 3) спектр КР тетрагонального BaTiO_3 должен состоять из восьми колебаний типов симметрии $3 A_{1g} + 1 B_{1g} + 4 E_g$. В соответствии с этим колебания 513 и 502 см^{-1} рассматривались как два наиболее

высокочастотных колебания типа ω'_1 и ω''_1 ; колебание 359 см^{-1} считалось одной из компонент наиболее низкочастотного колебания ω_3 , а 416 см^{-1} относилось к одной из компонент колебания ω_4 . Высокочастотные линии КР 736, 823 и 1181 см^{-1} интерпретировались просто как вторые гармоники указанных колебаний 359 , 416 и 513 см^{-1} . Таким образом, если не останавливаться на конкретной интерпретации каждой линии КР, что, несомненно, требует дальнейших специальных исследований, то согласие ИК спектров и спектров КР следует признать удовлетворительным.

Недавно появилась заметка Перри и Холла⁹⁷, в которой рассказывается об исследовании спектра КР монокристаллического BaTiO_3 при разных температурах в интервале $4\text{--}475^\circ\text{ К}$. В работе наблюдались при температуре 290° К следующие линии, которые можно с учетом их интерпретации записать в виде $\omega_1(LO) = 722\text{ см}^{-1}$, $\omega_1(TO) = 518\text{ см}^{-1}$, $\omega_4(LO, TO) = 307\text{ см}^{-1}$, $\omega_3(LO) = 271\text{ см}^{-1}$. Здесь LO и TO обозначают, как обычно, продольные и поперечные оптические колебания. С понижением температуры при прохождении ромбической и ромбоэдрической фаз обнаруживалось появление новой полосы $\omega_2(TO) = 195\text{ см}^{-1}$ и затем расщепление ее, а также полосы $\omega_1(TO)$ — на две. Однако наиболее интересным, по-видимому, является обнаружение весьма сильной зависимости частоты линии $\omega_3(LO)$ от температуры. Эта линия смещалась от 271 см^{-1} ($T = 290^\circ\text{ К}$) до 230 см^{-1} ($T = 408^\circ\text{ К}$). Именно это послужило основанием интерпретировать ее как продольное колебание типа $\omega_3(LO)$, которое находится в определенной связи с «сегнетоэлектрическим» колебанием $\omega_3(TO)$ (см. § 1.1в).

Как уже указывалось, исследования веществ со структурой типа перовскита методом КР чрезвычайно затруднены из-за сложности изготовления достаточно прозрачных кристаллов. Поэтому метод КР применялся более широко при исследовании колебательных спектров некоторых других кристаллов, изготовление которых связано с меньшими трудностями.

В работах Бажулина, Стеханова и др.^{79, 80} исследовался колебательный спектр и его изменения с температурой для целого ряда сегнетоэлектриков $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , RbHSO_4 , $\text{LiH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ при комнатной температуре и при низких температурах вблизи фазового перехода. Однако, несмотря на тщательность экспериментов, все же не было обнаружено низкочастотных колебаний, частота которых уменьшалась бы в точке Кюри. Позже Желудевым, Сущинским и др.^{51, 81} были предприняты попытки подобных исследований для классических сегнетоэлектриков с водородной связью — сегнетовой соли и ТГС, а также для NaNO_2 . Несмотря на то, что в этих исследованиях был обнаружен ряд интересных эффектов, связанных с деформацией некоторых линий, и даже появление новых линий КР, авторы вынуждены были признать, что в спектрах КР не были замечены низкочастотные линии, которые заметно меняли бы интенсивность и частоту в области фазового перехода. В работе высказывается предположение, что причиной неудачи является, по-видимому, тот факт, что «сегнетоэлектрическим» колебанием, например, в случае NaNO_2 , является колебание трансляционного типа, которое обычно дает очень слабые линии КР. Существенным обстоятельством является также то, что частота такого колебания слишком мала и может и осто не попасть в область эксперимента.

Более обнадеживающие результаты были получены в работе Арефьева, Бажулина и др.⁵⁰, в которой исследовались подобные эффекты на кристаллах KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. В спектре указанных кристаллов была обнаружена низкочастотная линия КР с максимумом при 34 см^{-1} (KH_2PO_4) и $34,5\text{ см}^{-1}$ ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) при комнатной температуре, которая заметно

смещалась в сторону возбуждающей линии ($\text{Hg } 5461 \text{ \AA}$) по мере уменьшения температуры и приближения к точке фазового перехода ($\theta = 123^\circ \text{ K}$ для KN_2PO_4 и $\theta = 147^\circ \text{ K}$ для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$). Отметим, что изменение частоты этой линии с температурой противоположно тому, которое имеет обычно место при охлаждении кристалла. В точке фазового перехода эти линии имели наименьшие частоты, соответственно 32 и $31,5 \text{ см}^{-1}$. Эти данные согласуются с результатами ИК исследований, проведенными теми же авторами ⁷¹ и Баркером ⁷⁰. К сожалению, эти изменения являются весьма незначительными, что, впрочем, согласуется с весьма небольшим изменением диэлектрической проницаемости этого кристалла ⁷⁴. В той же работе показано, что ожидаемое значительное изменение интенсивности упомянутой линии КР при фазовом переходе не наблюдалось.

Отмечая очевидные неудачи обнаружения в большинстве случаев методом КР предсказанного теорией эффекта изменения частоты и интенсивности линии КР, связанной с «сегнетоэлектрическим» колебанием, можно высказать следующие замечания. Как уже говорилось в теоретической части обзора (см. § 2), в общем случае эффект возрастания интенсивности линии КР в области точки Кюри может быть незначительным. Для выявления указанного эффекта, по-видимому, следует предпочесть кристаллы, у которых фазовый переход близок к критическому и корреляция между флуктуациями в соседних объемах выражена слабо, в частности, возможно, кристаллы со слабым пьезоэффектом. Кроме того, если учесть затухание, которое может быть особенно значительным в случае «сегнетоэлектрического» колебания, то обусловленные им компоненты КР по обе стороны от возбуждающей линии могут просто слиться между собой и их обнаружение может оказаться принципиально невозможным. Такое положение, по-видимому, имеет место в случае BaTiO_3 . Согласно данным ИК измерений (см. табл. II) константа затухания «сегнетоэлектрического» колебания BaTiO_3 составляет $\gamma_3 \sim 2 \div 2,5$, т. е. в приведенной ранее (2,4) формуле Гинзбурга $\nu_3 = -\gamma_3\omega_3$ превышает резонансную частоту ω_3 приблизительно в два раза. Таким образом, в спектрах КР BaTiO_3 это колебание действительно наблюдать невозможно.

С другой стороны, измерение интенсивности указанных линий КР в таком случае делается для экспериментатора почти безнадежным делом, так как линии КР при этом совпадают с центральной компонентой рассеянного света, интенсивность которой может сама по себе изменяться в точке фазового перехода.

Паконец, у сегнетоэлектрических кристаллов с водородной связью, которые в основном исследовались методом КР, не исключен фазовый переход типа «порядок — беспорядок», который по характеру скорее близок к релаксационному, чем к резонансному. В этом случае развитая выше теория вообще неприменима.

Здесь необходимо отметить еще одну работу ⁸², в которой проблема динамики сегнетоэлектрических кристаллов исследовалась с помощью наблюдения интенсивности рэлеевского рассеяния в кристаллах KN_2PO_4 и сегнетовой соли. Авторы связывают эффект изменения интенсивности рассеянного света с аномальным поведением компонент Мандельштама — Бриллюэна. По существу, эти компоненты возникают из-за рассеяния света на акустических колебаниях, которые создают периодические в пространстве неоднородности плотности в кристалле. Частота указанных компонент рассеяния определяется величиной скорости распространения звука в кристалле и соответственно связана с упругими параметрами кристаллической решетки, которые, как известно, претерпевают сильные изменения в области фазовых переходов. О возможности аномального рассеяния такого рода в случае сегнетоэлектрических кристаллов упоми-

налось давно ⁸³. В работе Арефьева, Бажулина и др. ⁸² наблюдалось аномальное возрастание интенсивности рассеяния в области несмещенной частоты в упомянутых кристаллах при понижении температуры к точке фазового перехода (рис. 18). При сопоставлении этих данных с другими результатами авторы пришли к выводу, что сегнетоэлектрический фазовый переход в исследованных кристаллах обусловлен нестабильностью кристаллов относительно как оптической, так и акустической ветвей колебаний

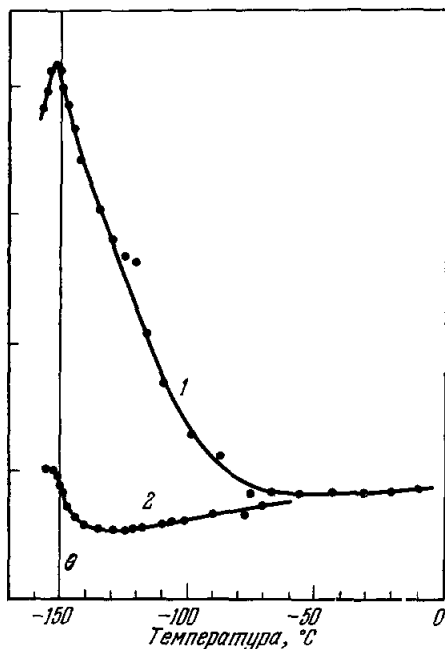


Рис. 18. Зависимость относительной интенсивности рассеянного света в области несмещенной линии в ориентированном монокристалле $\text{KН}_2\text{P}\text{O}_4$ от температуры ⁸². 1 — рассеяние Мандельштама — Бриллюэна определяется аномальной упругой постоянной C_{66} . 2 — рассеяние Мандельштама — Бриллюэна не связано с упругой постоянной C_{66} .

и SrTiO_3 при комнатной температуре, а для PbTiO_3 , кроме того, при температурах 470 и 520° С, т. е. ниже и выше точки Кюри. Оказалось, что существенных изменений в спектрах PbTiO_3 , приведенных на рис. 19, как и в случае BaTiO_3 ⁸⁴, ниже и выше точки Кюри, не имеется. Это понятно, так как изменения в спектрах должны быть связаны в основном с изменением низкочастотной оптической ветви, вклад которой, как уже указывалось, распределен по достаточно широкому интервалу частот без резких максимумов.

На рис. 20 приведены полученные в ⁸⁵ результаты для BaTiO_3 и PbTiO_3 . На рисунке, кроме экспериментальных точек, определяющих интенсивность рассеянных нейтронов в зависимости от энергии поглощенных фононов, сплошной линией показана кривая, полученная из экспериментальных данных в результате учета (с помощью вычислительной машины) полной функции разрешения установки. С точностью до некоторых численных различий спектр BaTiO_3 , приведенный на рис. 20, повторяет все особенности аналогичного спектра, полученного в работе ⁸⁴.

решетки, которые связаны через пьезоэффект, что согласуется с теоретическими данными для сегнетоэлектриков, обладающих сильным пьезоэффектом в параэлектрической фазе (см. § 1, 2). Аналогичный эффект наблюдался недавно на кристаллах SrTiO_3 ¹²².

Поскольку метод КР дает непосредственную информацию о частоте нормальных колебаний кристаллов, можно надеяться, что в будущем, несмотря на большие экспериментальные трудности, он позволит получить весьма интересные результаты.

5.3. Спектры неупругого рассеяния медленных нейтронов

Первый спектр неупруго рассеянных холодных нейтронов на сегнетоэлектриках со структурой типа перовскита был получен в работе ⁸⁴ для поликристаллического BaTiO_3 . В работе ⁸⁵ получены спектры холодных нейтронов, неупруго рассеянных поликристаллическими BaTiO_3 , PbTiO_3

Малая интенсивность нейтронов в спектрах BaTiO_3 и PbTiO_3 (рис. 20) в области частот выше 500 см^{-1} обусловлены малым значением фактора заселенности $\left\{ \exp \left(\frac{\varepsilon}{kT} - 1 \right) \right\}^{-1}$, определяющего равновесное количество фононов с энергией $\varepsilon = \hbar\omega$ при температуре T . По существу, этот фактор определяет предел возможностей экспериментов, основанных на неупругом рассеянии медленных нейтронов, и в материалах типа BaTiO_3 делает невозможным наблюдение частот выше $700\text{--}800 \text{ см}^{-1}$. На нейтронных спектрах BaTiO_3 , PbTiO_3 и SrTiO_3 , полученных в ⁸⁵, можно выделить несколько максимумов, часть из которых в области частот ниже 100 см^{-1} , очевидно, связана с акустическими колебаниями решетки. Обращает внимание существенное отличие спектров BaTiO_3 и PbTiO_3 , приведенных на рис. 20 и, в частности, отсутствие в спектре PbTiO_3 максимума в области 100 см^{-1} . Это отличие, по-видимому, является не просто количественным, и его, возможно, следует рассматривать в связи с имеющимися указаниями ⁸⁶ на различную роль катионов Ba и Pb в происхождении сегнетоэлектрических свойств BaTiO_3 и PbTiO_3 .

Применение аналогичной методики, основанной на поглощении фононов нейтронами, к изучению водородсодержащих сегнетоэлектриков также показало отсутствие (возможно, по методическим причинам, из-за малой заселенности уровней и, следовательно, малой вероятности поглощения фононов) явных изменений нейтронных спектров при переходе из параэлектрического в сегнетоэлектрическое состояние в поликристаллических KH_2PO_4 и KD_2PO_4 ^{111, 112}, а также в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹¹³, хотя в работе ¹¹⁴ широкая полоса в области $250\text{--}450 \text{ см}^{-1}$ в ИК спектре поглощения для KH_2PO_4 превращалась в два четких максимума в области 350 и 420 см^{-1} при переходе через точку Кюри. Так как сечение неупругого некогерентного рассеяния нейтронов водородом значительно превышает сечение рассеяния другими атомами, то можно ожидать, что в нейтронных спектрах указанных сегнетоэлектриков

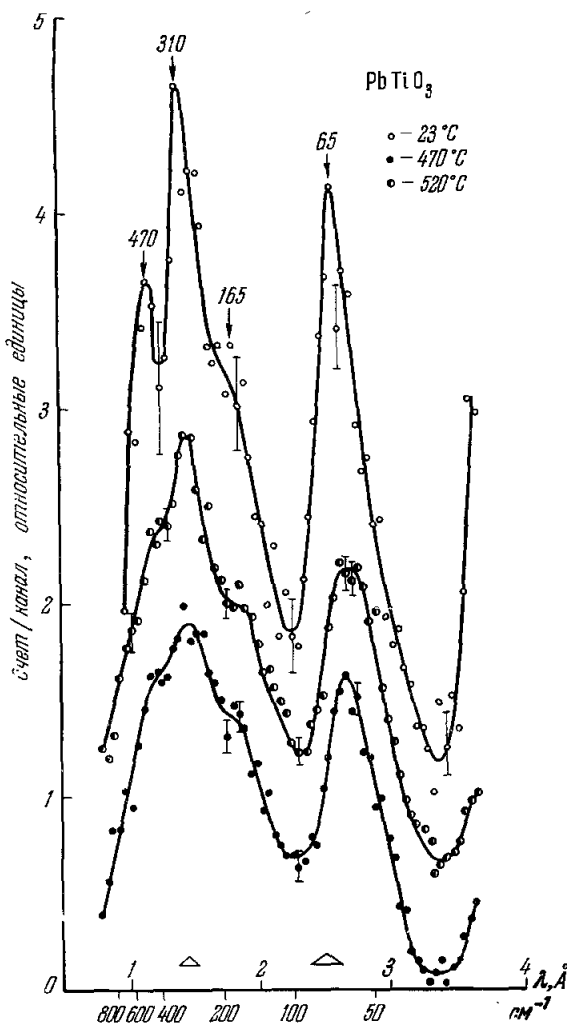


Рис. 19. Спектры неупруго рассеянных холодных нейтронов для PbTiO_3 при различных температурах ⁸⁵.

должны проявляться различные колебания с участием водорода и водородсодержащих групп типа NH_4 и H_2O , даже если эти колебания запрещены правилами отбора в ИК и КР спектрах.

Сравнение нейтронных спектров KN_2PO_4 и KD_2PO_4 ¹¹¹, а также изучение нейтронных и оптических спектров KN_2PO_4 , K_2HPO_4 и K_3PO_4 ^{114, 115},

позволили обнаружить в спектре KN_2PO_4 широкую полосу в области $600\text{--}200\text{ см}^{-1}$, обусловленную низкочастотными колебаниями водорода и, по-видимому, имеющую непосредственное отношение к сегнетоэлектрическому переходу. Так как энергия этих колебаний в несколько раз ниже энергии основных (нулевых) колебаний атомов водорода ($0,079\text{ эв}$ по данным¹¹⁶), то указанные низкочастотные колебания водорода интерпретировались Палевским и др.¹¹¹ как колебания водорода, скоррелированные с валентными колебаниями атомов кислорода в соответствии с моделью Рейда¹¹⁷, дающей частоту колебаний $\text{O} - \text{O}$ около 237 см^{-1} и не предполагающей обязательного расщепления основного колебательного состояния протонов. Однако результаты работы¹¹⁴ более определенно свидетельствуют в пользу расщепления основного колебательного уровня протонов на два близлежащих уровня, отстоящих друг от друга примерно на 400 см^{-1} . Тогда низкочастотные колебания водорода можно объяснить, исходя из того, что в паразлектрической фазе KN_2PO_4 водород располагается вдоль связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$ в слегка асимметричной потенциальной яме с двумя минимумами и квантовомеханически может перескакивать из одной ямы в другую. Динамика кристалла приводит к тому, что положения миниму-

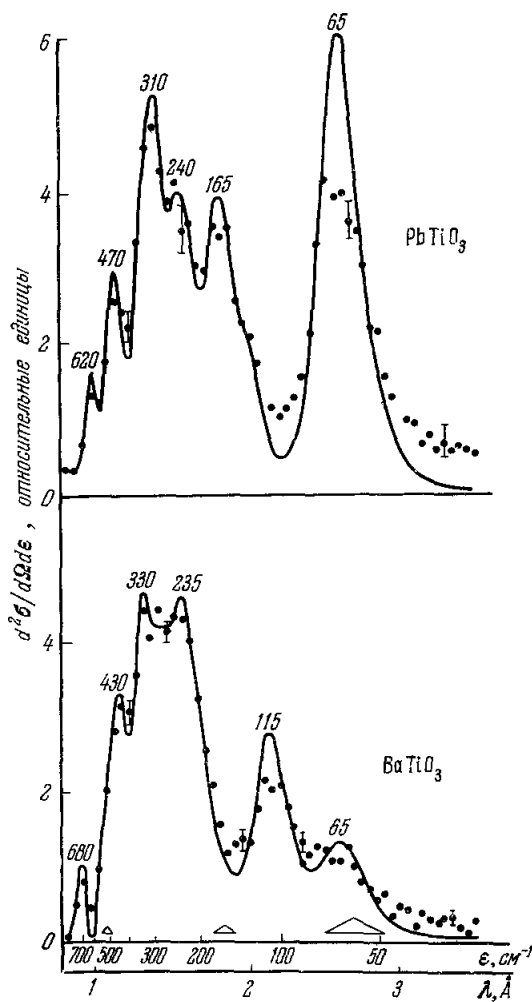


Рис. 20. Спектры неупруго рассеянных холодных нейтронов для BaTiO_3 и PbTiO_3 при комнатной температуре.

Сплошными линиями показаны спектры, полученные из экспериментальных данных с учетом разрешающей способности аппаратуры⁸⁶.

мов, частота которых мала по сравнению с частотой перескока протонов, обеспечивают симметричное расположение протонов на водородной связи $\text{O} - \text{H} \cdots \text{O}$. По этой схеме, согласующейся с данными ЯМР¹¹⁸, упорядочение ниже точки Кюри должно появляться вследствие значительного увеличения асимметрии потенциальной ямы с двумя минимумами, в результате чего протон удерживается возле одного из атомов кислорода.

Исследование нейтронных спектров $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$ и $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ¹¹³ показало, что сегнетоэлектрические фазовые переходы в этих соединениях не сопровождаются большими изменениями свободы вращения аммониевых ионов и молекул воды, как это следовало из ЯМР-измерений спин-решеточной релаксации¹¹⁹. Поэтому на основе имеющихся нейтронных данных роль ионов NH_4 и молекул воды в сегнетоэлектрических фазовых переходах указанных соединений остается сомнительной.

Следует заметить, что приведенные нейтронные данные для KN_2PO_4 , сульфатов и фторбериллата аммония и др., несомненно, требуют дальнейшего уточнения, так как при их получении по разным причинам использовались не лучшие современные методические возможности и, кроме того, далеко не исчерпаны потенциальные преимущества комплексного изучения не только водородсодержащих сегнетоэлектриков, но и их дейтерозамещенных производных.

Исследование монокристаллов дейтерированных аналогов сегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа «порядок — беспорядок» с помощью неупругого когерентного рассеяния медленных нейтронов позволило бы изучать низкочастотные «сегнетоэлектрические» ветви колебаний без мешающего вклада других колебаний решетки, органически присутствующего в спектрах неупругого некогерентного рассеяния как на водородсодержащих материалах, так и на материалах типа BaTiO_3 . К настоящему времени измерения методом неупругого когерентного рассеяния проведены только на монокристаллах SrTiO_3 .

На рис. 21 приведены дисперсионные кривые для различных нормальных колебаний монокристаллов SrTiO_3 , измеренные Каули¹⁴ при различных температурах на трехосном кристаллическом спектрометре, описанном в работе⁸⁷. На рисунке ясно видно существенное изменение дисперсионной кривой для низкочастотной поперечной оптической ветви колебаний при изменении температуры от комнатной до 90°K , а на рис. 22 представлены форма и положение максимумов неупругого когерентного рассеяния нейтронов, обусловленных колебаниями этой ветви с $q \rightarrow 0$.

Рис. 22 является непосредственным экспериментальным доказательством уменьшения частоты поперечных колебаний с $q \sim 0$ по мере приближения к точке сегнетоэлектрического фазового перехода, причем оказывается, что квадрат этой частоты (рис. 23) ведет себя с температурой так же, как обратная величина статической диэлектрической проницаемости ϵ_0 в согласии с соотношением (1, 22). Экстраполяция к нулевой частоте дает температуру Кюри SrTiO_3 около 32°K в согласии с некоторыми

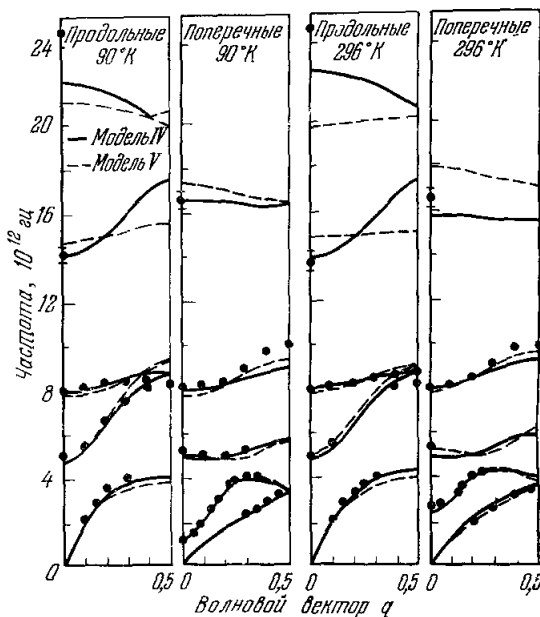


Рис. 21. Дисперсионные кривые для SrTiO_3 при двух температурах¹⁴.

известными данными диэлектрических измерений, выполненных рядом авторов.

Как уже указывалось в § 1.4г, полученные результаты Каули сравнил с данными вычисления дисперсионных кривых на основе шести различных моделей кристалла SrTiO_3 (включая модель жестких ионов и различные оболочечные модели поляризуемых ионов с постоянными и переменными зарядами ионов). При этом в модели жестких ионов использовались восемь регулируемых параметров (заряды ионов Sr и Ti и шесть

параметров сил короткодействия между ионами), а в оболочечных моделях — 14 параметров (те же 8, что и в модели жестких ионов, плюс 6 параметров электрической и «механической» поляризуемости).

Вычисленные на основе различных моделей значения диэлектрической проницаемости и упругих постоянных SrTiO_3 лучше всего согласуются с экспериментальными данными для двух моделей, в которых при варьировании параметров эффективные заряды ионов оказались близкими к полным зарядам. Вычисленные на основе этих двух моделей дисперсионные кривые показаны на рис. 21 сплошными и пунктирными линиями вместе с экспериментальными данными Каули.

Другим выводом из результатов расчетов на основе различных моделей является то, что лишь незначительное изменение параметров короткодействующих сил, полученных для описания данных при комнатной температуре, при неизменных зарядах и поляризуемостях ионов обеспечивает согласие с экспериментальными данными при температуре 90°K .

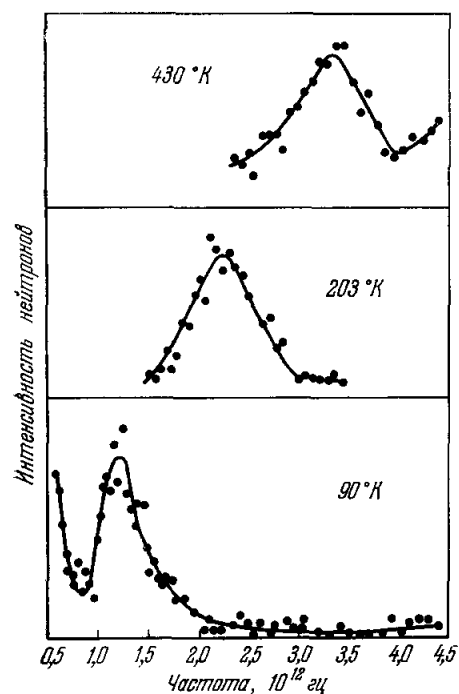


Рис. 22. Зависимость формы и положения максимума неупруго рассеянных нейтронов для монокристалла SrTiO_3 от температуры ¹⁴.

Это подтверждает вытекающую из теории мысль о том, что незначительная температурная зависимость сил взаимодействия в тонком балансе сил коротко- и дальнего действия обуславливает сильную температурную зависимость низкочастотных поперечных оптических колебаний.

Изучение монокристаллов SrTiO_3 методом спектроскопии медленных нейтронов, проведенное Каули, позволило качественно объяснить особенности недавно обнаруженного фазового перехода в SrTiO_3 в области температур 110°K ⁸⁸. Небольшие структурные искажения SrTiO_3 , имеющие при температуре жидкого азота по данным ⁸⁹ псевдомонотонный характер ($a = c = 3,887_0 \text{ kX}$, $b = 3,898_8 \text{ kX}$, $b/a = 1,0030$, $\beta = 90^\circ 06'$), в точке фазового перехода не сопровождаются изменениями диэлектрической проницаемости, но при этом резко изменяются упругие постоянные, а также скорость ультразвука (см. рис. 24, заимствованный из работы ⁹⁰).

В связи с изменением скорости ультразвука в области фазового перехода можно было бы предполагать, что этот переход является результатом неустойчивости кубической решетки SrTiO_3 по отношению к поперечным акустическим колебаниям аналогично обсуждавшейся выше неустойчи-

вости по отношению к оптическим колебаниям. Однако в результате непосредственного измерения частоты поперечных акустических колебаний в точке фазового перехода Каули¹⁴ не обнаружил никаких особенностей. Поэтому он предположил, что фазовый переход в SrTiO_3 с точки зрения динамики решетки можно рассматривать как результат случайного вырождения двух ветвей спектра частот SrTiO_3 вблизи 90°K .

Как известно (см., например,¹⁵), изотермические упругие константы содержат член вида

$$\frac{1}{\omega_s^2} \frac{\partial n(s, q)}{\partial q} + 1, \quad (5,1)$$

где n — число колебаний типа (s, q) . В знаменателе этого члена находится разность квадратов частот колебаний, принадлежащих к различным ветвям s и s' . Если теперь вернуться к дисперсионным кривым для SrTiO_3 (см. рис. 21), то можно заметить, что при понижении температуры от комнатной до 90°K низкочастотная оптическая ветвь в некотором интервале значений q накладывается

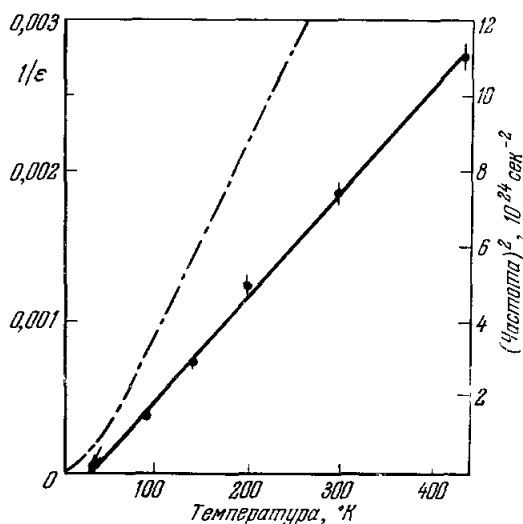


Рис. 23. Зависимость квадрата частоты (ω^2) фононов низкочастотной поперечной оптической ветви колебаний SrTiO_3 от температуры¹⁴. Пунктирной линией показана аналогичная зависимость для обратной величины диэлектрической проницаемости ($1/\epsilon$).

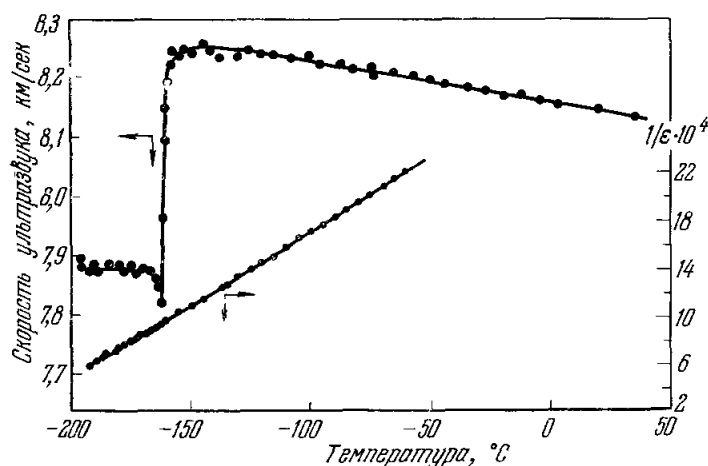


Рис. 24. Зависимость диэлектрической проницаемости ϵ и скорости ультразвука для монокристалла SrTiO_3 от температуры⁹⁰.

на продольную акустическую ветвь. На рис. 25 это наложение двух разных ветвей при 90°K отчетливо видно в значительном диапазоне волновых чисел q .

Такое случайное вырождение при температуре T_a в соответствии с выражением (5, 1) должно приводить к согласующейся с опытными

данными зависимости типа $C_{\alpha\beta\gamma\delta} = A + BT + C/(T - T_a)$, в которой последний член, зависящий от частот и количества вырождаемых мод, определяет поведение упругих констант и скорости ультразвука вблизи T_a . Сильное поглощение ультразвука в рассмотренной схеме происходит тогда, когда частота ультразвуковой волны равна $\omega_{s,q} - \omega_{s',q'}$.

Что касается температурной зависимости диэлектрической проницаемости, то простой учет вкладов в деформацию решетки SrTiO_3 при фазовом

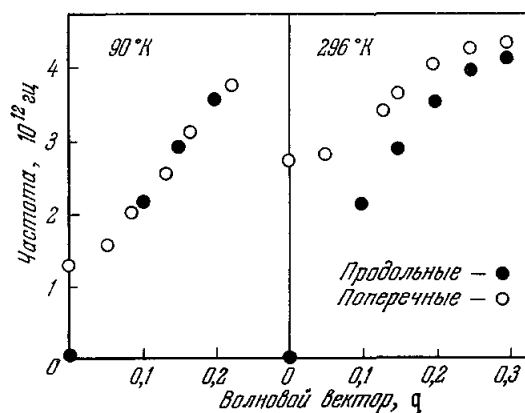


Рис. 25. Положение акустической и поперечной оптической ветвей колебаний SrTiO_3 при двух температурах ¹⁴.

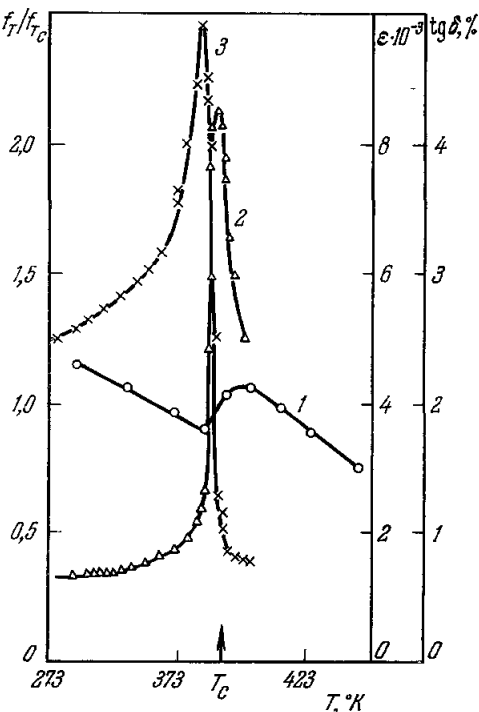


Рис. 26. Зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра f (кривая 1), диэлектрической проницаемости ϵ (кривая 2) и $\text{tg } \delta$ (кривая 3) от температуры для твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}_{0.99}\text{Sn}_{0.01})\text{O}_3$ ⁹³.

переходе от смещений атомов в процессе их участия в продольных и поперечных колебаниях, приводит, в согласии с рис. 24, к равенству ϵ для кубической и деформированной структуры SrTiO_3 в точке фазового перехода.

5.4. О возможности изучения динамики сегнетоэлектриков с помощью эффекта Мёссбауэра

Выше было показано, что при приближении к точке Кюри поведение материалов типа BaTiO_3 все более начинает определяться низкочастотной поперечной оптической ветвью колебаний решетки, частота которых изменяется по закону $\omega = A(T - T_c)^{1/2}$. Очевидно, что по мере усиления роли низкочастотной оптической ветви должна расти вероятность участия фононов, принадлежащих к этой ветви, в процессах неупругого взаимодействия колебаний решетки с излучением. В силу этого при резонансном рассеянии γ -квантов должна аномально уменьшаться вероятность эффекта Мёссбауэра по мере приближения к точке Кюри ^{91 93}.

Аномальное уменьшение вероятности эффекта Мёссбауэра наблюдалось в BaTiO_3 на ядрах Fe^{57} , 92 , а также на ядрах Sn^{119} в твердых растворах $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ со стороны BaTiO_3 $^{93, 103, 106, 107}$, однако в 108 получен отрицательный результат.

На рис. 26 приведена зависимость эффекта Мёссбауэра от температуры для твердого раствора $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$. Для иллюстрации связи области аномального уменьшения эффекта с температурой сегнетоэлектрического фазового перехода на этом же рисунке приведены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь.

Несмотря на то, что до проведения прямого теоретического анализа пока еще не ясно, какую конкретную информацию о параметрах низкочастотных колебаний можно получить из мёссбауэровских спектров сегнетоэлектриков, от работ такого типа можно ожидать интересных результатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование представлений динамической теории кристаллов для объяснения сегнетоэлектрических переходов, несомненно, является важным этапом в развитии представлений о природе сегнетоэлектричества.

Наиболее существенным успехом этой теории является возможность объяснения (пока еще, правда, качественного) особенностей спектра поглощения различных сегнетоэлектриков, величины и температурной зависимости частот, связанных с сегнетоактивными модами колебаний решетки. Тем самым открываются новые возможности для качественного определения характера связей между различными элементами решетки и условий, благоприятствующих образованию сегнето- и антисегнетоэлектрических конфигураций в различных структурах.

Полученные экспериментальные данные уже подтвердили правильность основных предположений динамической теории сегнетоэлектричества и позволили обнаружить ряд особенностей, требующих дальнейшего теоретического и экспериментального изучения. Однако эти результаты являются далеко не достаточными. Несмотря на известные методические трудности, необходимы дальнейшие экспериментальные исследования с целью получения более точных и полных данных о положении и форме спектральных полос и об их изменении с температурой, особенно в области фазового перехода, а также специальные исследования для уточнения формы нормальных колебаний сегнетоэлектрических кристаллов и в особенности формы низкочастотного колебания, непосредственно связанного с сегнетоэлектрическим состоянием.

Следует, однако, отметить, что в настоящее время было бы также неосновательным излишне переоценивать возможности динамической теории как «общей теории сегнето- и пьезоэлектрических кристаллов» и ожидать полного согласия теории с экспериментом для реальных сегнетоэлектриков.

Кроме принципиальных трудностей, связанных с необходимостью непосредственного и более строгого учета влияния ангармонических эффектов и флуктуаций, а также ряда других факторов (например, диссипативных потерь, квадрупольных моментов и т. д.) в основных динамических уравнениях, весьма сложной является и процедура прямых численных сопоставлений. Целесообразно вспомнить, что даже в случае простых щелочно-галлоидных кристаллов для этого потребовалось осуществлять вариацию пяти атомных параметров. Очевидно, что при строгом подходе количество возможных вариаций для кристаллов типа

перовскита, не говоря уже о более сложных соединениях, несоизмеримо больше.

В этом отношении нельзя считать исчерпанными как возможности теории, так и потребности в опытных данных для самых разнообразных сегнетоэлектрических материалов.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. W. P. Mason, B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **74**, 1622 (1948).
2. В. Л. Гинзбург, *УФН* **38**, 430 (1949); *ЖЭТФ* **19**, 36 (1949).
3. A. F. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
4. J. C. Slater, *Phys. Rev.* **78**, 748 (1950).
5. J. H. Barrett, *Phys. Rev.* **86**, 118 (1952).
6. C. R. Hagedorn, *Z. Phys.* **133**, 334 (1952).
7. E. Janes, *Ferroelectricity*, Princeton University Press, 1953.
8. П. Андерсон, *Физика диэлектриков*, М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 290.
9. В. Л. Гинзбург, *ФТТ* **2**, 2031 (1960).
10. W. Cochran, *Adv. Phys.* **9**, 387 (1960).
11. W. Cochran, *Adv. Phys.* **10**, 401 (1961).
12. A. D. B. Woods, W. Cochran, R. A. Cowley, B. N. Brockhouse, *Phys. Rev.* **119**, 980 (1960).
13. R. A. Cowley, W. Cochran, B. N. Brockhouse, A. D. B. Woods, *Phys. Rev.* **131**, 1030 (1963).
14. R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964); *Phys. Rev. Letts* **9**, 159 (1962).
15. М. Борн, Хуан Кунь. Динамическая теория кристаллических решеток, М., ИЛ, 1958.
16. Р. В. Толпыго и В. С. Машкевич, *ЖЭТФ* **32**, 520 (1957).
17. Р. А. Фрезер, *Теория матриц и ее приложение к дифференциальным уравнениям в динамике*, М., ИЛ, 1950.
18. B. D. Silverman, *Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague* **1**, 1966, стр. 3.
19. B. D. Silverman, *Phys. Rev.* **135**, A1596 (1964).
20. H. Fröhlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, 1949 (есть русский перевод: Г. Фрëлих, *Теория диэлектриков*, М., ИЛ, 1960).
21. R. H. Liddane, R. G. Sachs, E. Teller, *Phys. Rev.* **59**, 673 (1941).
22. Г. А. Смоленский, Р. Е. Пасынков, *ЖЭТФ* **25**, 1 (1953).
23. Г. А. Смоленский, В. Х. Козловский, *ЖЭТФ* **25**, 684 (1954).
24. E. W. Kellermann, *Phil. Trans. Roy. Soc.* **238**, 513 (1940).
25. G. Shirane, R. Pepinsky, B. Frazer, *Phys. Rev.* **97**, 1173 (1955).
26. G. Shirane, H. Danner, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **105**, 856 (1957).
27. Г. Лейбфрид, В. Лудвиг, *Теория ангармонических эффектов в кристаллах*, М., ИЛ, 1963.
28. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, *ЖЭТФ* **39**, 192 (1960).
29. В. Л. Гинзбург, *УФН* **77**, 621 (1962).
30. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, в сб. «Памяти Г. С. Ландсберга», Изд-во АН СССР, 1959, стр. 104.
31. Р. Е. Пасынков, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **21**, 340 (1957).
32. P. Dvořák, V. Janovec, *Czechosl. J. Phys.* **12**, 4611 (1962).
33. R. A. Cowley, *Phys. Rev.* **9**, 159 (1962).
34. T. Nagamiya, *Progr. Theor. Phys.* **7**, 275 (1952).
35. J. T. Last, *Phys. Rev.* **105**, 1740 (1957).
36. А. Ф. Яценко, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **22**, 1456 (1958); *Физика диэлектриков*, Изд-во АН СССР, 314 (1960).
37. A. S. Barker, M. Tinkham, *Phys. Rev.* **125**, 1527 (1962).
38. W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, L. E. Howarth, *Phys. Rev.* **126**, 1710 (1962).
39. S. Ikegami, J. Ueda, S. Kisaka, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1210 (1962).
40. P. S. Nagayama, K. Vedam, *Z. Phys.* **163**, 158 (1961).
41. B. D. Silverman, G. F. Koster, *Z. Phys.* **165**, 334 (1961).
42. В. Н. Мурзин, А. И. Демешина, *ФТТ* **5**, 2359 (1963); **6**, 182 (1964); *Изв. АН СССР, сер. физ.* **28**, 695 (1964); В. Н. Мурзин, Кандидатская диссертация, ФИАН, 1965.
43. В. Н. Мурзин, А. И. Демешина, С. В. Богданов, *Изв. АН СССР, сер. физ.* **29**, 290 (1965).

44. А. И. Стеханов, А. А. Карамян, Н. И. Астафьев, ФТТ 7, 157 (1965).
45. С. Багавантам, Т. Венкатарайуду, Теория групп и ее применение к физическим проблемам, М., ИЛ, 1959.
46. Л. С. Маянц, Теория и расчет колебаний молекул, М., Изд-во АН СССР, 1960.
47. В. И. Мурзин, А. И. Демешина, С. В. Богданов, ФТТ 6, 3585 (1964).
48. H. J. Martin, Die Ferroelectrica, Leipzig, 1964.
49. В. И. Мурзин, А. И. Демешина, С. В. Богданов, ФТТ 6, 3372 (1964).
50. И. М. Арсфьев, П. А. Бажулин, ФТТ 7, 407 (1965).
51. В. С. Горелик, И. С. Желудев, М. М. Сущинский, Кристаллография 11, 604 (1966).
52. Я. С. Бобович, Э. В. Бурсиан, Оптика и спектроскопия 11, 131 (1961).
53. T. N. Casselman, S. S. Mitra, H. N. Spector, J. Phys. Chem. Solids 26, 529 (1965).
54. J. M. Ballantyne, Phys. Rev. 136, A429 (1964).
55. D. M. Roessler, Brit. J. Appl. Phys. 16, 1359 (1965).
56. В. Ф. Турчин, Медленные нейтроны, М., Атомиздат, 1964.
57. И. И. Гуревич, Л. В. Тарасов, Физика нейтронов низких энергий, М., «Наука», 1965.
58. B. N. Brockhouse, Inelastic Scattering of Neutrons. (Proc. Vienna Symp. 1960). IAEA, Vienna, 1961, стр. 113.
59. B. N. Brockhouse, in «Nuclear Science and Technology», «Neutron Physics», Academic Press, New York — London, 2, 1962, стр. 129.
60. B. N. Brockhouse, A. D. B. Woods, G. Dolling, I. M. Thorson, Материалы 3-й Международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Женева, 1964).
61. A. S. Barker, I. I. Hopfield, Phys. Rev. 135, A1732 (1964).
62. Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Ю. А. Зубов, Кристаллография 3, 473 (1958).
63. R. C. Miller, W. G. Spitzer, Phys. Rev. 128, 94 (1963).
64. R. Blinc, D. Hadzi, Mol. Phys. 1, 391 (1958).
65. А. Н. Лазарев, А. С. Зайцева, ФТТ 2, 3026 (1960).
66. А. Н. Лазарев, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 322 (1957).
67. G. M. Murphy, G. Weiner, J. J. Oberly, J. Chem. Phys. 22, 1322 (1954).
68. D. Hadzi, J. Chem. Phys. 34, 1445 (1961).
69. J. Pirene, Physica 15, 1019 (1949).
70. A. S. Barker, M. Tinkham, J. Chem. Phys. 38, 2257 (1963).
71. И. М. Арсфьев, П. А. Бажулин, Т. В. Михальцева, ФТТ 7, 2413 (1965).
72. R. Blinc, S. Svetina, Phys. Letts 15, 119 (1965).
73. E. Wiener, I. Pelah, Phys. Letts 13, 206 (1964).
74. И. М. Арсфьев, П. А. Бажулин, И. С. Желудев, ФТТ 7, 2834 (1965).
75. P. K. Narayanaswamy, Proc. Ind. Acad. Sci. A26, 521 (1947).
76. Г. С. Ландсберг, Л. И. Мандельштам, Полное собрание трудов Л. И. Мандельштама, т. I, 382 (1948).
77. И. А. Яковлев, Т. С. Величкина, ДАН СССР 107, 675 (1956); УФН 63, 411 (1957).
78. S. Ikegami, J. Phys. Soc. Japan 19, 46 (1964).
79. П. А. Бажулин, Т. П. Мясникова, А. В. Раков, ФТТ 5, 1783 (1963).
80. А. И. Стеханов, В. А. Габричидзе, ФТТ 5, 3105 (1963).
81. А. Н. Арбатская, И. С. Желудев, У. А. Зирнит, М. М. Сущинский, Кристаллография 10, 335 (1965).
82. И. М. Арсфьев, П. А. Бажулин, И. В. Гаврилов, И. С. Желудев, ФТТ 8, 272 (1966).
83. В. Л. Гинзбург, ДАН СССР 105, 240 (1955).
84. I. Pelah, I. I. Lefkowitz, Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Vienna Symp. 1960). IAEA, Vienna, 1961, стр. 601.
85. С. П. Соловьев, О. Л. Кухто, Н. А. Черноплеков, М. Г. Землянов, ФТТ 8, 2699 (1966).
86. Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Изв. АН СССР, сер. физ. 21, 275 (1957).
87. W. McAlpin, Nucl. Instrum. and Methods 25, 205 (1964).
88. K. A. Müller, Arch. Sci. 10, 130 (1957).
89. С. В. Богданов, А. М. Каштанова, К. В. Киселева, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 896 (1965).
90. R. O. Bell, G. Rupprecht, Phys. Rev. 129, 90 (1963).
91. Č. Muzikář, V. Janovec, V. Dvořák, Phys. Stat. Solidi 3, K9 (1963).
92. V. G. Bhide, M. G. Multani, Phys. Rev. 139, A1983 (1965).
93. В. В. Чекин, В. П. Романов, Б. И. Веркин, В. А. Боклов, Письма ЖЭТФ 2, 186 (1965).

94. S. Ikegami, I. Ueda, S. Kisaka, A. Mitsuishi, H. Yoshinaga, J. Phys. Soc. Japan **17**, 1210 (1962).
95. С. Н. Perry, D. J. McCarthy, Phys. Rev. **138**, A1537 (1965).
96. С. Н. Perry, B. N. Khana, G. Rupprecht, Phys. Rev. **135**, A408 (1964).
97. С. Н. Perry, D. B. Hall, Phys. Rev. Letts **15**, 700 (1965).
98. V. Dvořák, Phys. Stat. Solidi **14**, K161 (1966).
99. R. A. Cowley, Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Chalk River Symp. 1962). IAEA, Vienna, 1963, стр. 229.
100. Р. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., «Мир», 1965.
101. B. G. Dick, W. Overhauser, Phys. Rev. **112**, 90 (1958).
102. М. М. Elcomb, G. S. Pawley, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, **1**, 1966, стр. 100.
103. В. В. Скляревский, И. И. Лукашевич, В. П. Романов, Н. И. Филиппов, Ю. Н. Веневцев, А. С. Висков, Письма ЖЭТФ **3**, 212 (1966).
104. В. Кендиг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., ИЛ, 1960.
105. J. M. Ballantyne, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, **1**, 1966, стр. 55.
106. В. А. Боков, В. П. Романов, В. В. Чекин, ФТТ **7**, 1886 (1965).
107. В. А. Боков, В. П. Романов, В. И. Веркин, Л. И. Казакевич, В. В. Чекин, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, **1**, 1966, стр. 80.
108. К. П. Митрофанов, М. В. Плотникова, А. С. Висков, Ю. Я. Томашпольский, Ю. Н. Веневцев, В. С. Шпинель, Proc. Intern. Meeting on Ferroelectricity, Prague, **1**, 1966, стр. 87.
109. A. H. Kahn, A. J. Leyendeker, Phys. Rev. **135**, A1321 (1964).
110. H. D. Megaw, Acta Cryst. **5**, 739 (1952).
111. H. Palevsky, K. Otnes, Y. Wakuta, Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Chalk River Symp. 1962). IAEA, Vienna, vol. 2, 1964, стр. 273.
112. Y. Wakuta, J. Phys. Soc. Japan. **18**, 672 (1963).
113. J. J. Rush, T. I. Taylor, Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Bombay Symp., 1964). IAEA, Vienna, 1965, стр. 333.
114. I. Pelah, E. Wiener and J. Imry, Inelastic Scattering of Neutrons (Proc. Bombay Symp. 1964). IAEA, Vienna, 1965, стр. 325.
115. I. Pelah, I. Lefkowitz, W. Kley, E. Tunkelo, Phys. Rev. Letts **2**, 94 (1959).
116. G. E. Bacon, R. S. Pease, Proc. Roy. Soc. **230A**, 359 (1955).
117. C. Reid, J. Chem. Phys. **30**, 182 (1959).
118. Y. H. Schmidt, E. A. Uenling, Phys. Rev. **126**, 447 (1962).
119. S. R. Miller, R. Blinc, M. Brenman, J. S. Waugh, Phys. Rev. **126**, 528 (1962).
120. R. A. Cowley, Phil. Mag. **11**, 673 (1965).
121. G. S. Pawley, W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, Phys. Rev. Letts **17**, 753 (1966).
122. W. Kaiser, R. Zurek, Phys. Letts **23**, 668 (1966).