537.226.33

ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА *)

Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник

І. ВВЕДЕНИЕ

Со времени открытия и исследования Б. М. Вулом ¹ сегнетоэлектрических свойств титаната бария прошло почти 25 лет. Именно это открытие дало толчок развитию физики сегнетоэлектричества, которая в настоящее время представляет собой самостоятельный раздел физики твердого тела.

Работами В. Л. Гинзбурга ²⁻⁵, Андерсона ⁶ и Кокрена ⁷ заложены основы динамической теории сегнетоэлектричества, в которой проблема сегнетоэлектричества связывается с общей динамической теорией кристаллической решетки ⁸. Важно подчеркнуть, что рассмотрение должно вестись для решетки, представляющей континуум ангармонических осциляторов. Кроме того, в этих теориях изучается очень интересный вопрос физики твердого тела — кинетика фазовых переходов. Фазовые переходы исследуются с точки зрения неустойчивости кристаллической решетки по отношению к некоторым модам колебаний. Этот вопрос является общим для фазовых переходов не только в сегнетоэлектриках, но также и в других кристаллах. Идеи этой теории оказали плодотворное влияние на развитие экспериментальных исследований методами инфракрасной спектроскопии, комбинационного рассеяния света, неупругого рассеяния медленных нейтронов, эффекта Мёссбауэра и др.

В связи с бурным развитием квантовой электроники и нелинейной оптики сегнетоэлектрики оказались очень интересными объектами для исследования их электрооптических свойств. Именно сегнетоэлектрические кристаллы обладают большой оптической нелинейностью и поэтому получили широкое применение в этих областях техники.

Последние годы характерны широким применением новых методик исследования для понимания природы сил взаимодействия и энергетического спектра кристаллов.

Радиоспектроскопические методы, техника СВЧ, включая миллиметровый диапазон, далекая инфракрасная оптика, гиперзвук, медленные нейтроны, современный рентгеноструктурный анализ, высокие давления нозволили глубже понять природу сегнетоэлектрических явлений, в том числе в ряде новых кристаллов.

Проблеме сегнетоэлектричества посвящен ряд монографий и обзоров (см., например, ⁹⁻¹³). Настоящий обзор является поцыткой изложить современные представления о природе сегнетоэлектричества и систематизировать некоторые новейшие результаты исследований в этой области.

^{*)} В основу статьи положены доклады авторов на сессии Отделения общей физики и астрономии АН СССР в январе 1968 г. и на VI Всесоюзной конференции по сегнетоэлектричеству в Риге.

⁷ УФН, т. 97, вып. 4

Авторы пытались более подробно рассмотреть те результаты, которые, по их мнению, лучше иллюстрируют современные представления о природе спонтанной поляризации и особенностях динамики решетки сегнетоэлектрических кристаллов. При этом авторы не ставили своей цельюрассмотреть результаты исследования большинства сегнетоэлектриков. В обзоре не затрагиваются вопросы кристаллической и доменной структуры, процессы переполяризации, исследования дефектов, влияние облучения и некоторые другие вопросы.

II. СОВРЕМЕННАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В настоящее время известно значительное число сегнетоэлектриков. как то: окислов, сульфатов, тартратов и др., кристаллизующихся в различных структурах. Многообразие типов сегнетоэлектриков затрудняет их классификацию. Можно попытаться классифицировать сегнетоэлектрики следующим образом: 1) сегнетоэлектрики, представляющие собой преимущественно ионные кристаллы, или просто ионные сегнетоэлектрики, и 2) сегнетоэлектрики, содержащие в решетке дипольные группы, в том числе с водородными связями, или дипольные сегнетоэлектрики. В кристаллах второго типа имеются группы атомов, связанных между собой ковалентными связями. Электронная плотность в них распределена несимметрично, и поэтому эти группы обладают дипольными моментами. Взаимодействие между группами более слабое, чем внутри группы. Если группы имеют заряд, то связи в кристалле в основном ионные. Во многих случаях, в частности, если в структуре обособленно существуют отдельные молекулы, становятся существенными дипольдипольное взаимодействие и ван-дер-ваальсова связь. Это разделение, отражающее специфику сил взаимодействия в кристаллах, определяет и природу возникающей спонтанной поляризации. В ионных кристаллах не имеется готовых диполей, и спонтанная поляризация обусловлена. смещением ангармонически колеблющихся ионов из положения равновесия (относительно положений в параэлектрической фазе). В этом случае константа Кюри — Вейсса С в законе Кюри — Вейсса для диэлектрической проницаемости $\varepsilon = C/(T - \Theta)$ оказывается большой (~10⁵ °K). Фазовый переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит в результате смещения ионов. Отсюда название: фазовые переходы типа смещения и сегнетоэлектрики типа смещения. Классическим примером сегнетоэлектрика такого тина является титанат бария $(C \sim 1.5 \cdot 10^5 \,^{\circ}\mathrm{K}).$

В кристаллах второго типа имеются готовые диполи с несколькими положениями равновесия, соответствующими различным ориентациям диполей. Модель такого кристалла фактически эквивалентна модели перескакивающих ионов, имеющих в пределах элементарной ячейки несколько положений равновесия. В параэлектрической области расположение диполей беспорядочно, а в сегнетоэлектрической области возникает порядок. Отсюда название: фазовый переход типа порядок — беспорядок, и сегнетоэлектрики типа порядок — беспорядок. В этом случае величина константы Кюри — Вейсса составляет примерно 10³ °К. Примером сегнетоэлектрика этого типа может служить нитрит натрия.

Это не единственный способ классификации сегнетоэлектриков. Их можно классифицировать также по характеру фазового перехода из неполярной в полярную фазу (первого или второго рода), по наличию и отсутствию центра симметрии в параэлектрической фазе, по числу направлений спонтанной поляризации (одноосные и многоосные), по кристаллохимическим признакам.

III. РАЗВИТИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

Феноменологическая теория^{2, 14}, согласно которой термодинамический нотенциал сегнетоэлектрического кристалла представляется в виде разложения в ряд по некоторому малому параметру, в качестве которого выбрана поляризация, с микроскопической точки зрения эквивалентна нулевому приближению самосогласованного поля. Возможность такого разложения термодинамического потенциала, вообще говоря, неясна. В тех случаях, когда возникновение спонтанной поляризации связано с изменением числа атомов в элементарной ячейке, фазовый переход в рамках общей теории Ландау не может быть описан только с помощью вектора поляризации ^{15, 16}. Примером такого перехода может служить переход во фторбериллате аммония ¹⁷. Но даже если число атомов в ячейке при переходе не меняется, есть основания ожидать, что вблизи температуры Кюри термодинамический потенциал имеет особенность.

Разложение термодинамического потенциала, согласно ²⁻⁴, имеет вид.

$$\Phi(p, T, \eta) = F + \alpha \eta^2 + \frac{\beta}{2} \eta^4 + \frac{\gamma}{6} \eta^6 + \ldots + \delta(\operatorname{grad} \eta)^2,$$

где p — давление, T — температура, α , β , γ — коэффициенты в разложении, η — параметр упорядочения, введенный в теории фазовых переходов Ландау, имеющий в данном случае смысл поляризации решетки. Член δ (grad η)² описывает флуктуации η (поляризации), которые должны играть наиболее существенную роль в области температуры Кюри ⁴. Это подтверждается экспериментально. В частности, теория Ландау, как и теория Гинзбурга — Девоншира, без учета флуктуационного члена не может объяснить всех экспериментальных данных о характере аномалии теплоемкости в точке Кюри (см., например, ^{18–20}).

В последнее время предпринято несколько попыток обсуждения применимости феноменологической теории и вычисления поправок к нулевому приближению самосогласованного поля (см., например, ^{4, 21, 22}). В ²² дается метод нахождения поправок в виде ряда по r_0^{-3} , где r_0 отношение радиуса взаимодействия к среднему расстоянию между частицами.

Чем больше радиус взаимодействия, тем ближе к точке перехода применима феноменологическая теория, т. е. электростатистическое дипольдипольное взаимодействие приводит к расширению области применимости феноменологической теории и уменьшению поправок. При этом в одноосных сегнетоэлектриках при диполь-дипольном взаимодействии с приближением к температуре Кюри поправки растут как $r_0^{-3} \ln |T - T_C|$, а для сил конечного радиуса — как $r_0^{-3} |T - T_C|^{-1/2}$. Развивается микроскопический подход к термодинамике ^{23, 24}.

В ^{25, 26} получено уточненное выражение для коэффициентов в разложении термодинамического потенциала через микроскопические величины и обсуждаются корреляционные эффекты при предположении малой ангармоничности, допускающей независимость фононов с различными волновыми векторами. Показано, что общие результаты и вид температурных зависимостей остаются такими же, как и при предноложении малой корреляции между ячейками ²² и в феноменологических теориях.

Работы ^{4, 6, 21-26} позволяют понять, ночему простая термодинамическая теория без учета флуктуационных эффектов в большинстве случаев оказывается достаточно точной для описания результатов эксперимента даже вблизи фазового перехода.

IV. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА И ЕЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА С ПОМОЩЬЮ ИССЛЕДОВАНИЯ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ И НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Динамическая теория сегнетоэлектричества является развитием динамической теории кристаллической решетки Борна и Хуан Куня⁸. Основы динамической теории сегнетоэлектричества созданы работами Гинзбурга, Андерсона и Кокрена²⁻⁷. В дальнейшем эти представления развиты в работах Коули, Силвермена, Яновца, Вакса, Ларкина и др.²⁵⁻³³. Обзор работ по динамике кристаллической решетки сегнетоэлектриков дан в ^{34, 35}. Сегнетоэлектрический переход рассматривается как результат нестабильности кристаллической решетки по отношению к одной из мод поперечных оптических колебаний с волновым вектором q = 0. При этом частота ω этой моды с понижением температуры уменьшается и в точке перехода стремится к нулю.

Условие $\omega^2 \sim (T - \Theta)$ следует из сопоставления уравнения движения ангармонического осциллятора и условия минимума термодинамического потенциала ⁴.

Кокреном⁷ был произведен более корректный учет поляризуемостей и сил близкодействия с помощью оболочечной модели Дика — Оверхаузера³⁶. В ⁷ записывается уравнение движения остовов и внешних электронных оболочек (остовы образованы ядрами и внутренними электронными оболочками). Из секулярного уравнения находятся все частоты, которые должны быть вещественны. Если одна из частот перестает быть вещественной, то амплитуда колебаний возрастает со временем, решетка теряет устойчивость и происходит фазовый переход.

При акустических колебаниях не возникает дипольных моментов, поэтому для сегнетоэлектрического фазового перехода представляют интерес оптические колебания с малым волновым вектором q, т. е. с очень большой длиной волны. В противном случае будет происходить компенсация дипольных моментов в малых областях кристалла и кристалл не будет обладать макроскопическим дипольным моментом. Кроме того, известно, что частота продольных оптических колебаний всегда выше, чем частота поперечных оптических колебаний (при $\mathbf{q} = 0 \mathbf{E}_{\text{макр} \perp \mathbf{q}} = 0$, а, например, для двухатомных кубических кристаллов $\mathbf{E}_{\text{макр} \parallel \mathbf{q}} = -4\pi \mathbf{P}$). Поэтому в нуль может обратиться только частота поперечной оптической моды с $\mathbf{q} = 0$, что и соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу.

Это соображение может быть получено из известной дисперсионной формулы Лиддена — Сакса — Теллера

$$\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_{\infty}} = \frac{\omega_L^2}{\omega_T^2}$$

при $\omega_T \rightarrow 0$ и $\varepsilon_0 \rightarrow \infty$. По Кокрену

$$\omega_T^2 \mu = R'_{\mathfrak{g}} - \frac{4\pi}{9v} (Z'e)^2 (\mathbf{e}_{\infty} + 2),$$

где µ — приведенная масса, R'_0 — силовая постоянная короткодействующих возвращающих сил, Z'e — эффективный заряд.

Смысл этого уравнения соответствует гинзбурговскому и слетеровскому утверждению о том, что условием сегнетоэлектрического фазового перехода является компенсация короткодействующих возвращающих сил и дальнодействующих электростатистических сил^{2, 37}, но только для данной моды колебаний. Для того чтобы получить закон Кюри — Вейсса для є₀ и, следовательно, для ω², Кокрен предположил, что в области перехода величина

$$1 - \frac{4\pi}{R'_0 9v} (Z'e)^2 (\varepsilon_\infty + 2)$$

пропорциональна Т — Т_с (Т_с — температура Кюри).

Такая температурная зависимость ω_T^2 может быть получена более строго, если учесть ангармонизм колебаний. Сделано несколько попыток учета ангармонизма. В ²⁹ рассмотрена модель одномерной цепочки. В области малого волнового вектора **q** частота «сегнетоактивной» моды остается положительной благодаря вкладу ангармонического взаимодействия, величина которого существенно зависит от температуры. Это и определяет сильную температурную зависимость частоты сегнетоактивной моды при малых **q**.

В ²⁸ более строго проведен расчет температурной зависимости частоты сегнетоактивной моды применительно к SrTiO₃. В ³¹⁻³³ показано существенное влияние электронной поляризации на условия нестабильности мягкой моды: учет электронной поляризуемости облегчает обращение частоты этой моды в нуль.

В последнее время делаются попытки теоретически связать величину электронной поляризуемости с колебаниями решетки. Для этого исследуется зависимость электронной зонной структуры от колебаний решетки (см. обзор ³⁵). В ³⁸ теоретически исследована зонная структура SrTiO₃ и получено, что смещения ионов заметно влияют на величину наименьшей энергетической щели между валентной зоной, образованной 2p-электронами кислорода, и зоной проводимости, образованной 3d-электронами титана. Увеличение ширины щели при поляризации вызывает изменение электронной поляризуемости, уменьшая ее величину. В ³⁹ сделана понытка теоретического расчета величины этого электроонтического эффекта. Получено согласие по порядку величины с результатами измерения электроонтического эффекта в ряде кристаллов со структурой перовскита (см. гл. VII).

В ⁷ высказывалось предположение о том, что фазовый переход в антисегнетоэлектрическое состояние является результатом обращения в нуль частоты поперечной оптической моды с волновым вектором $\mathbf{q} = (1/2, 0, 1/2)$ (на границе зоны Бриллюэна). Это соответствует «замораживанию» антипараллельного движения ионов одного и того же типа в соседних ячейках при переходе в антисегнетоэлектрическую фазу, в которой наблюдаются статические антипараллельные сдвиги ионов.

Идея использования структурной информации о низкотемпературной фазе для выводов о динамике фазы более высокой симметрии развита в ⁴⁰. При этом сделан вывод, что в фазовом переходе в антисегнетоэлектрическое состояние в таких антисегнетоэлектриках, как PbZrO₃ и NaNbO₃, участвует одновременно несколько мод колебаний. В ⁴¹ высказывается мнение, что в параэлектрической фазе антисегнетоэлектриков должна наблюдаться низкочастотная «сегнетоактивная» мода с $\mathbf{q} \rightarrow 0$, которая и определяет выполнение закона Кюри — Вейсса для є. Однако при понижении температуры решетка становится нестабильной по отношению к антисегнетоэлектрической моде с \mathbf{q} , лежащим на границе зоны Бриллюэна, раньше, чем обратится в нуль частота «сегнетоактивной» моды.

Рассмотрим теперь имеющиеся экспериментальные результаты исследования оптических спектров и неупругого рассеяния нейтронов, в которых получены данные о низкочастотных «сегнетоактивных» колебаниях решетки, не касаясь исследований других областей спектров. С помощью исследования инфракрасных спектров методом отражения удалось обнаружить сегнетоактивную моду и исследовать ее температурную зависимость в ряде сегнетоэлектриков $^{42-46}$. Впервые эта мода была обнаружена в монокристалле титаната стронция 42 . При комнатной температуре она лежит в области 100 с m^{-1} , а при 93° К — в области 50 с m^{-1} . При этом выполняется соотношение $\omega_T^2 = A$ ($T - T_c$). В параэлектрической фазе титаната бария также обнаружена такая мода, частота которой удовлетворяет этому соотношению. При этом отмечается большая сила осциллятора и высокая степень ангармоничности. На рис. 1



Рис. 1. Зависимость действительной (є') и мнимой (є'') частей диэлектрической проницаемости монокристалла ВаТіО₃ от частоты для различных температур (по ⁴⁶).

показана зависимость є' и є" от частоты монокристалла BaTiO₃ для различных температур согласно ⁴⁶. Оценка частоты сегнетоактивной моды зависит от принятой в расчете модели, и результаты ⁴³ и ⁴⁶ отличаются примерно в три раза.

Недавно была измерена температурная зависимость частоты сегнетоактивной моды в танталате калия ⁴⁷. Частота этой моды меняется от 106 см⁻¹ при 463° К до 26 см⁻¹ при 12° К, и наблюдается хорошее количественное согласие между температурной зависимостью квадрата частоты и $1/\varepsilon$.

Сегнетоактивное колебание определяет более 90% всей поляризации исследованных кристаллов со структурой перовскита, причем основной вклад (65—80% для BaTiO₃⁴⁵) вносит электронная поляризация. Таким образом, сегнетоактивное колебание имеет сложный электронно-ионный характер, что согласуется с развиваемыми в последнее время представлениями о зависимости электронной зонной структуры кристаллов от смещений ионов ³⁸.

В соответствии с представлениями об общности природы спонтанной поляризации в сегнето- и антисегнетоэлектриках в антисегнетоэлектрике цирконате свинца также обнаружено низкочастотное колебание, определяющее около 90% всей поляризации ⁴⁸. Из попыток обнаружения сегнетоактивной моды в сегнетоэлектриках других групп с помощью исследования инфракрасных спектров можно отметить работу ⁴⁹, где при исследовании отражения в $\rm KH_2PO_4$ обнаружена размытая полоса в области $10-100~cm^{-1}$, и работу ⁵⁰ по исследованию поглощения в порошкообразном $\rm KH_2PO_4$, в которой обнаружена полоса поглощения с центром в области $50~cm^{-1}$. В обеих работах ^{49, 50} показано, что при приближении к температуре Кюри полоса смещается в сторону низких частот.

Исследования комбинационного рассеяния в сегнетоэлектриках очень сложны из-за близости линий «сегнетоактивных» колебаний к возбуждаю-

щей линии и их размытия, что согласуется с теоретическими предсказаниями Гинзбурга^{4, 5, 51}. Очень сложно также изготовление достаточно прозрачных образцов. Поэтому результаты различных авторов сильно отличаются друг от друга, и мы не будем на них подробно останавливаться. В 52 при исслеловании монокристалла ВаТіО₃ была обнаружена сильная температурная зависимость одного из колебаний, частота которого изменялась от 230 см-1 в точке Кюри до 261 см⁻¹ при 5° К. Сделан вывод, что это



Рис. 2. Температурная зависимость частоты продольной оптической моды в кристалле титаната бария (по ⁵²).

колебание является продольной оптической модой, которая связана с низкочастотной поперечной модой модифицированным соотношением Лиддена — Сакса — Теллера²⁷. Оценка на основании этого соотношения дает значение частоты поперечной сегнетоактивной моды в точке Кюри 16 см⁻¹. На рис. 2 показана температурная зависимость рассматриваемой продольной моды по⁵².

При исследовании спектров комбинационного рассеяния KH_2PO_4 и $NH_4H_2PO_4$ ⁵³ обнаружена линия в области 34 см⁻¹, которая смещалась к возбуждающей линии при приближении к температуре Кюри, что согласуется с данными по инфракрасным спектрам ^{49, 50}. В ⁵⁴ при переходе через точку Кюри KH_2PO_4 обнаружено температурное смещение полос, лежащих в области 155 и 188 см⁻¹, сужение некоторых линий и появление повых групп линий в сегнетоэлектрической фазе. Однако спектр KH_2PO_4 не может считаться окончательно расшифрованным.

В работах ^{55–57} при исследовании комбинационного спектра NaNO₂ обнаружено понижение частоты в области температуры Кюри для линии 153 см⁻¹, которая соответствует ориентационному колебанию аниона NO₂ вокруг оси а. В ⁵⁷ предполагается, что это колебание является сегнетоактивным. Однако уменьшение частоты этого колебания недостаточно для объяснения больших є вблизи температуры Кюри. Ввиду того, что переориентация вокруг оси а приводит к смещениям центров тяжести анионов относительно катионов Na¹⁺ вдоль оси b, в NaNO₂, согласно ⁵⁷, следует ожидать понижения частоты соответствующего трансляционного колебания, которое будет давать вклад в є. Весьма интересные результаты по исследованию динамики решетки сегнетоэлектриков получены с помощью неупругого рассеяния медленных нейтронов. При этом наибольший интерес представляют исследования монокристаллов, в которых удается получить дисперсионные кривые $\omega = \omega$ (q), где ω — частоты нормальных мод, а q — волновой вектор. При исследовании поликристаллических образцов вклад в спектр от низкочастотной оптической ветви распределяется по широкому интервалу частот и его выделение представляет серьезную трудность. Поэтому неупругое рассеяние нейтронов на поликристаллическом BaTiO₃ ⁵⁸, ⁵⁹,



Рис. 3. Температурная зависимость квадрата частоты сегнетоактивной моды (сплошная линия) и 1/є (пунктирная линия) в SrTiO₃ (по ⁶⁰; є взята из работ ⁶¹, ⁶²).

PbTiO₃ и SrTiO₃⁵⁹ не обнаружило существенных аномалий при переходе через точку Кюри.

В 60 с помощью неупругого когерентного рассеяния нейтронов изучены монокристаллы титаната стронция и получены дисперсионные кривые ω (q) для различных нормальных колебаний. Обнаружен максимум неупругого рассеяния, связанный с сегнетоактивной модой с $q \rightarrow 0$, частота которой понижалась при приближении к температуре Кюри. На рис. 3 показана температурная зависимость квадрата частоты этой моды и 1/є (є взята из работ ^{61, 62}), полтверждающая предсказание динамической теории ⁷. В ⁶⁰ получено интересное объяснение природы фазового перехода в SrTiO₃ при 110° К, который по 60-

является результатом случайного вырождения «сегнетоактивной» ветви поперечных оптических колебаний и продольной акустической ветви.

Недавно мягкая оптическая мода с помощью неупругого рассеяния нейтронов была обнаружена в параэлектрической фазе монокристаллов КТаО₃⁶³ и ВаТіО₃⁶⁴. По мнению авторов, в ВаТіО₃ сегнетоактивная поперечная оптическая мода имеет меньшую частоту, чем поперечная акустическая мода, кроме области очень малых **q**. Энергия мягкой моды уменьшается при понижении температуры от 1,4 мэв при 430° С до 0,8 мэв при 230° С, причем выполняется соотношение

$$\hbar^2 \omega_{TO}^2 = A \cdot 10^4 \quad (\varepsilon \approx k \left(T - T_0\right)).$$

Величина A в BaTiO₃ ~ 0,11 (мэв)², в SrTiO₃ ~ 3,7 (мэв)² 4². ⁶⁰, в KTaO₃ ~ 2,8 (мэв)² 4⁷. ⁶³.

Следует отметить, что в настоящее время не совсем ясно, в какой степени к сегнетоэлектрикам с фазовым переходом порядок — беспорядок, и особенно к тем из них, в которых водородные связи играют активную роль, применимы представления существующей динамической теории. Учитывая, что в большинстве таких кристаллов переходы связаны не только с упорядочением готовых дипольных моментов, но и со сдвигами ионов, приводящими к перестройке решетки, можно предполагать, что основные представления динамической теории остаются в силе.

V. РАДНОСПЕКТРОСКОНИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ С ПОМОЩЬЮ ЭФФЕКТА МЁССБАУЭРА

1. Электронный парамагнитный резонанс

В ряде сегнетоэлектриков производилось исследование ЭПР на примесях некоторых парамагнитных ионов, входящих в кристаллическую решетку (содержание примеси обычно составляет доли процента). Кроме того, делались попытки с помощью ЭПР исследовать дефекты кристаллической решетки, возникающие, например, при восстановлении ряда кислородсодержащих сегнетоэлектриков.

В качестве парамагнитной примеси чаще всего используют ионы с наполовину заполненной *d*- или *f*-оболочкой, находящиеся в *S*-состоянии. Обычно это ионы Fe³⁺ или Mn²⁺, основное состояние которых ${}^6S_{5/2}$, или ионы Gd³⁺ или Eu²⁺ в состоянии ${}^8S_{7/2}$. Наиболее подробно ЭПР исследовался в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Поэтому проиллюстрируем возможности метода ЭПР на примере титаната бария.

Впервые спектр ЭПР в кристаллах титаната бария наблюдали Хорнинг и др. ⁶⁵, причем оказалось, что спектр вызван примесными ионами Fe^{3+} в основном состоянии ${}^{6}S_{5/2}$, замещающими ионы Ti^{4+} . ЭПР в тетрагональной и кубической фазе на Fe^{3+} исследовался в ${}^{65-68}$. В тетрагональной фазе гамильтониан для Fe^{3+} имеет вид 65

$$\mathscr{H} = g\beta HS + DS_z^2 + aS_z^4 + b(S_x^4 + S_y^4),$$

где первый член описывает зеемановское расщепление основного состояния в магнитном поле H с изотропным фактором расщепления g, $\beta = = eh/4\pi mc$, e и m — заряд и масса электрона, c — скорость света, h постоянная Планка, S — оператор электронного спина иона. Второй член обусловлен тетрагональной составляющей кристаллического поля. В кубической фазе a = b, D = 0. Кристаллическое поле в положениях, занимаемых ионами Fe³⁺, обладает аксиальной симметрией, и ось z аксиального поля совпадает с тетрагональной осью c кристалла. Таким образом, симметрия ближайшего окружения ионов Fe³⁺, а следовательно, как это можно предположить, и ионов Ti⁴⁺ совпадает с тетрагональной симметрией решетки.

В^{69, 70} исследовался спектр ЭПР в кристаллах титаната бария, допированных Gd³⁺. Спиновый гамильтониан для тетрагональной фазы, согласно⁶⁹, имеет вид

$$\mathscr{H} = g\beta HS + b_{2,0}O_{2,0} + b_{4,0}O_{4,0} + b_{4,4}(O_{4,4} + O_{4,-4}) + b_{6,0}O_{6,0} + b_{6,0}O_{6,0}O_{6,0} + b_{6,0}O_{6,0}O_{6,0} + b_{6,0}O_{6,0}$$

 $+ b_{6,4} (O_{6,4} + O_{6,-4}).$

В кубической фазе $b_{2,0} = 0$, $b_{4,4} = [70^{1/2}/14] b_{4,0}$, $b_{6,4} = -[14^{1/2}/2] b_{6,0}$. Первый член гамильтониана представляет собой зеемановскую энергию с изотропным фактором расщепления *g*. Другие члены описывают взаимодействие спина S с кристаллическим полем. $O_{lm}(S)$ — зависящие от спина операторы, преобразующиеся при вращении как сферические гармоники.

Ионы Gd³⁺ замещают в решетке главным образом ионы Ba²⁺; поэтому естественно, что в тетрагональной фазе кристаллическое поле, действующее на Gd³⁺, обладает аксиальной симметрией и аксиальная ось совиадает с тетрагональной осью *с*. Необходимо, однако, отметить, что, кроме семи линий для Gd³⁺, находящегося в положениях Ba²⁺, наблюдается также кубический спектр, который в ⁷⁰ приписывается Gd³⁺ в положениях Ti⁴⁺, так как большие ионы Gd³⁺, входя в октаэдр, должны раздвигать ионы кислорода, и поэтому аксиальная составляющая поля должна исчезнуть.

Исследования ЭПР на ионах Mn²⁺ производились в ⁷¹⁻⁷³. В тетрагональной фазе кристаллическое поле, действующее на Mn²⁺, обладает аксиальной симметрией. Предполагается ⁷³, что ионы Mn²⁺ замещают скорее Ba²⁺, чем Ti⁴⁺, однако вряд ли это может считаться окончательно доказанным.

Многие работы содержат исследование температурной зависимости спектра ЭПР (см., например, ^{67-69, 74}). Для примера на рис. 4 показана



Рис. 4. Температурная зависимость резонансных магнитных полей при наблюдении ЭПР в тетрагональной фазе титаната бария, допированного Gd³⁺ (по ⁶⁹).

температурная зависимость резонансных магнитных полей в тетрагональной фазе BaTiO₃, допированного Gd^{3+ 69}. Наибольшая температурная зависимость обнаружена для D и b_{20} .

Большой интерес представляют попытки связать аксиальный и кубический параметры спинового гамильтониана с коэффициентами потенциала кристаллического поля V_{крист}, который, как известно, можно представить в виде разложения по сферическим гармоникам

$$V_{\text{Kpuct}} = A_2^0 r^2 Y_2^0 + A_4^0 r^4 \left[Y_4^0 + (5/14)^{1/2} \left[Y_4^4 + Y_4^{-4} \right] + \dots \right]$$

Первый член описывает аксиальное поле и обозначается V_{akc} , а второй — кубическое поле и обозначается V_{ky6} .

Проблема определения величины расщепления основного S-состояния под влиянием кристаллического поля достаточно сложна и до настоящего времени окончательно не решена. Чистое S-состояние не должно расщепляться ни кристаллическим полем, ни спин-орбитальным взаимодействием, и наблюдаемое на опыте расщепление свидетельствует о необходимости учета примеси различных возбужденных состояний. Проблема расщепления ${}^{6}S_{5/2}$ -состояния рассматривалась в ${}^{75-79}$. Различные схемы возмущения основного состояния Gd³⁺ обсуждались, например, в ⁸⁰. Вклады различных механизмов аксиального расщепления оказываются пропорциональными либо первой, либо второй степени аксиального потенциала кристаллического поля. Согласно ⁷⁷

$$D = \alpha V_{acc} + \beta V_{acc}^2$$
.

Расчет, исходящий из модели точечных зарядов и диполей (см., например, ⁶⁹), показывает, что для решетки титаната бария изменение аксиального потенциала в положении Ba^{2+} или Ti^{4+} при переходе в тетрагональную фазу зависит от $\delta a/a$, где a — постоянная решетки, а также от членов типа ($\delta z_i/a$)², где δz_i — смещения ионов из положений в кубической фазе. При этом величина $\delta a/a$ пропорциональна квадрату спонтанной поляризации, так как деформация решетки $\delta a/a$ в титанате бария

по своей природе является результатом электрострикции (в параэлектрической фазе титаната бария пьезоэффект отсутствует). Члены $(\delta z_i/a)^2$ также пропорциональны P_s^2 .

На опыте для титаната бария получена линейная зависимость между аксиальным параметром гамильтониана и квадратом спонтанной поляризации, а также $\delta a/a$ (рис. 5), что свидетельствует о малой величине вклада квадратичного члена аксиального потенциала в аксиальный параметр гамильтониана.

В⁷⁸ с помощью эффекта Мёссбауэра на Fe⁵⁷ измерено квадрупольное расщепление в ряде соединений и произведено сопоставление градиента поля, пропорционального параметру кристаллического поля A_2^0 , и величины



Рис. 5. Зависимость аксиального параметра спинового гамильтониана в тетрагональном титанате бария, допированном Fe^{3+} и Gd^{3+} , и тетрагонального искажения решетки $\delta a/a$ от квадрата спонтанной поляризации P_s^2 (по ⁶⁹).

аксиального параметра D, известного из исследований ЭПР. Другими словами, экспериментально измерено соотношение между D и $V_{aкc}$. Однако большой разброс точек вряд ли позволяет делать какие-либо выводы о применимости существующих теорий.

В ⁸¹ сделана попытка связать температурную зависимость расщепления кристаллического поля в SrTiO₃ с наличием «мягкой» сегнетоактивной моды, которая дает вклад в температурную зависимость члена $b_{4,0}$. Однако при исследовании ЭПР на Gd³⁺ в KTaO₃⁸² было найдено очень малое температурное изменение $b_{4,0}$, хотя с точки зрения динамики кристаллической решетки SrTiO₃ и KTaO₃ близки друг другу. Поэтому вопрос о влиянии сегнетоактивной моды на температурную зависимость $b_{4,0}$ остается открытым.

Вторым интересным направлением исследований сегнетоэлектриков с помощью ЭПР является исследование дефектов кристаллической решетки. Сделан ряд поныток исследовать с помощью ЭПР дефекты кристаллической решетки титаната бария.

В некоторых работах обнаружены сигналы ЭПР в восстановленном титанате бария при содержании некоторых примесей, приписанные *F*-центрам (вакансиям кристаллической решетки, захватившим один электрон) (см., например, ⁸²⁻⁸⁵). Однако в работах ^{86, 87} не обнаружено сигналов, соответствующих однозарядным вакансиям. Поэтому вопрос о существовании в титанате бария таких вакансий остается нерешенным (см. также ⁸⁸). Исследования ЭПР в сегнетоэлектриках с более низкой симметрией развиты меньше, чем в случае перовскитов. Это, по-видимому, объясняется сложностью расшифровки. Развитию исследований перовскитов способствовала также возможность наблюдения ярко выраженной температурной зависимости расщепления при снятии вырождения в результате фазового перехода из кубической фазы в фазу с более низкой симметрией, что давало возможность определять малые отклонения от кубической симметрии. В случае же фазового перехода между фазами с более низкой симметрией расщепление изменяется гораздо меньше.

В ряде сегнетоэлектриков с более низкой симметрией с помощью ЭПР проводились исследования свободных радикалов, возникающих в результате облучения, которые позволили определить число неэквивалентных положений свободных радикалов в элементарной ячейке, изменение этого числа при переходе через точку Кюри, вид и динамику образования свободных радикалов и т. д.

образования свободных радикалов и т. д. Исследования ЭПР в облученной сегнетовой соли проводились, например, в ^{89, 90}. Исследования ЭПР на примесном ионе Cu²⁺ в триглицинсульфате и сегнетовой соли ^{91, 92} позволили получить некоторые сведения о причинах «закрепления» спонтанной поляризации в этих сегнетоэлектриках при введении Cu²⁺, которое проявляется в появлении двойных петель гистерезиса, увеличении коэрцитивной силы и т. д. ⁹³.

В заключение следует отметить, что исследования ЭПР в сегнетоэлектриках дают ценную информацию о симметрии решетки в месте нахождения парамагнитной примеси и изменениях симметрии, помогают определить характер замещения примеси, ее место в решетке и т. д., но в настоящее время эти исследования почти не отражают специфики возникновения спонтанной поляризации.

2. Ядерный магнитный резонанс

Наибольшие успехи при исследовании ЯМР в сегнетоэлектриках достигнуты в результате изучения сегнетоэлектриков с водородными связями, претерпевающими фазовый переход типа порядок — беспорядок, которым посвящено большинство работ по ЯМР. Проведены исследования и на других ядрах. Исследования ЯМР позволили в ряде случаев уточнить кристаллическую структуру и характер химической связи, определить положения резонирующих ядер, исследовать характер сегнетоэлектрического фазового перехода и т. д.

В ⁹⁴ исследовался химический сдвиг на ядрах Pb²⁰⁷ в ряде сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков со структурой перовскита. Величина наблюдавшегося химического сдвига (~1,2%) свидетельствует о значительном ковалентном характере химической связи ионов свинца в этих соединениях. В точке Кюри цирконата свинца и одного из его твердых растворов не было обнаружено изменения химического сдвига. Это показывает, что сегнето- или антисегнетоэлектрический фазовый переход не связан с большим изменением ковалентности связей ионов свинца.

Впервые изменение второго момента резонансной линии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе было обнаружено Лёше ⁹⁵ в верхней точке Кюри сегнетовой соли при исследовании протонного резонанса. В ⁹⁶ было показано, что в нижней точке Кюри в сегнетовой соли не наблюдалось заметного изменения второго момента, что свидетельствует о различном характере фазовых переходов в сегнетовой соли. Кроме того, в ⁹⁶ было сообщено об изменении второго момента при T_C в желтой кровяной соли и показано, что ее сегнетоэлектрические свойства тесно связаны с упорядочением дипольных молекул кристаллизационной воды ⁹⁷⁻⁹⁹. Исследования ЯМР в дикальцийстронцийпропионате ¹⁰⁰ позволили сделать заключение о том, что возникновение спонтанной поляризации в этом соединении связано с нарушением плоского строения иона пропионовой кислоты (СН₃CH₂COO), что в какой-то мере аналогично механизму возникновения спонтанной поляризации в триглицинсульфате. Весьма интересные результаты получены при исследовании ЯМР на протонах и ядрах фтора в сегнетоэлектриках группы триглицинсульфата (ТГС) ¹⁰¹⁻¹⁰⁴. Оказалось, что в точке Кюри происходит небольшое изменение пирины линий, несмотря на значительное замедление движения

резонирующих ядер при этих температурах (см. ниже), что объясняется тем, что характеристические частоты внутреннего движения при исследованных температурах больше, чем частоты ларморовской прецессии ядер. Обнарунебольшие изменения женные ширины линии в ТГС объясняются таким образом, не «замораживанием» внутреннего движения, а статической реориентацией глициновых групп. Поэтому особый интерес представляют исследования ЯМР на дейтонах, обладающих квадруцольными моментами. Ис-следования ЯМР и квадрупольного расщепления линий ЯМР в дейтерированном триглицинсульфате ^{105, 106} позволили уточнить роль каждой из трех глициновых групп вхолящих в молекулу три-



Рпс. 6. Температурная зависимость времени перескока дейтонов вдоль связей О—D— — О в KD₂PO₄ (по ¹⁰⁵).

глицинсульфата, при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В ¹⁰⁶ показано, что в параэлектрической фазе дейтоны групп GII и GIII перескакивают взад и вперед вдоль связи с частотой, большей, чем частота квадрупольного расщепления, а ниже температуры Кюри они «замерзают» у групп GIII. Далее показано, что глициновая группа GI в параэлектрической фазе не распределена статистически выше и ниже зеркальной плоскости при b = 1/4 и b = 3/4, как это предполагалось в ¹⁰⁷, а лежит в этой плоскости. Большие, но постепенные изменения тензора градиента поля в GI при охлаждении ниже температуры Кюри свидетельствуют о постепенном смещении группы GI из зеркальной плоскости в свое низкотемпературное положение, найденное в ¹⁰⁷. Таким образом, данные ЯМР показывают, что сегнетоэлектрический переход в триглицинсульфате следует рассматривать как комбинацию перехода порядок беспорядок протонов ОІІІ — Н — ОН и глициновых групп GII и GIII и перехода типа смещения для групп GI.

Исследование ЯМР в дейтерированном дигидрофосфате калия ¹⁰⁵ показало, что при переходе через точку Кюри не наблюдается существенных сдвигов средней точки резонансной линии, т. е. тензор градиента электрического поля существенно не меняется. В параэлектрической фазе дейтоны быстро перескакивают вдоль короткой связи О — D — O из одного положения равновесия в другое. При переходе в сегнетоэлектрическое состояние время перескока увеличивается на 8 порядков (рис. 6), т. е. наблюдается большое увеличение энергии активации для перескоков дейтонов. Это в свою очередь определяет процессы «замораживания» дипольных групп при переходе в сегнетоэлектрическое состояние. Аналогичные результаты получены недавно при исследовании дейтеронного резонанса в антисегнетоэлектрике ND₄D₂PO₄ ¹⁰⁸. Добавочное расщепление линии ЯМР интерпретируется как результат упорядочения дейтонов в связях между фосфатными ионами.

Исследования ЯМР в сульфате аммония (NH₄)₂SO₄ и дейтерированном сульфате аммония ¹⁰⁹ позволили предложить механизм сегнетоэлектрического перехода, связанный с упорядочением групп NH⁺₄, имеющих два неэквивалентных положения по отношению к одной из кристаллографических плоскостей — плоскости *a*,*b*.

Среди работ по исследованию ЯМР на различных ядрах значительное число работ посвящено сегнетоэлектрикам, содержащим ионы натрия и лития. В ¹¹⁰ исследовался ЯМР в сегнетовой соли на ядрах Na²³. Работа ¹¹¹ посвящена исследованию квадрупольного расщепления ЯМР на ядрах Li⁷ в нескольких сегнетоэлектриках, содержащих ионы лития (литий-аммониевом и литий-галлиевом тартратах, ниобате и танталате лития). Ниобат лития исследовался также в ^{112–114}. Показано, что параметр асимметрии для Li⁷ равен нулю, определена константа квадрупольной связи, равная, согласно ¹¹⁴, 53 кгц; в ¹¹³ определен второй момент резонансной кривой. В ^{113, 114} обсуждается механизм спин-решеточной релаксации. В ¹¹⁴ высказывается мнение о преимущественно квадрупольном механизме релаксации в исследованных кристаллах. Из сопоставления результатов экспериментального и теоретического определения градиента электрического поля по точечной ионной модели можно сделать вывод о значительной ковалентности химических связей в этом соединении.

При комнатной температуре ЯМР в нитрите натрия на ядрах Na²³ исследовался в ¹¹⁵. Температурная зависимость квадрунольного расщепления исследовалась в ¹¹⁶⁻¹¹⁸. Обнаружены аномалии в сегнетоэлектрической точке Кюри в области 163° С, а также при 178° С. В ¹¹⁸, крометого, показано, что в интервале существования антисегнетоэлектрической фазы (~1° С выше сегнетоэлектрической области) наблюдаются два различных градиента электрического поля. В ¹¹⁹ подробно изучена ориентационная и температурная зависимости второго момента центральной компоненты спектра. При ориентации магнитного поля параллельно оси *а* в районе 165—180° С обнаружено плато в температурной зависимости, которое, возможно, связано с наличием некоторого упорядочения в структуре.

В ¹²⁰ исследовался ЯМР на ядрах Nb⁹³ в ниобате калия, но так как основные результаты этой работы получены при изучении квадрупольного расщепления линий ЯМР и при исследовании квадрупольного резонанса, эта работа рассматривается ниже.

3. Ядерный квадрупольный резонанс

Исследование ЯКР дает возможность определить тензор градиента электрического поля (величину и ориентацию его составляющих и параметр асимметрии), что позволяет независимым методом получить сведения о симметрии кристаллической структуры, наличии неэквивалентных положений атомов, их взаимном расположении, виде химической связи и т. д. Анализ времен релаксации ЯКР позволяет судить о характере внутреннего движения в телах. Благодаря тому, что частоты ЯКР определяются градиентом электрического иоля, этот метод особенно чувствителен ко всякого рода изменениям кристаллических полей и поэтому позволяет получить ценную информацию об условиях возникновения сегнетоэлектрического состояния и характере сегнетоэлектрических фазовых переходов. Исследованию ЯКР в сегнетоэлектриках посвящено очень мало работ, что связано главным образом с трудностью выращивания больших кристаллов хорошего качества, обеспечивающего возможность получения сигналов ЯКР.

В ¹²⁰ исследовалось квадрупольное расщепление ЯМР, а также ЯКР в KNbO₃ на ядрах Nb⁹³. Температурная зависимость спектра ЯКР KNbO₃ подробно исследовалась в ¹²¹. Оценка различных возможных вкладов



Рис. 7. Температурная зависимость частот ЯКР f_1, f_2 и $f_3,$ диэлектрической проницаемости и квадрата спонтанной поляризации P_s^2 (мкк²/см⁴) в сульфойодиде сурьмы ¹²³. $i_1 -$ частота персхода Sb¹²¹ (3/2 \leftrightarrow 1/2); $f_2 -$ частота перехода Sb¹²³ (3/2 \leftrightarrow 1/2); $f_3 -$ частота перехода Sb¹²³ (5/2 \leftrightarrow 3/2).

в температурную зависимость частот для $\rm KNbO_3$ в ¹²¹ показала, что температурной зависимостью за счет статистического усреднения градиента можно пренебречь и наблюдаемая температурная зависимость связана главным образом с изменением статического градиента благодаря тепловому расширению.

Сопоставление вычисленной величины градиента электрического поля для различных температур в тетрагональной фазе и при использовании точечной ионной модели решетки и экспериментальной величины показало, что температурная зависимость частот ЯКР хорошо объясняется при учете температурной зависимости параметров решетки и сдвигов ионов. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных данных свидетельствует о применимости ионной модели для KNbO₃.

Недавно с помощью метода спинового эха ¹²² обнаружены сигналы ЯКР и исследованы их температурные зависимости в кристаллах сульфойодида и сульфобромида сурьмы ^{123, 124} (рис. 7). Градиент электрического поля в области температуры Кюри сульфойодида сурьмы изменяется, как P_s^2 , что аналогично результатам, полученным для титаната бария

E·10-3 $f_T^{\prime}/f_{T_C}^{\prime}$ 8 2,0 6 1,5 1,0 4 2 0,5 0 ſ 373 T_{C} 423 323 T, °K

Рис. 8. Температурная зависимость вероятности эффекта Мёссбауэра (кривая (1) и диэлектрической проти (кривая 2) Sn_{0,01})O₃ (по ¹²⁸) ницаемости (кривая Ba(Ti_{0,99}

бауэра действительно проходит жанием BaSnO₃ минимум эффекта Мёссбауэра лежит при более низкой температуре, чем максимум диэлектрической проницаемости. Это было объяснено тем, что при этих концентрапиях твердого раствора фазовый переход размывается и температуры Кюри микрообластей, обогащенных Sn, ниже, чем средняя температура Кюри твердого раствора.

Минимум вероятности эффекта Мёссбауэра в точке Кюри был обнаружен также на ядрах Fe⁵⁷ в BaTiO₃¹²⁵ и в Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃¹³⁰. Таким образом, исследования эффекта Мёссбауэра также подтверждают правильность представлений ди-

методами ЭПР 69 и Мёссбауэра 125. Кроме аномалий в температурной зависимости частот в точке Кюри, обнаружены аномалии в области

при 160° К, $\bar{2}40 - 230^{\circ} \text{ K}$ а также которые, по-видимому, соответствуют фазовым переходам.

> 4. Исследования сегнетоэлектриков методом Мёссбауэра

Исследование спектров резонансного поглощения у-лучей в эффекте Mëcсбауэра может дать интересную информацию о динамике кристаллической решетки, градиентах электрических полей, характере химической связи и т. д.

Как было теоретически предсказано 126, вероятность эффекта Мёссбауэра в сегнетоэлектрической точке Кюри должна уменьшаться благодаря возможности возбуждения фононов с малой энергией, соответствующих мягкой «сегнетоактивной» моде колебаний. И это было подтверждено в действительно эксперименте.

В 127-129 была исследована температурная зависимость эффекта Мёссбауэра в твердых растворах Ва(Ti_{1-x}Sn_x)O₃, обогащенных изотопом Sn¹¹⁹. Было показано, что вероятность эффекта Мёссчерез минимум в точке Кюри (рис. 8). Оказалось также, что в твердых растворах с достаточно большим содер-



Рис. 9. Температурные зависимости квадрупольного расщепления ΔE (экспериментальные точки) и квадрата спонтанной поляризации в ВаТіО₃ (по ¹²⁵).

намической теории сегнетоэлектричества. Следует, однако, отметить, что минимум эффекта Мёссбауэра на Sn¹¹⁹ в точке Кюри в некоторых рабо-тах не был обнаружен (см., например, ¹³¹). В сегнетоэлектрической фазе резонансная линия расщепляется на две компоненты за счет квадрупольного взаимодействия. Квадрупольное расщепление как в BaTiO₃ и твердых растворах, так и в Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O₃ оказалось одного и того же порядка ^{125, 127–130}.

На рис. 9 показаны температурные зависимости квадрупольного расщепления ΔE и квадрата спонтанной поляризации в BaTiO₃. Хорошее совпадение этих зависимостей показывает, что в тетрагональной фазе BaTiO₃ градиент электрического поля (которому прямо пропорционально квадрупольное расщепление) пропорционален квадрату спонтанной поляризации, что хорошо согласуется с результатами других исследований сегнетоэлектриков типа смещения. Кроме того, в ¹²⁵ обнаружен скачок изомерного сдвига в точке Кюри, который приписывается изменению сгепени ковалентности химической связи при возникновении спонтанной поляризации.

При исследовании эффекта Мёссбауэра на кристаллах ВаТіО₃, обработанных различными способами ^{125, 132}, было обнаружено изменение окружения примеси Fe⁵⁷ в зависимости от тепловой обработки кристаллов. В ряде случаев примесь Fe⁵⁷ образовывала комплексы с компенсирующими кислородными вакансиями, причем в некоторых условиях возникала вакансия аксиального типа. При термической закалке от высокой температуры удавалось получить более совершенное локальное окружение Fe⁵⁷, что позволило измерить квадрупольное расщепление, связанное с возникновением спонтанной поляризации.

V1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В ОБЛАСТИ СВЕРХВЫСОКИХ ЧАСТОТ

Исследованию диэлектрических свойств сегнетоэлектриков посвящено очень большое число работ, значительная часть которых систематизирована, например, в ⁹⁻¹³. Поэтому мы остановимся в основном на исследованиях ряда сегнетоэлектриков в области сверхвысоких частот, которым в последнее время уделяется много внимания. Рассмотрим наиболее характерные особенности частотной зависимости диэлектрической проницаемости и потерь в сегнетоэлектриках с фазовым переходом типа смещения и фазовым переходом типа порядок — беспорядок.

Наиболее подробно исследована дисперсия є в титанате бария (фазовый переход типа смещения).

В параэлектрической фазе как в монокристаллическом, так и поликристаллическом титанате бария диэлектрическая проницаемость не зависит от частоты вплоть до частот собственных колебаний кристаллической решетки ¹³³⁻¹³⁹, самая низкая из которых лежит в миллиметровом диапазоне (см. гл. IV). По последним данным ¹³⁶ дисперсия є начинает проявляться при частотах выше ~5.10¹⁰ гц.

В сегнетоэлектрической фазе у однодоменных кристаллов титаната бария появляется дисперсия благодаря «зажатию» пьезоэлектрических колебаний, частоты которых для кристаллов обычных размеров лежат в области до 10⁷ гц. За счет пьезоэлектрического зажатия є понижается примерно в два раза. При дальнейшем повышении частоты диэлектрическая проницаемость однодоменных кристаллов не меняется, как и в параэлектрической области, вплоть до собственных частот колебаний решетки. Например, в направлении, перпендикулярном спонтанной поляризации, сохраняется величина $\varepsilon_a \sim 2000^{133, 46}$.

В многодоменных кристаллах и в керамике наблюдается низкочастотная дисперсия (до частот $\sim 10^5 \ eq$), объясняемая релаксацией ориентационной доменной поляризации, которая в слабых полях дает снижение

8 УФН, т. 97, вып. 4

е ~ 10—20% ¹⁴⁰⁻¹⁴¹. В сильных полях такая дисперсия наблюдалась в ^{142, 143}. В области 10⁸—10¹⁰ гу наблюдается значительная дисперсия диэлектрической проницаемости, называемая СВЧ дисперсией сегнето-электриков (см., например, ^{136, 144-146} и рис. 10.) Эта дисперсия связана с доменной структурой, о чем косвенно свидетельствует, например, отсутствие такой дисперсии в антисегнетоэлектриках со структурой перовскита ¹⁴⁷⁻¹⁵⁰. Природа этой дисперсии окончательно неясна. Многие авторы связывают ее с инерционностью движения доменных границ ^{151, 152}. В ¹⁵³ предлагается модель отдельных колеблющихся ступенек на 180°-ных



Рис. 10. Частотная зависимость є (кривая 1) и tg δ (кривая 2) поликристаллического титаната бария при комнатной температуре (по ¹⁴⁵).

доменных границах, ширина которых определяется расстоянием между точками закрепления доменной границы на примесях. Размеры этих ступенек меньше критических размеров зародышей доменов, способных к росту в слабых полях. Рассмотрение колебаний локальных областей доменных границ позволяет преодолеть известную трудность теории движения доменных границ 151, связанную с тем, что движение границы как целого требует слишком большой тепловой энергии активации ¹⁵⁴. Ряд авторов объясняет СВЧ дисперсию сегнетоэлектриков механизмом Девоншира, связанным с зажатием пьезоэлектрических колебаний отдельных доменов ^{155, 156}. Разделить эти два возможных вклада в СВЧ дисперсию в настоящее время пока не удалось. Однако смещение области дисперсии в сторону меньших частот в так называемых сегнетоэлектриках сложного состава (рис. 11), в которых размеры доменов меньше, чем в титанате бария, и, следовательно, частоты пьезорезонанса должны быть выше, свидетельствует, по-видимому, о том, что инерционность движения доменных стенок дает существенный вклад в СВЧ дисперсию 157-159. Как видно из рис. 11, в соединении Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃, обладающем размытым фазовым переходом, максимум є с увеличением частоты измерений смещается в область более высоких температур. Другими словами, в области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается релаксационная поляризация. В дециметровом диапазоне длин волн смещение максимума є прекращается 157. Релаксационный характер поляризации, согласно 160-166, можно связать с движением доменных границ и границ между сегнетоэлектрической и параэлектрической фазами. Прекращение смещения максимума є в ¹⁵⁷ объясняется тем, что в той области температур, в которой



Рис. 11. Температурная зависимость диэлектрической пропицаемости кристалла Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ при различных частотах (по ¹⁵⁸).

этот максимум должен был бы наблюдаться при обычной релаксационной поляризации, уже отсутствует сегнетоэлектрическая фаза. Аналогично

можно объяснить дисперсию є в твердых растворах титаната бария, в которых фазовый переход размывается и наблюдается дисперсия є выше их средней температуры Кюри (см., например.¹⁴⁵).

В сегнетоэлектриках и антисегнетоэлектриках с готовыми дипольными моментами в параэлектрической фазе должна наблюдаться дисперсия диэлектрической проницаемости. Ес частота должна совпадать с частотами релаксации этих дипольных моментов ¹⁶². И действительно, такая дисперсия релаксационного характера была обнаружена в ряде сегнетоэлектриков этого типа. На рис. 12 показана температур-



Рис. 12. Температурная зависимость. отношения є при 3,3 Гец к є при. 1 Мец в питрите натрия (по ¹⁶³).

ная зависимость отношения є при 3,3 Гец к є при 1 Мец в нитрите натрия: по ¹⁶³. Согласно ¹⁶⁴ в области температуры Кюри при высоких частотах наблюдается несимметричный минимум є'. В параэлектрической фазеє нитрита натрия подчиняется формуле Дебая с одним временем релаксации¹⁶⁴. Диэлектрическая дисперсия в этом соединении, по-видимому, связана с релаксацией дипольных групп NO₂⁻, которые при высоких температурах могут вращаться вокруг оси *a* (см. гл. IV). Однако, вообще говоря, возможны и более сложные случаи, когда наблюдается набор времен релаксации, причем распределение времен релаксации меняется с температурой. Согласно ¹⁶⁵ диэлектрическая проницаемость сегнетовой соли в параэлектрической фазе подчиняется известной формуле Коула — Коула ¹⁶⁶

$$\varepsilon_{\omega} = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_r)^{1-h}},$$

где ε_{ω} , ε_{∞} , ε_{0} — диэлектрическая проницаемость при частоте измерения ω , при бесконечной частоте и при частоте, равной нулю, τ_{r} — время релаксации, h — некоторый параметр, $0 \leq h \leq 1$.

При повышении температуры $h \rightarrow 0$ и диэлектрическая проницаемость подчиняется формуле Дебая. Средняя частота релаксации возрастает от $3 \cdot 10^9$ гу при 24° С до $8 \cdot 10^9$ гу при 35° С.

Сегнетоэлектрики группы $\dot{\rm KH}_2{\rm PO}_4$ в параэлектрической фазе обладают пьезоэффектом. Поэтому в них наблюдается дисперсия за счет зажатия пьезоэлектрических колебаний. При этом, как известно, температура Кюри — Вейсса «зажатого» кристалла ниже, чем свободного, а постоянные Кюри — Вейсса одинаковы ¹⁶⁷. В ¹⁶³ обнаружены релаксационные эффекты при частоте 9,2 *Ггц* в дейтерозамещенных кристаллах $\rm KH_2{\rm PO}_4$. В ^{168,169} показано, что температурная зависимость tg δ в сегнетоэлектриках этой группы сходна с соответствующей зависимостью в титанате стронция и хорошо объясняется с точки зрения динамической теории ²⁹. Оказалось, что

$$\operatorname{tg} \delta_c = \frac{\alpha + \beta T + \gamma T^2}{T - T_C} \, .$$

Такая зависимость tg δ не может быть объяснена в рамках теории Мэзона ¹⁶². В настоящее время еще неясно, какой вклад в механизм возникновения спонтанной поляризации в сегнетоэлектриках этой группы дает упорядочение готовых дипольных моментов, тупнельный эффект протонов и сдвиги ионов и в какой степени в этом случае применимы представления динамической теории.

В сегнетоэлектрической фазе в случае перехода типа норядок — беспорядок, кроме дисперсии за счет пьезоэлектрического зажатия, возможна дисперсия за счет релаксационных процессов различной природы. При неполном упорядочении вблизи температуры Кюри возможен, по-видимому, вклад «несвязанных» дипольных моментов. В многодоменных кристаллах возможны релаксационные процессы, связанные с различного рода движением доменных границ. При низких частотах может давать вклад релаксация объемных зарядов. Так, например, в триглицинсульфате при комнатной температуре обнаружены две области дисперсии: при $10^2 - 10^3$ гу и при $10^6 - 10^7$ гу 1^{70-173} . Эти релаксационные процессы не могут быть описаны одним временем релаксации. Природа дисперсии в этих областях частот в настоящее время изучена мало.

Таким образом, при увеличении частоты до 10¹¹ гц в сегнетоэлектриках могут наблюдаться следующие основные механизмы, дающие вклад в дисперсию є: различного рода релаксационные процессы, связанные с наличием дефектов, объемных зарядов и т. д.; пьезоэлектрическое зажатие кристалла или отдельных доменов; резонансные процессы, связанные с движением полярных областей и их границ и доменных границ (или отдельных участков доменных границ). В сегнетоэлектриках типа порядок — беспорядок к этим механизмам добавляется релаксация незакрепленных дипольных групп, частоты которой вблизи температуры Кюри в исследованных сегнетоэлектриках лежат в диапазоне СВЧ.

В области частот $10^{10}-10^{11}$ ги в дисперсию, по-видимому, начинают давать вклад низкочастотные оптические моды колебаний. Это приводит к общему росту уровня диэлектрических потерь в этой области (который накладывается на рост tg δ вследствие CBЧ дисперсии в полидоменных образцах, о которой говорилось выше). С этим согласуется также рост tg δ в этой области частот у антисегнетоэлектриков ^{148, 150}.

VII. ЭЛЕКТРООНТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НЕКОТОРЫЕ ДРУГИЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ

Электрооптический эффект возникает благодаря нелинейной зависимости поляризуемости среды от напряженности электрического поля. Об электрооптическом эффекте в сегнетоэлектриках см., например, ^{174, 175}.

Электрооптический эффект может быть выражен с помощью уравнений, имеющих вид

$$\Delta a_{ij} = r_{ijk}E_k + R_{ijkl}E_kE_l + \dots, \tag{1}$$

где $\Delta a_{ij} = a_{ij}(E) - a_{ij}(0)$ — приращение поляризационных констант вещества $\left(a - \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{n^2}\right)$, где є — диэлектрическая проницаемость, n показатель преломления), E_k , E_l — составляющие вектора напряженности электрического поля, r_{ijk} — коэффициенты линейного электрооптического эффекта (составляющие тензора третьего ранга), R_{ijkl} — коэффициенты квадратичного электрооптического эффекта (составляющие тензора четвертого ранга).

В свою очередь, благодаря наличию упругооптических эффектов, деформация кристалла в электрическом поле (пьезоэффект и электрострикция) будет влиять на поляризационные константы. Поэтому первый член уравнения (1) можно записать следующим образом:

$$r_{ijh}E_h = (r_{ijh}^* + p_{ijlm}d_{klm})E_h, \qquad (2)$$

где r_{ijk}^* — коэффициенты истинного электрооптического эффекта, не связанного с обратным пьезоэффектом, p_{ijlm} — составляющие тензора упругооптических коэффициентов, d_{klm} — пьезоэлектрические коэффициенты. Аналогичные зависимости имеют место для квадратичного электрооптического эффекта.

Уравнения электрооптического эффекта могут быть записаны через компоненты вектора поляризации кристалла вместо напряженности поля. Тогда мы имеем уравнения вида

$$\Delta a_{ij} = m_{ijk} P_k + M_{ijkl} P_k P_l, \tag{3}$$

где m_{ijk} — линейные, а M_{ijkl} — квадратичные электрооптические коэффициенты, P_k — составляющие полной поляризации кристалла.

Такое выражение электрооптического эффекта особенно удобно для сегнетоэлектриков, так как при этом исключается влияние температурной зависимости диэлектрической проницаемости, входящей в P_j . Поэтому коэффициенты M_{ijkl} и m_{ijk} в ряде случаев обнаруживают очень слабую температурную зависимость.

При переходе в сегнетоэлектрическое состояние происходит линеаризация квадратичного электрооптического эффекта, аналогичная линеаризации электрострикции и появлению пьезоэффекта. Действительно, если двойное лучепреломление пропорционально квадрату поляризации, имеем

2

$$\Delta n = k \left(P_{s} + P_{\text{HH}_{2}} \right)^{2} = k P_{s}^{2} + 2k P_{s} P_{\text{HH}_{2}} + k P_{u\text{H}_{2}}^{2}, \tag{4}$$

где P_s — спонтанная поляризация, $P_{\rm инд}$ — индуцированная поляризация.

При условии $P_{\text{инд}} \ll P_s$, что имеет место в сегнетоэлектрической фазе, получаем $\Delta n = A + 2kP_sP_{\text{инд}} = A + BP_{\text{инд}}$, где A и B — некоторые постоянные, т. с. будет наблюдаться линейный электрооптический эффект, величина которого пропорциональна спонтанной поляризации.

Такая линеаризация обусловливает появление линейного эффекта в сегнетоэлектриках со структурой перовскита, у которых в параэлектрической фазе наблюдается только квадратичный эффект. Если в параэлектрической фазе наблюдается линейный эффект, в сегнетоэлектрическом состоянии появятся новые составляющие линейного эффекта.

Новые составляющие тензора линейных коэффициентов r_{ij} *) пропорциональны произведению є (точнее, величины индуцированной поляризации) и спонтанной поляризации (если не учитывать эффекты высших порядков). Новые составляющие тензора m_{ij} , появившиеся в результате линеаризации квадратичного эффекта. будут соответственно пропорциональны P_s (см., например, ^{176–177}). Составляющие m_{ij} , не являющиеся результатом линеаризации, слабо зависят от температуры.

В точке Кюри наблюдается изменение двойного лучепреломления. Недавно была измерена температурная зависимость двулучепреломления ниобата лития ¹⁷⁸⁻¹⁷⁹. При комнатной температуре этот кристалл оптически отрицателен, в области 800—900° С двулучепреломление проходит через нуль и дальше становится положительным, возрастая почти до самой температуры Кюри. В области температуры Кюри наблюдается замедление роста Δn ¹⁷⁹.

'Изменение двулучепреломления в точке Кюри можно рассматривать как спонтанный электрооптический эффект, являющийся результатом возникновения спонтанной поляризации. Поэтому в кристаллах со структурой перовскита имеет место соотношение $\Delta n = \text{const} \cdot P^2$, где P — полная поляризация кристалла. Это соотношение выполняется в некотором интервале температур как при приложении внешних электрических полей, так и в отсутствие внешнего поля ^{180, 181}.

Делались неоднократные попытки теоретически вычислить величину двулучепреломления BaTiO₃ и некоторых других сегнетоэлектриков, спонтанному возникающего благодаря электрооптическому эффекту 182-186. При этом использовалась модель точечных поляризуемых ионов. Результаты этих работ неудовлетворительно согласуются друг с другом и с экспериментальными данными. В последних работах ¹⁸³⁻¹⁸⁶ для титаната бария получена величина Δn , близкая к нулю. Согласно имеющимся экспериментальным данным титанат бария является оптически отрицательным кристаллом 180, 187, 188. Такое расхождение с экспериментальными данными в настоящее время обычно объясняют необходимостью учета анизотропии электронной поляризуемости ионов кислорода, которая должна возникать вследствие насыщения поляризуемости в сильных внутренних полях. Сложная температурная зависимость двулучепреломления титаната свинца, согласно предположению ¹⁸⁴, также объясняется влиянием анизотропии поляризуемости кислорода. Однако необходимо отметить, что расчет для BaTiO₃, проведенный в ¹⁸³, показал, что зависимость Δn от деформации ячейки сама по себе имеет сложный вид. А для титаната свинца полного расчета зависимости от деформации ячейки вообще не проводилось. Возможно, что в сегнетоэлектриках групп КН₂РО₄, сегнетовой соли, триглицинсульфата эффекты насыщения оптической

^{*)} Здесь и в дальнейшем будет использоваться двухиндекспая система записи составляющих тензоров электрооптических коэффициентов.

диэлектрической проницаемости играют меньшую роль из-за меньшей величины показателей преломления и сложной конфигурации внутренних полей, не параллельных результирующей поляризации ⁹.

Рассмотрим тенерь для примера более подробно электрооптические свойства некоторых сегнетоэлектриков. В параэлектрической фазе кристаллов со структурой перовскита (точечная группа симметрии m3m) имеются три различных, не равных нулю квадратичных электрооптических коэффициента R_{11} , R_{12} и R_{44} .

С повышением температуры величина электрооптических коэффициентов R_{ij} в титанате бария уменьшается примерно в соответствии с уменьшением диэлектрической проницаемости ¹⁸⁹. Коэффициенты M_{ij} , папротив, практически не зависят от температуры, и, более того, для многих соединений со структурой перовскита (BaTiO₃, SrTiO₃, KTaO₃, KTa_{0,35}Nb_{0,65}O₃) величины этих коэффициентов близки ^{190,191} (табл. I). Независимость M_{ij} от температуры объясняется просто тем, что она входит в выражение для поляризации, через которую эти коэффициенты определяются (см. уравнение (3)).

Таблица І

Квадратичные электрические коэффициенты некоторых сегнетоэлектриков со структурой перовскита

Кристалл	R _{ij} , 10-8 ед. CGSE	M _{ij} , 10 ⁻¹² ед. CGSE
BaTiO ₃		$M_{11} - M_{12} = 1,44 \ {}^{190} \\ M_{44} = 1,88$
SrTiO ₃		$M_{11} - M_{12} = 1,55 \ ^{190}$
KTaO3		$M_{21} - M_{12} = 1,77 \ ^{190} \\ M_{44} = 1,33$
KTaNb _{0,65} O ₃ (KTN)		$ M_{11} - M_{12} = 1,93 \ ^{190} \\ M_{11} = 1,5, \ M_{12} = 0,43, \ M_{44} = 1,83 $
PbMg _{1/3} Nb _{2/3} O ₃	$ \begin{array}{c} R_{11} - R_{12} = 13.1, \ R_{44} = 23 \\ n_0^3 \left(R_{11} - R_{12} \right) = 218 \ ^{192} \end{array} $	$\begin{array}{c} M_{11} - M_{12} = 0,183 \ ^{192} \\ M_{44} = 0,03 \end{array}$
PbZn _{1/3} Nb _{2/3} O ₃	$n_0^3 (R_{11} - R_{12}) = 290 \ 193$	$n_0^3 (M_{11} - M_{12}) = 1,72$ ¹⁹³

Постоянство коэффициентов M_{ij} для большинства перовскитов позволило³⁹ предпринять попытку оценить величины электрооптического эффекта с помощью расчета изменения электронной зонной структуры при ионных смещениях, связанных с поляризацией (см. гл. IV). Этот расчет дал довольно удовлетворительное согласие с экспериментом. Коэффициенты M_{ij} обнаруживают возрастание при уменьшении длины волны в области, близкой к краю собственного поглощения, что хорошо согласуется с представлениями теории дисперсии.

В ^{192, 184} и независимо в ¹⁹⁵ сообщалось о большом электрооптическом эффекте в сегнетоэлектрике сложного состава PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (см. рис. 13 и табл. I). Аналогичные результаты получены также для другого сегнетоэлектрика сложного состава PbZn_{1/3}Nb_{2/3}O₃ ¹⁹³. Такая большая величина коэффициентов R_{ij} в ¹⁹² связывается с особенностями размытых фазовых переходов, благодаря которым в электрооптический эффект в широком интервале температур дают вклад ориентация доменов и увеличение объема сегнетоэлектрической фазы в электрическом поле.

На рис. 14 показана температурная зависимость линейного коэффициента $r_c \approx r_{33} - r_{31}$ в тетрагональной фазе титаната бария согласно ¹⁹⁶. Из рис. 14 видно, что характер температурной зависимости соответствует



Рис. 13. Температурная зависимость квадратичных электрооптических коэффициентов $R_{11} - R_{12}$ в кристалле PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O₃ (по ¹⁹²). температурной зависимости произведения ε_c и поляризации (см. уравнение (4)).

В последнее время проводились интенсивные исследования электрооптических свойств триглицинсульфата ¹⁹⁷⁻²⁰³. В ^{197, 198}, 201-203 исследовались только электрооптические коэффициенты, определяющие деформацию индикатрисы. В 199 исследовалась температурная зависимость поворота индикатрисы, происходящая благодаря термооптическому и спонтанным электрооптическому и упругооптическому эффектам. В ²⁰⁰ исследовалось влияние приложения поля вдоль сегнетоэлектрической оси b на ориентацию индикатрисы. Линейный эффект в сегнетоэлектрической фазе ТГС, как и в титанате бария, по своей природе является линеаризованным квадратичным эффектом. Поэтому температурная зависимость коэффициентов r_{ii} определяется произведением є Ps. В частности, согласно 200, температурная зависимость коэф-фициента r_{52} пропорциональна $\epsilon_2 P_s \sim$ $\sim A/(T_C - T)^{1/2}$. Температурная зависимость линейных коэффициентов m_{ij} аналогична температурной зависимости поляризации ²⁰³.

При приложении электрического поля даже выше температуры Кюри на 2—3° еще наблюдается линейный эффект (рис. 15), объясняемый «размазыванием» фазового перехода I рода, имеющего место в ТГС в электрическом поле¹⁹⁷. При более высоких температурах наблюдается квадратичный

эффект. Вклад «истинного» электрооптического эффекта в суммарный эффект после вычитания вклада пьезооптического эффекта в ТГС составляет 90%, что свидетельствует о том, что вклад электронной поляризации является определяющим ¹⁹⁷.

Продолжались исследования электрооптического эффекта в дигидрофосфате калия и изоморфных сегнетоэлектриках. Из последних работ можно упомянуть работу ²⁰⁴ по исследованию линейного эффекта в KDP и ADP. Спонтанный эффект исследовался в ²⁰⁵. В ²⁰⁶ приводятся результаты исследования квадратичного эффекта. Как показывает рассмотрение (см., например, ²⁰⁷), при некоторых ориентациях направлений электрического поля и света в KDP отсутствует линейный эффект и наблюдается только квадратичный. Подробно о результатах исследования электрооптических свойств различных сегнетоэлектриков см. обзор ²⁰⁸.

Недавно появился ряд работ об исследовании электрооптических свойств ряда сегнетоэлектриков со структурой тетрагональной калийвольфрамовой бронзы: стронций-бариевых ниобатов ²⁰⁹ и соединений KSr₂Nb₅O₁₅²¹⁰, Ba₂NaNb₅O₁₅²¹¹ и K₀Li₄Nb₁₀O₃₀²¹². Эти материалы имеют ряд преимуществ перед ранее известными электрооптическими материа-

лами. В частности, электрооптичекие коэффициенты r_{ij} в $\mathrm{KSr}_2\mathrm{Nb}_5\mathrm{O}_{15},$ однородные монокристаллы которого довольно легко могут быть получены, на порядок выше, чем в ниобате лития²¹⁰.

К исследованиям электрооптических свойств сегнетоэлектриков примыкают исследования тесно оптической активности сегнетоэлектриков и особенно изменения знака оптической активности в электрическом поле. Большой интерес представляет обнаруженное в²¹³ изменение направления враплоскости поляризации шения света при приложении электрического поля в гидроселените ли- $LiH_3(SeO_3)_2$. В этом крития сталле направление вращения для двух оптических осей имеет различный знак, а сила вращения равна по абсолютной величине. Кристалл является одноосным сег-



Рис. 14. Температурная зависимость линейного электрооптического коэффициента r = = r33 - r13 тетрагонального титаната бария и ее сравнения с температурной зависимостью диэлектрической проницаемости и произведения диэлектрической проницаемости и спонтанной поляризации (по 196).

нетоэлектриком и разбивается на 180°-ные домены. Оптические оси доменов параллельны. При переполяризации кристалла электрическим



Рис. 15. Температурная зависимость линейных электрооптических коэффициентов (сплошные линии) и полуволновых напряжений (в кв; штриховые линии) в триглицинсульфате (по

величины оптической активности при электрической и и сегнетоэлектриков различных ческой переполяризации классов.

полем происходит взаимозамешение оптических осей, и поэтому наблюдается изменение знака вращения плоскости поляризации свераспространяющегося та, вдоль оптических осей.

На рис. 16 показана петля гистерезиса удельного вращения плоскости поляризации света после исключения влияния электрооптического эффекта по данным ²¹⁴. За наличие оптической активности в этом кристалле, по мнению Пепинского, ответственны связи Se - O, так как обнаруженная им дисперсия вращательной способности лежит в области поглощения ионов полос SeO3^{215, 216}.

В 217 проведен кристаллографический анализ возможности изменения знака механиОптическая активность и изменение знака возможны в энантиоморфных классах 1, 2, 3, 4, 6 и в планальных классах *m* и 2*mm*.

После создания Н. Г. Басовым, А. М. Прохоровым и Ч. Таунсом лазеров бурно развивается нелинейная оптика. Это оказало большое влияние на интенсификацию электрооптических исследований. Если раньше при рассмотрении электрооптических явлений можно было считать, что электронная поляризация среды не зависит от напряженности поля световой волны, то при использовании лазерных источников света необходимо учитывать нелинейность среды по отношению к световой волне, так как напряженность поля световой волны становится сравнимой с внутренними полями в веществе. Об анализе и условиях получения



Рис. 16. Петля гистерезиса удельного вращения плоскости

поляризации света для кри-

сталла гидроселенита лития при комнатной температуре (по ²¹⁴). различных нелинейных эффектов см., например, ²¹⁸⁻²²⁰.

Для получения больших нелинейных эффектов, кроме больщой нелинейности среды, необходимо выполнение условий синхронизма, заключающихся в том, что между распространяющимися волнами на всем протяжении должны сохраняться постоянные фазовые соотношения. Для случая трех взаимодействующих волн они могут иметь, например, следующий вид:

$$\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 = \mathbf{k}_3$$

(k — волновые векторы взаимодействующих волн). При выполнении этого условия будет происходить накопление энергии волн возникающих гармоник по мере их распространения по бесконечному кристаллу. Если среда

ограничена (например, образец имеет длину l), то накапливающееся взаимодействие возможно также при не слишком больших отклонениях от условий синхронизма $\Delta = \mathbf{k}_3 - \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \neq 0$. При этом длина образца, при которой еще возможно накопление энергии (длина когерентного взаимодействия) определяется соотношением вида $l\Delta \approx \pi/2$. При $\Delta \rightarrow 0 \ l \rightarrow \infty$. Нелинейность кристалла можно характеризовать с помощью величины возникающей поляризации второго рода, т. е. части диэлектрической поляризации, изменяющейся с удвоенной частотой по сравнению с частотой падающего лазерного пучка (или поляризации второй гармоники). При этом выполняется соотношение типа

$$P_{2l} = d_{ijl} E_j E_l; \tag{5}$$

 P_{2i} — составляющие поляризации второй гармоники; E_j , E_l — составляющие симметричного тензора **EE**, образованного составляющими напряженности поля падающей волны; d_{ijl} — составляющие тензора коэффициента нелинейности.

Согласно ²²¹ число независимых компонент этого тензора третьего ранга при приближенном рассмотрении в пренебрежении дисперсией и потерями может считаться равным 10. В настоящее время показано, что предположение ²²¹ справедливо с довольно большой точностью для всех исследованных кристаллов ²²².

Генерация второй гармоники и линейный электрооптический эффект должны быть связаны друг с другом ²²¹. В простейшем случае между ними должно выполняться соотношение типа

$$r_{ijl} = -4\pi A d_{ijl},\tag{6}$$

тде r_{ijl} — линейный электроонтический коэффициент, d_{ijl} — коэффициент нелинейности, A — квадрат поляризационной константы (1/єє). Однако на эксперименте такого рода соотношения обычно не выполняются, что, по-видимому, объясняется различием условий эксперимента: при измерении электрооптического эффекта частота приложенного электрического поля ниже собственных частот колебаний решетки и ионная поляризация играет достаточно существенную роль; при измерении коэффициентов нелинейности электрическое поле изменяется с онтической частотой, лежащей выше собственных частот колебаний решетки. Во всяком случае можно сказать, что чем больше электрооптический эффект, обусловленный электронной поляризацией, тем, вообще говоря, больше оптическая нелинейность кристалла.

Наиболее эффективными кристаллами, используемыми в нединейной онтике, являются кристаллы сегнето- и антисегнетоэлектриков групп $\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$ и LiNbO₃ (см., например, ^{223, 208}). В этих кристаллах благодаря удачному соотношению между коэффициентами преломления обыкновенных и необыкновенных волн различных гармоник возможно выполнение условий синхронизма. Например, в кристаллах группы $\mathrm{KH}_2\mathrm{PO}_4$, являющихся в тетрагональной фазе одноосными оптически отрицательными кристаллами, выполняются соотношения $n_1^0 > n_1^r$ и даже $n_1^0 > n_2^e$ и $n_1^0 > n_3^e$ (n_1^0 — показатель преломления обыкновенной волны исходной частоты, n_1^e — необыкновенной волны исходной частоты, n_2^e — необыкновенной волны кристаллами и т. д.). Это позволяет в определенных кристаллографических направлениях (характеризующихся углом с оптической осью θ_0 , называемым углом синхронизма) выполнить условия синхронизма.

$$\mathbf{k}_{1}^{0} + \mathbf{k}_{1}^{0} = \mathbf{k}_{2}^{e}$$
 или $\mathbf{k}_{1}^{0} + \mathbf{k}_{1}^{e} = \mathbf{k}_{2}^{e}$.

Аналогичная ситуация имеет место в одноосных оптически отрицательных кристаллах ниобата лития. Температурная зависимость нелинейного коэффициента d_{33} и когерентной длины волны l_{33} для кристаллов ниобата лития изучалась в ²²⁴.

Кроме того, в кристаллах этих групп возможна некритическая генерация второй гармоники (выполнение условий синхронизма для угла синхронизма $\theta_0 = 90^\circ$). При этом не происходит двулучепреломления, и когерентная длина образца, на которой возможно накопление энергии при генерации второй гармоники, определяется только расхождением лазерного пучка.

Для ниобата лития условие некритической генерации второй гармоники

$$n_1^0 - n_2^c = (n_0^0 - n_2^e) - (n_2^0 - n_1^0) = 0$$

может быть выполнено при некоторых определенных значениях исходной длины волны и температуры ²²⁵. В ²²⁶ были вычислены температуры, при которых возможно получение суммарных частот различных лазеров в условиях некритического фазового согласования, а также получение частот, в два раза меньших исходной частоты.

В ²²⁷ показана возможность некритической генерации второй гармоники в RbH₂AsO₄. В случае KH₂PO₄ некритическая генерация второй гармоники, согласно ²²⁸, может быть осуществлена вблизи температуры Кюри за счет изменения дисперсионных характеристик с помощью электрического поля. О параметрах нелинейных материалов см. обзоры ^{208, 223}.

Все время появляются новые данные о нелинейных свойствах новых кристаллов. Появилось сообщение о генерировании когерентного излучения света при использовании нового сегнетоэлектрика Gd₂(MoO₄)₃,

содержащего примесь Nd^{3+ 229}. В ²⁰⁹⁻²¹² сообщалось, что в ряде новых сегнетоэлектриков со структурой тетрагональной калий-вольфрамовой бронзы с заполненными катионными положениями в решетке, по-видимому, наблюдается бо́льшая стабильность величин коэффициентов преломления при облучении светом большой мощности, чем в ниобате лития: имеются в виду кристаллы $K_6Li_4Nb_{10}O_{30}$ с заполненными катионными положениями в треугольных каналах ²¹², а также кристаллы $K_2Sr_4Nb_{10}O_{30}$ ²¹⁰ и Na₂Ba₄Nb₁₀O₃₀²¹¹.

VIII. ВОЗБУЖДЕНИЕ И ЗАТУХАНИЕ КОГЕРЕНТНЫХ ФОНОНОВ. ГИПЕРЗВУК

Последние годы физики получили новые возможности исследований фононных спектров и ангармонизма сил взаимодействия в кристаллах с помощью возбуждения когерентных фононов, частота которых достигает 10¹⁰—10¹¹ ги. Метолы воз-

буждения высокочастотных ко-

герентных фононов особенно

эффективны при использовании сегнетоэлектриков. В работах 230-233 показано, что кристаллы ниобата и танталата

лития обладают высоким коэф-

электромагнитных колебаний в упругие при очень малых потерях энергии распростра-

няющихся упругих волн в диапазоне СВЧ. Упругие волны в таких кристаллах возбуждаются с помощью пьезоэффекта по методу Баранского 234 путем помещения одного из торцов

образца в пучность электриче-

ского поля СВЧ. Коэффициен-

ты электромеханической связи

для ниобата лития в СВЧ диа-

достигают Затухание гиперзвука хорошо

преобразования

70%

235

фициентом

пазоне



Рис. 17. Зависимость затухания гиперзвука от частоты для монодоменизированного кристалла ниобата лития и X-среза кварца (по 233).

описывается на основе теории Ахиезера^{236, 237} для случая ют « 1, где ω — угловая частота упругих волн, τ — время релаксации тепловых фононов. Как показывают оценки (см., например, ²³³), это условие соблюдается при достаточно высоких температурах, включая комнатную.

Деформации объема $\Delta V/V$, создаваемые гиперзвуковой волной, приводят к изменению частот $\Delta v/v$ тепловых фононов ($\Delta V/V = -\gamma \Delta v/v$, где у — постоянная Грюнайзена) и, следовательно, к нарушению их равновесного распределения. Восстановление равновесия происходит с отставанием (со сдвигом фазы) по отношению к напряжениям в гиперзвуковой волне, что является причиной поглощения энергии гиперзвука. Расчет показывает, что затухание оказывается равным

$$D = 8,686 \frac{\gamma^2 \omega^2 T \varkappa}{\rho v^5} \ (\partial \delta / c \varkappa),$$

где T — температура, \varkappa — теплопроводность, γ — средняя постоянная Грюнайзена, v — средняя скорость звука ($3/v^3 = 1/v_l^3 + 2/v_t^3$, v_e и v_t скорости продольных и поперечных волн).

Приведем некоторые данные по исследованию распространения продольных упругих волн в кристаллах ниобата лития в диапазоне частот 200-2000 Мец согласно 233. Электрическое поле, приложенное параллельно оси образца, которая совпадала с осью симметрии третьего порядка, возбуждало продольные упругие колебания. В результате многократных отражений от торцов образца наблюдалась серия импульсов. амплитуда которых постепенно уменьшалась из-за потерь при распространении упругих волн по кристаллу. На рис. 17 приведены опытные данные, показывающие зависимость затухания от частоты для монодоменизированного кристалла ниобата лития и кварца X-среза. Потери в кварце на порядок превышают потери в кристалле ниобата лития. Как видно из рис. 17, на котором прямые линии проведены в предположении квадратичной зависимости от частоты, поглощение гиперзвука хорошо согласуется с теорией ^{236, 237}. Кристаллы ниобата лития обладают относительно высоким коэффициентом преобразования электромеханических колебаний в упругие и характеризуются малыми потерями при распросгранении упругих волн в диапазоне СВЧ. Очевидно, эти кристаллы могут найти применсние в качестве пассивных линий задержки СВЧ сигналов.

IX. НОВЫЕ ТИПЫ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ

В последние годы большое внимание уделяется изучению кристаллов, в которых наблюдается одновременное сосуществование ряда важных свойств или явлений, как, например, возникновение спонтанной поляризации в полупроводниках с выраженной фотопроводимостью, одновременное возникновение спонтанной поляризации и спонтанной намагниченности. Сюда же можно отнести вопрос о возможности сосуществования сегнетоэлектричества и сверхпроводимости. В кристаллах такого рода следует ожидать новых явлений, взаимного влияния магнитной и электрической подсистем в сегнетоферромагнетиках, влияние освещения на сегнетоэлектрические свойства в кристаллах с фотопроводимостью и многие другие.

В этой главе мы рассмотрим поведение сегнетоэлектриков двух типов.

1. Сегнетоэлектрики - полупроводники

Многие сегнетоэлектрики, и в первую очередь оксидные сегнетоэлектрики, являются полупроводниками, но, как правило, это полупроводники с широкой запрещенной зоной (обычно несколько электронвольт), малой подвижностью носителей тока и незначительным фотоэффектом. Правда, введением примесей или обжигом в восстановительной атмосфере в них можно получить высокую проводимость. Здесь мы рассмотрим сегнетоэлектрики и параэлектрики — полупроводники с выраженным фотоэффектом (халкогеногалогениды сурьмы и висмута) и полупроводники типа A^{IV}B^{VI}(GeTe и SnTe, а также SrTiO₃) с достаточно высокой концентрацией носителей тока.

а) Под действием электрического поля в сегнетоэлектриках группы сульфойодида сурьмы наблюдается сдвиг края поглощения (ширины запрещенной зоны) в сторону коротких длин волн ^{236, 239}, причем ниже температуры Кюри сдвиг линеен с приложенным полем, а выше температуры Кюри — квадратичен. Этот эффект, по-видимому, связан с пьезоэлектрической деформацией и электрострикцией в электрическом поле ^{240, 241}.

Изучение температурной зависимости края собственного поглощения в этих кристаллах показало, что в точке Кюри имеет место скачок края

собственного поглощения ²⁴²⁻²⁴⁵ (рис. 18). Кроме того, происходит изменение коэффициента температурной зависимости ширины запрещенной зоны. Этот скачок в точке Кюри положения края собственного поглощения может быть объяснен на основе термодинамического рассмотрения ²⁴⁶ (см. также ³⁸).

Действительно, при относительно высокой концентрации неравновесных носителей в разложении свободной энергии кристалла по параметру *P* (поляризация) необходимо учитывать изменение свободной энергии электронной подсистемы в точке фазового перехода. В ²⁴⁶ этот учет производится включением в разложении члена nE_g , где n — концентрация неравновесных носителей, E_g — ширина запрещенной зоны. Тогда разло-



жение свободной энергии F без учета анизотропии и напряжений приобретает вид

$$F = F_0 + \alpha P^2 + \frac{\beta}{2} P^4 + \ldots + nE_g(P), \quad (7)$$

где $\alpha(p, T)$ и $\beta(p, T)$ —коэффициенты в разложении Ландау— Гинзбурга.

Далее предполагается справедливость соотношения

$$E_{g} \approx E_{g0} + aP^{2}, \qquad (8)$$

где a — некоторый постоянный коэффициент.

запрещенной зоны E_g SbSJ (по ²⁴⁴).

Затем (8) подставляется в (7), ищется минимум свободной энергии и для фазовых переходов второго рода скачок температурного коэффициента ширины запрещенной зоны оказывается равным

$$\Delta \left(\frac{E_g}{\partial T}\right)_p = a \frac{\Delta c_{\Theta}}{\Theta \alpha_{\Theta}'} . \tag{9}$$

Здесь Δc_{Θ} — скачок теплоемкости в точке перехода, Θ — значение температуры Кюри в отсутствие неравновесных носителей и α_{Θ}^{\prime} — величина, обратная константе Кюри.

В случае фазового перехода второго рода, близкого к критической точке Кюри, коэффициенты $\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p$ и $\left(\frac{\partial E_g}{\partial p}\right)_T$ обращаются в бесконечность, знак этих коэффициентов определяется знаком константы a.

В SbSJ фазовый переход близок к критической точке, поэтому становится понятным большое значение $\frac{\partial E_g}{\partial T}$ и $\frac{\partial E_g}{\partial p}$. Их знак соответствует поло-

жительному значению *а.* Другим интересным результатом работы ²⁴⁶ является предсказание сдвига температуры Кюри при увеличении числа неравновесных носителей тока в результате освещения кристалла. Оценка ²⁴⁶ показывает, что температура Кюри при освещении должна понижаться, что и наблюдается на опыте ²⁴⁷.

б) В ²⁴⁸ в результате исследования неупругого рассеяния нейтронов было обнаружено, что в полупроводнике с узкой запрещенной зоной типа A^{IV}B^{IV} со структурой NaCl, а именно, в кристалле SnTe имеется поперечное оптическое колебание с малым волновым вектором **q**, частота которого при приближении к 0° К падает, но, как и в SrTiO₃, не успевает обратиться в нуль. SnTe образует твердые растворы с GeTe. Согласно ^{249, 250} в GeTe при 670° К наблюдается фазовый переход, сопровождающийся смещениями ионов из центросимметричных положений. Температура этого перехода с увеличением содержания SnTe понижается и стремится к 0° К. На этом основании в ²⁴⁸ предполагается, что GeTe является сегнетоэлектриком ниже 670° К. Эта точка зрения нуждается в проверке.

В ²⁵¹ предполагается, что фазовый переход в известном металлическом сверхпроводнике V₃Si при 27° К (температура перехода в сверхпроводящее состояние 17° К) также связан с существованием низкочастотной ветви поперечных оптических колебаний и в этом смысле является сегнетоэлектрическим.

Вообще существование сверхироводимости в кристаллах, в которых имеется низкочастотная ветвь оптических колебаний с малым волновым вектором q, по-видимому, не случайно. В ^{252–254} рассмотрены условия возникновения сверхпроводимости в полупроводниках и показано, что возникновению сверхпроводимости способствует большая диэлектрическая проницаемость, высокая концентрация носителей тока, их большая эффективная масса и некоторые другие факторы. Следовательно, можно ожидать, что при условпи создания высокой концентрации носителей тока некоторые вещества с высокой диэлектрической проницаемостью будут переходить в сверхпроводящее состояние. Действительно, в ²⁵⁵ было показано возникновение сверхпроводимости в восстановленном титанате стронция, причем температура перехода в сверхпроводящее состояние проходит через максимум в зависимости от концентрации носителей 256. В²⁵⁷ показано, что в твердых растворах SrTiO₃ с небольшим содержанием ВаТіО₃ и СаТіО₃ сверупроводимость возникает при несколько бо́льших температурах, чем в SrTiO₃ (максимальная температура с 6% BaTiO₃ равна 0,5° К). Возможность возникновения куперовских пар при больших є даже при концентрациях квазисвободных электронов, меньших, чем в металлах. связана с уменьшением отталкивающего кулоновского взаимодействия между электронами.

Таким образом, можно считать доказанным возникновение сверхпроводящего состояния в параэлектрической фазе некоторых кристаллов. Однако возможность сосуществования сегнетоэлектричества и сверхпроводимости неясна, так как, с одной стороны, при переходе в сегнетоэлектрическое состояние наблюдается уменьшение є, а с другой стороны, неясно, как будет влиять на условия возникновения спонтанной поляризации переход в сверхпроводящее состояние.

Заканчивая этот раздел, хочется отметить, что интересный вопрос об экранирующем действии носителей тока на диполь-дипольное взаимодействие, ответственное за возникновение спонтанной поляризации, не рассмотрен.

2. Сегнетоферромагнетики

Принципиальная возможность получения кристаллов, в которых одновременно возникает магнитное и электрическое упорядочение. была показана впервые в ²⁵⁸⁻²⁶⁰ на примере кристаллов со структурой перовскита. Затем были открыты гексагональные сегнетоэлектрики-антиферромагнетики ²⁶¹⁻²⁶⁴ п группа сегнетоэлектрических борацитов — антиферромагнетиков и слабых ферромагнетиков ²⁶⁵⁻²⁶⁹.

В ²⁷⁰⁻²⁷³ разработана термодинамическая теория этих веществ. Основная идея этой теории заключается в учете смешанных членов в термодинамическом потенциале. Это эквивалентно введению электромагнитной восприимчивости

$$\chi_{em} = -\frac{\partial^2 \Phi}{\partial H \, \partial E} \sim (T - T_C)^{-1/2}$$

вблизи точки Кюри; здесь *H* — напряженность магнитного, а *E* — электрического полей. Отсюда получается

$$\mathbf{M} = \stackrel{\longleftrightarrow}{\chi_m} \mathbf{H} + \stackrel{\longleftrightarrow}{\chi_{me}} \mathbf{E}, \quad \mathbf{P} = \stackrel{\longleftrightarrow}{\chi_e} \mathbf{E} + \stackrel{\longleftrightarrow}{\chi_{em}} \mathbf{H},$$

где М — намагниченность, Р — поляризация.

Таким образом было предсказано взаимное влияние электрической и магнитной подсистем, в том числе магнитоэлектрический эффект. Кроме того, было показано, что при переходе в сегнетоферромагнитное состояние восприимчивость претерпевает положительный скачок. В ^{274, 275} теоретически исследовалась симметрия сегнетоферромагнетиков.

Первыми сегнетоэлектриками-антиферромагнетиками были соединения $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ и $PbFe_{2/3}W_{1/3}O_3$ ²⁵⁸⁻²⁶⁰. Нейтронографические исследования ^{276, 277} показали, что магнитное упорядочение *G*-типа. Температуры магнитного и электрического упорядочения некоторых соединений приведены в табл. II.

Таблица II

Химическая формула	Тип электрического и матнитного упорядочения	Структура	Магнитная точка перехода, °К	Электрическая точка перехода, °К
PbFe _{2/3} W _{1/3} O ₃	Сегнето-антиферро- магнетик	Перовскит псевдокуби- ческий	363 258-260	178 258-260
PbFe _{1/2} Nb _{1/2} O ₃	То же	То же	143 258-260	387 258-260
PbCo _{1/2} W _{1/2} O ₃	Слабый ферромагни- тный сегнетоэле- ктрик, при 65 < < T < 305° К – ан- тисегнетоэлектрик	» »	9 278	65 (сегн.) ²⁷⁹ , 305 (анти- сегн.) ²⁸⁰
BiFeO3	Антисегнетоэле- ктрик, антиферро- магнетик	Перовскит ромбоэдри- ческий	643 281-283	1120 284-285
YMnO ₃	Сегнетоэлектрик, антиферромагнетик	Гексагональ- ная	76 286	930 287
Ni ₃ B ₇ O ₁₃ J	Сегнатоэлектрик, слабый ферромаг- нетик	Ромбическая	120 268	64 268

Некоторые сегнетоферромагнетики

Позднее был исследован ряд других сегнетоферромагнетиков со структурой перовскита (см., например, ^{288, 289}), в том числе сегнетоэлектрикиферримагнетики ²⁹⁰⁻²⁹¹. Идея создания сегнетоэлектриков-ферримагнетиков заключается в получении сегнетоэлектрических и одновременно антиферромагнитных соединений с двумя или более неэквивалентными кристаллографическими подрешетками, в которых содержится неравное число магнитных ионов. Благодаря этому и возникает нескомпенсированный аңтиферромагнетизм (ферромагнетизм).

Гексагональные магнаниты имеют общую форму AMnO₃, где A — ионы Y, Sc и редкоземельные ионы, начиная от Но и до конца ряда (в сто-

688

рону ионов с меньшим радиусом ²⁶¹⁻²⁶⁴). Эти соединения являются чистыми антиферромагнетиками ²⁹²⁻²⁹⁴ и, кроме того, характеризуются весьма высокими температурами электрического упорядочения (~800-900° C) ^{295, 287, 296}. Магнитная структура определена в ²⁹⁷⁻²⁹⁹.

В результате исследований 265-269 был открыт и изучен ряд кристаллов со структурой борацита, обнаруживающих одновременно сегнетоэлектричество и слабый ферромагнетизм. Их общая формула Me₃B₇O₁₃X, где Me = Cr, Mn, Fe, Co, Ni и X = Cl, Br, J. Наиболее интересными свойствами обладает $Ni_3B_7O_{13}J$, который в сегнетоэлектрической фазе ($T_c =$ = 64° C) обнаруживает слабый ферромагнетизм. Спонтанная поляризация направлена вдоль псевдокубического направления [001], а спонтанная намагниченность — вдоль [110] или [110], т. е. $\mathbf{P}_s \perp \mathbf{M}_s$. Направление М_в может быть изменено электрическим полем ²⁶⁶: изменение направления \mathbf{P}_s от [001] к [001] приводит к повороту \mathbf{M}_s на 90° от [110] к [110]. И, наоборот, вращение магнитного поля от [110] к [110] приводит к обращению P_s от [001] к [001]. Кроме этого эффекта, связанного с переполяризацией, наблюдается линейный магнитоэлектрический эффект с восприимчивостью ~3,3.10-4 при 15° К. Борациты пока являются единственными сегнетоферромагнетиками, в которых надежно показано взаимное влияние электрической и магнитной подсистем.

Более подробный обзор работ по сегнетоферромагнетикам можно найти в ³⁰⁰⁻³⁰².

Х. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно утверждать, что сегнетоэлектричество является оыстро развивающимся разделом физики твердого тела. Физика сегнетоэлектрических явлений была создана главным образом за последние двадцать с небольшим лет. Открыты многочисленные классы сегнетоэлектриков с различной кристаллической структурой и разнообразным химическим составом. Разработана термодинамическая теория; заложены основы динамической теории; проведены многочисленные исследования диэлектрических, упругих, тепловых, оптических и других свойств различных сегнето- и антисегнетоэлектриков. Сегнетоэлектрики получили применение в ряде отраслей техники.

В области исследований сегнетоэлектрических явлений стоят следующие важные задачи: 1) Создание квантовомеханической теории сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков различных типов, учитывающей ангармонические эффекты, и проверка теории на опыте в широком интервале частот и температур. 2) Исследование структуры, энергетических спектров и сил взаимодействия в сегнетоэлектриках оптическими, радиоспектроскопическими, рентгеноструктурными, нейтронографическими и другими методами. З) Теоретическое и экспериментальное исследование фазовых переходов, обусловленных как дальнодействующими, так и близкодействующими силами, в том числе исследование кинетики фазовых переходов. 4) Исследование сосуществования сегнетоэлектричества и ферромагнетизма и возможности сосуществования сегнетоэлектричества и сверхпроводимости. Обнаружение взаимодействия магнитной и электрической подсистем. 5) Исследование влияния на диполь-дипольное взаимодействие экранирования носителей тока; исследование сегнетоэлектриковполупроводников с узкой запрещенной зоной; исследование возможности возникновения сегнетоэлектричества в металлах. 6) Изучение условий возбуждения и затухания гиперзвука в широком интервале частот и температур, исследование нелинейных эффектов, в том числе параметрического возбуждения, изучение взаимодействия различных ветвей спектра

9 УФН, т. 97, вып. 4

(оптических и акустических), исследование дифракции света когерентных фононах. 7) Исследование влияния эффекта Яна — Теллера на условие возникновения сегнетоэлектричества. 8) Создание новых эффективных материалов для радиоэлектроники, гидроакустики, счетнорешающих устройств, квантовой электроники и других областей техники, в частности создание активных материалов для лазеров с частотой, перестраивающейся с помощью электрического поля.

Институт полупроводников

АН СССР, Ленинград

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Б. М. Вул, И. М. Гольдман, ДАН СССР 46, 154 (1945); 49, 177 (1945); 51, 21 (1946).

- 51, 21 (1940).
 2. В. Л. Гинзбург, УФН 38, 430 (1949); ЖЭТФ 19, 36 (1949).
 3. В. Л. Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
 4. В. Л. Гинзбург, УФН 77, 621 (1962).
 5. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, ЖЭТФ 39, 192 (1960).
 6. П. Андерсон, Физика диэлектриков, М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 290.
 7. W. Сосhгал, Adv. Phys. 9, 387 (1960); 10, 401 (1961).
 8. М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, М. ИН 4058
- М., ИЛ, 1958. 9. В. Кенциг, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, М., ИЛ, 1960. 10. Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристаллы, М., ИЗд-во «Мир», 1965.

- 1905.
 11. Г. А. Смоленский, УФН 62 (1), 41 (1957).
 12. Н. D. Megaw, Ferroelectricity in Crystals, London, 1957.
 13. Н. Sachse, Ferroelectrica, Berlin, 1956.
 14. А. F. Devonshire, Phil. Mag. 40, 1040 (1949).
 15. В. Л. Инденбом, Кристаллография 5, 115 (1960).
 16. В. Л. Инденбом, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 1180 (1960).
 17. В. А. Концик, Ю. И. Сиротин, Б. А. Струков, Тезисы докл. симпознума по сегнетознектричеству и февромагистичеству и Мад-во АН СССР. симпозиума по сегнетоэлектричеству и ферромагнетизму, Л., Изд-во АН СССР, 1963.
- 18. B. A. Strukov, Proceed. Intern. Meet. Ferroelectricity, v. 1, Prague, 1966, стр. 191.

- стр. 191.
 19. Б. А. Струков, М. Н. Данилычева, ФТТ 5, 1724 (1963).
 20. Б. А. Струков, ФТТ 6, 2862 (1964).
 21. А. П. Леванюк, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 879 (1965).
 22. В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).
 23. Р. С. К wok, Р. В. М iller, Phys. Rev. 151, 387 (1966).
 24. Р. В. М iller, Р. С. К wok, Solid State Commun. 5, 57 (1967).
 25. В. Г. Вакс, КЭТФ 54, 970 (1968).
 27. W. Cochran, R. A. Cowley, J. Phys. Chem. Solids 23, 447 (1962).
 28. R. A. Cowley, Phil. Mag. 11, 673 (1965).
 29. В. D. Silverman, Phys. Rev. 135, A1596 (1964).
 31. V. Dvořak, V. Janovec, Czech. J. Phys. B13, 905 (1963).
 32. V. Janovec, V. Dvořak, Czech. J. Phys. B13, 670 (1963).
 33. В. Fraitova, A. Zentkowa, Czech. J. Phys. B13, 670 (1963).
 34. В. П. Мураин, Р. Е. Пасынков, С. П. Соловьев, УФН 92, 427 (1967). (1967)
- 35. B. D. Silverman, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectricity, v. 1, Prague,

- B. D. Silverman, Proceed. Internat. Meet. Ferroecourty, ..., 1966, p. 3.
 B. G. Dick, W. Overhauser Phys. Rev. 112, 90 (1958).
 J. C. Slater, Phys. Rev. 78, 748 (1950).
 A. H. Kahn, A. J. Leyendecker, Phys. Rev. 135, A1324 (1964).
 J. D. Zook, T. N. Casselman, Phys. Rev. Lett. 17, 960 (1966).
 W. Cochran, A. Zia, Phys. Stat. Sol. 25, 273 (1968).
 B. D. Silverman, Phys. Rev. 128, 638 (1962).
 A. S. Barker, M. Tinkham, Phys. Rev. 125, 1527 (1962).
 W. G. Spitzer, R. C. Miller, D. A. Kleinman, L. E. Howarth, Phys. Rev. 126, 1710 (1962).
 S. Ikegami, J. Ueda, S. Kisaka, J. Phys. Soc. Japan 17, 1210 (1962).

- 45. В. Н. Мурзин, А. И. Цемешина, ФТТ 5, 2359 (1963); 6, 182 (1964); Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 695 (1964).
 46. J. М. Ballantyne, Phys. Rev. 136, A429 (1964).
 47. С. Н. Реггу, Т. F. Mc Nelly, Phys. Rev. 154, 456 (1967).
 48. С. Н. Реггу, D. J. Mc Carthy, G. Rupprecht, Phys. Rev. 138, A1537

- (1965)
- 49. А. S. Barker, M. Tinkham, J. Chem. Phys. 38, 2257 (1963). 50. И. М. Арефьев, П. А. Бажулин, Т. В. Михальцева, ФТТ 7, 2413 (1965)
- 51. В. Л. Гинзбург, А. П. Леванюк, в сб. «Памяти Г. С. Ландсберга», М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 104. 52. С. Н. Реггу, D. B. Hall, Phys. Rev. Lett. 15, 700 (1965). 53. И. М. Арефьев, П. А. Бажулин, ФТТ 7, 407 (1965).

- 54. Е. А. Попова, Автореферат диссертации (Ленинград, 1967 г.).

- 54. Е. А. Попова, Автореферат диссертации (Ленинград, 1967 г.).
 55. Э. В. Числер, ФТТ 7, 2258 (1965).
 56. Э. В. Числер, М. С. Шур, Руз. Stat. Sol. 17, 163, 173 (1966).
 57. Э. В. Числер, М. С. Шур, ФТТ 9, 1015 (1967).
 58. І. Реlah, І. І. Zefkowitz, Inelastic Scattering of Neutrons, (Proc. Vienna Symp. 1960), IAEA, Vienna, 1961, стр. 601.
 59. С. П. Соловьев, О. Л. Кухто, Н. А. Черноплеков, М. Г. Землянов, ФТТ 8, 2699 (1966).
 60. R. A. Соwley, Phys. Rev. 134, A981 (1964).
 61. Т. Mitsui, W. B. Westphal, Phys. Rev. 124, 354 (1961).
 62. H. E. Weaver, Phys. Chem. Sol. 11, 274 (1959).
 63. G. Shirane, K. Nathans, V. J. Minkiewicz, Phys. Rev. 157, 396 (1967).

- (1967).
- 64. G. Shirane, B. C. Frazer, V. J. Minkiewicz, J. A. Leake, Phys. Rev. Lett. 19, 234 (1967).
 65. A. W. Hornig, E. T. Yaynes, H. E. Weaver, Phys. Rev. 96, 1703
- (1954).
- 66. A. W. Hornig, R. C. Rempel, H. E. Weaver, Phys. Rev. Lett. 1, 284 (1958).
- 67. Å. W. Hornig, R. C. Rempel, H. E. Weaver, Phys. a. Chem. Sol. 10, 1 (1959).
 68. T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan 18, 1626 (1963).
 69. L. Rimai, G. A. De Mars, Phys. Rev. 127, 702 (1962).
 70. T. Takeda, A. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 19, 1742 (1964).
 71. M. Odehnal, Czech. J. Phys. 13, 566 (1963).
 72. H. Ikushima, S. Hayakawa, J. Phys. Soc. Japan 19, 1986 (1964).
 73. H. Ikushima, J. Phys. Soc. Japan 21, 1866 (1966).
 74. T. Sakudo, H. Unoki, J. Phys. Soc. Japan 19, 2109 (1964).
 75. J. H. Van Vleck, W. G. Penney, Phil. Mag. 17, 961 (1934).
 76. M. N. L. Pryce, Phys. Rev. 80, 1107 (1950).
 77. H. Watanabe, Progr. Ther. Phys. 18, 405 (1957).
 78. W. J. Nicholson, G. Burns, Phys. Rev. 129, 2490 (1963).
 79. M. M. Germanier, D. Gainon, R. Lacroix, Phys. Lett. 2, 105 (1962). 67. A. W. Hornig, R. C. Rempel, H. E. Weaver, Phys. a. Chem. Sol. 10.

- (1962).
- 80. C. A. Hutchison, B. R. Judd, D. F. O. Pope, Proc. Phys. Soc. **B70**, 514 (1957).
- 81. L. Rimai, T. Deutsch, B. D. Silverman, Phys. Rev. 133, A1123 (1964). 82. H. Unoki, T. Sakudo, J. Phys. Soc. Japan 21, 1730 (1966).

- 83. Z. Šroubek, K. Ždansky, Czech. J. Phys. 13, 309 (1966).
 83. Z. Šroubek, K. Ždansky, Czech. J. Phys. 13, 309 (1966).
 84. H. Ikushima, S. Hayakawa, Japan J. Appll. Phys. 4, 328 (1965).
 85. T. Takeda, A. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan 21, 1132 (1966).
 86. S. Ikegami, J. Ueda, J. Phys. Soc. Japan 19, 159 (1964).
 87. Б. А. Ротенберг, Ю. Л. Данилюк, Е. И. Гиндин, В. Г. Прохва-тилов. ФТТ 7, 3048 (1965). тилов, ФТТ 7. 3048 (1965).
- 88. В. Шапкин, Автореф. диссерт. (Ленинград, 1967). 89. G. C. Moulton, W. G. Moulton, J. Chem. Phys. 35, 208 (1961).
- 90. R. A b e, I. S u z u k i, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, v. 2, 1966, p. 358.
- 91. A. Lösche, W. Windsch, Phys. Stat. Sol. 11, K55 (1965). 92. J. Stankowski, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, v. 2,

- 92. Л. Зтанко wski, Ргосеей. Internat. меет. Реггоелестной у, Ргадие, v. 2, 1966, р. 364.
 93. В. А. Юрин, И. С. Желудев, Кристаллография 4, 253 (1959).
 94. D. H. Anderson, J. Chem. Phys. 40, 1168 (1964).
 95. A. Lösche, Exp. Techn. Phys. 3, 18 (1955).
 96. А. Г. Лундин, К.С. Александров, Г. М. Михайлов, С. П. Габуда, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 1195 (1960).

- 97. А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, С. П. Габуда, ДАН СССР 136. 864 (196**1)**.
- (1961).
 98. К. С. Александров, С. П. Габуда, А. Г. Лундин, Г. М. Михайлов, Асta Cryst. Suppl. 16, 190 (1963).
 99. А. Г. Лундин, Э. П. Зеер, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 10 (1965).
 100. К. С. Александров, С. П. Габуда, А. Г. Лундин, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 907 (1965).
 101. К. В linc, S. Detoni, М. Pintar, Phys. Rev. 124, 1036 (1961).
 102. S. Hoshino, J. Phys. Soc. Japan 17, 119 (1962).
 103. К. B linc, I. Zupančič, J. Phys. a. Chem. Sol. 24, 1379 (1963).
 104. К. B linc, G. Lanajnar, M. Pintar, I. Zupančič, J. Chem. Phys. 44, 1784 (1966).

- 44, 1784 (1966). 105. J. L. Bjorkstam, Phys. Rev. 153, 599 (1967).

- 105. J. L. B. JOFKSTAH, FRYS. Rev. 155, 359 (1907).
 106. R. Blinc, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, v. 2, 1966, p. 333.
 107. S. Hoshino, Y. Okaya, R. Pepinsky, Phys. Rev. 115, 323 (1959).
 108. J. F. Soest, E. A. Uehling, Bull. Am. Phys. Soc. 12, 290 (1967).
 109. D. E. O'Reilly, T. Tsang, J. Chem. Phys. 46, 1291 (1967).
 110. R. Blinc, J. Petkovček, I. Zupančič, Phys. Rev. 136, A 1684 (1964).
 111. G. Burns, Phys. Rev. 127, 1193 (1962).
 142. G. F. Peterson, P. M. Bridenbaugh, P. Green, J. Chem. Phys. 46.
- 112. G. E. Peterson, P. M. Bridenbaugh, P. Green, J. Chem. Phys. 46, 4009 (1967).
- В. А. Голенищев-Кутузов, У. Х. Копвиллем, Л. Н. Рашкович, П. Ф. Евланова, ФТТ 10, 759 (1968).
 В. Л. Богданов, В. П. Клюев, В. В. Леманов, С. А. Федулов,
- **ФТТ 10, 1118 (1968).** ФТТ 10, 1118 (1968). 115. А. Weiss, Zs. Naturforsch. 15a, 536 (1960). 116. А. Weiss, D. Diedenkapp, Zs. Naturforsch. 17a, 794 (1962). 117. А. Г. Лундин, С. П. Габуда, ФТТ 5, 2009 (1963). 118. Н. Веtsuyaku, J. Phys. Soc. Japan 21, 187 (1966). 119. И. С. Виноградова, А. Г. Лундин, ФТТ 10, 769 (1968). 120. R. M. Cotts, W. D. Knight, Phys. Rev. 96, 1285 (1954). 121. R. R. Hewitt, Phys. Rev. 121, 45 (1961). 122. И. А. Сафин, Б. Н. Павлов, Д. П. Штерн, Зав. лаб. 30, 676 (1964). 123. Н. Н. Крайник, С. Н. Попов, И. Е. Мыльникова, ФТТ 8, 3664 (1966). 124. С. Н. Попов, Н. Н. Крайник, И. Е. Мыльникова, Тезисы докл. VI

- 124. С. Н. Попов, Н. Н. Крайник, И. Е. Мыльникова, Тезисы докл. VI 124. С. п. ноцов, п. п. пранник, п. г. мыльникова, Тезисы докл. VI Всесоюзн. конференц. по сегнетоэлектричеству, Рига, 1968, стр. 39.
 125. V. G. Bhide, M. S. Multani, Phys. Rev. 139, 1983 (1965).
 126. С. Миzikař, V. Janovec, V. Dvořak, Phys. Stat. Sol. 3, К9 (1963).
 127. В. А. Боков, В. П. Романов, В. В. Чекин, ФТТ 7, 1886 (1965).
 128. В. В. Чекин, В. П. Романов, Б. И. Веркин, В. А. Боков, Письма (1977) 1980 (1965).

- ЖЭТФ 2, 186 (1965).
- 129. V. A. Bokov, V. P. Romanov, B. I. Verkin, L. T. Kasakevich, V. V. Chekin, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectr., Prague, v. 1 1966, crp. 80.
- 130. В. В. Скляревский, И. И. Луханевич, В. П. Романов, М. И. Фи-липпов, Ю. Н. Веневцев, Э. С. Висков, Письма ЖЭТФ 3, 212 (1966).
- 131. К. П. Митрофанов, М. В. Плотникова, А. С. Висков, Ю. Я. То-машпольский, Ю. Н. Веневцев, В. С. Шпинель, Proc. Internat.

- 135. H. J. Schmitt, Zs. Angew. Phys. 9, 107 (1957).
- 136. Ю. М. Поплавко, В. Г. Цыкалов, В. И. Молчанов, Изв. АН СССР, сер. физ. 33 (1969).
- 137. Б. Я. Языцкий, Ю. М. Поплавко, ФТТ 8, 3639 (1966).
- 138. G. Rupprecht, R. O. Bell, Phys. Rev. 135, A748 (1964). 139. E. Stern, A. Lurio, Phys. Rev. 123, 117 (1961). 140. M. C. Quarrie, J. Am. Cer. Soc. 39, 54 (1956).

- 141. М. М. Некрасов, Ю. М. Поплавко, Изв. Киевского политехн. ин-та 40, 26 (1962). 142. E. A. Little, Phys. Rev. 98, 978 (1955).

- 142. В. М. Віттіс, гиз. ФТТ 3, 1485 (1961). 143. А. М. Эльгардт, ФТТ 3, 1485 (1961). 144. В. М. Петров, ФТТ 2, 997 (1960). 145. Ю. М. Поплавко, В. Г. Цыкалов, В. И. Молчанов, ФТТ 10, 3425 (1968).
- 146. A. L. Stanford, Phys. Rev. 124, 408 (1961). 147. Н. П. Хучуа, Л. Ф. Лычкатая, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 708 (1964). 148. Н. П. Хучуа, В. А. Евсеев, ФТТ 8, 258 (1966).
- 149. В. М. Петров, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 933 (1965).

- 150. Ю. М. Поплавко, В. Г. Цыкалов, ФТТ 9, 3305 (1967).
- 151. C. Kittel, Phys. Rev. 83, 458 (1951).
- 152. Д. Г. Санников, ЖЭТФ 41, 133 (1961); Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 703 (1964). 153. R. E. Nettleton, J. Phys. Soc. Japan 21, 1613 (1966).
- 154. W. Kinase, H. Takahashi, J. Phys. Soc. Japan 12, 464 (1957).
- 155. S. Ikegami, J. Phys. Soc. Japan 18, 1203 (1963).
 156. R. Gerson, J. M. Peterson, D. R. Rote, J. Appl. Phys. 34, 3242 (1963).
 157. N. P. Chuchua, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, v. 2, 1966, стр. 161.
- 158. Н. П. Хучуа, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1870 (1967).
- 159. Н. П. Хучуа, Л. П. Шамилева, В. В. Мальцева, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1891 (1967).
- 160. В. А. И супов, ЖТФ 26, 1912 (1956); ФТТ 5, 87 (1963), Изв. АН СССР, сер. фил., 28, 653 (1963). 161. В. А. Боков, И. Е. Мыльникова, ФТТ 3, 641 (1964). 162. W. P. Mason, Phys. Rev. 72, 854 (1947). 163. Е. Nakamura, J. Phys. Soc. Japan 17, 961 (1962).

- 1. Hatta, T. Sakudo, S. Sawada, J. Phys. Soc. Japan 21, 1612 (1966).
 165. W. Jäckel, Zs. angew. Phys. 12, 148 (1960).
 166. K. H. Cole, K. C. Cole, J. Chem. Phys. 9, 341 (1941); 10, 98 (1942).
 167. H. Baumgartner, Helo. Phys. Acta 24, 326 (1951).

- 167. Н. Ваш mgartner, Helo. Phys. Acta 24, 326 (1951).
 168. J. P. Kaminov, Phys. Rev. 138, A1539 (1965).
 169. J. P. Kaminov, G. O. Harding, 129, 1562 (1963).
 170. Л. М. Гуревич, И. С. Желудев, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 1342 (1960).
 171. В. М. Петров, Кристаллография 6, 633 (1961).
 172. А. С. Сонин, С. С. Горбач, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 1998 (1965).
 173. Ю. М. Поплавко, Л. П. Соломонова, ФТТ 8, 2455 (1966).
 174. И. С. Желудев, УФН 88, 253 (1966).
 175. В. А. Шамбуров, О. Г. Влох, Радиотехника и электроника 9, 505 (1964).
 176. А. Г. Анистратов, К. С. Александров, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1129 (1967).
- 31, 1129 (1967).
 177. А. С. Сонин, В. Э. Перфилова, А. С. Василевская, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1125 (1967).
 178. М. V. Ноbden, J. Warner, Phys. Lett. 22, 243 (1966).
 179. В. С. Майдана, К. С. Василевская, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1125 (1967).
- 179. R. C. Miller, A. Savage, Proc. Internat. Meet. Ferroélectricity, Prague, v. 1, 1966, p. 405.

- 180. D. Meyerhofer, Phys. Rev. 112, 413 (1958).
 181. W. J. Merz, Phys. Rev. 91, 513 (1953).
 182. W. Kinase, J. Kobayashi, Y. Yamada, Phys. Rev. 116, 348 (1959).
 183. W. Kinase, Y. Ishibashi, S. Hyakubu, J. Phys. Soc. Japan 20, 1438 (1965).

- (1963).
 184. W. N. Lawless, Phys. Rev. 138, A1751 (1965).
 185. Л. Б. Мейснер, А. С. Сонин, ФТТ 7, 3657 (1965).
 186. А. С. Сонин, Л. Б. Мейснер, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1122 (1967).
 187. P. W. Forsbergh, Phys. Rev. 76, 1187 (1949).
 188. W. N. Lawless, R. C. De Vries, J. Appl. Phys. 35, 2638 (1964).
 189. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, ФТТ 8, 107 (1966).
 190. J. Е. Geusic, S. К. Кигtz, L. G. Van Uitert, S. H. Wemple, Appl. Phys. Lett. 4, 141 (1964). Phys. Lett. 4, 141 (1964). 191. F. S. Chen, J. E. Geusic, S. K. Kurtz, J. G. Skinner, S. H. Wem-
- ple, J. Appl. Phys. 37, 388 (1966).
- 192. Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник, А. А. Бережной, И. Е. Мыль-
- никова, ФТТ 10, 467 (1968). 193. А. А. Бережной, В. Н. Бухман, С. П. Кудинова, И. Е. Мыль-никова, ФТТ 10, 255 (1968). 194. А. А. Бережной, Тезисы Всесоюзн. межвузовской конф. по элементам радио-
- электрон. устройств и микрорадиоэлектронике на диэлектриках, Киев, май 1967 г.
- W. A. Bonner, E. F. Dearborn, J. E. Geusic, H. M. Marcos, L. C. Van Uitert, Appl. Phys. Lett. 10, 163 (1967).
 A. R. Johnston, J. M. Weingart, J. Opt. Soc. Am. 55, 828 (1965).
- 197. А. С. Василевская, В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1132 (1967). 198. А. С. Сонин, В. А. Перфилова, А. С. Василевская, Изв. АН СССР,
- сер. физ., 29, 969 (1965). 199. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Кристаллография 11, 614 (1966). 200. Н. Р. Иванов, Л. А. Шувалов, Кристаллография 11, 760 (1966).

- 201. А. С. Василевская, А. С. Сонин, И. А. Слепков, Кристаллография 11, 749 (1966).

- 202. А. С. Василевская, А. С. Сонин, Кристаллография 12, 303 (1967). 203. А. С. Сонин, А. С. Василевская, ФТТ 9, 1951 (1967). 204. О. Г. Влох, Л. Ф. Луцив-Шумский, Укр. физ. ж. 10, 1119 (1965). 205. О. Г. Влох, Л. Ф. Луцив-Шумский, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1139 (1967)
- 206. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1136 (1967).

- 207. В. Э. Перфилова, А. С. Сонин, Из. Аносси, сер. 403., 51, 1150 (1957). 208. И. С. Рез, УФН 93, 633 (1967). 209. Р. V. Lenzo, E. G. Spencer, А. А. Ваllman, Appl. Phys. Lett. 11, 23 (1967).
- 210. È. A. Giess, G. Burns, D. F. O'Kane, A. W. Smith, Appl. Phys. Lett. 11, 233 (1967).
- 211. J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh, L. G. van
- 211. J. E. Geusic, H. J. Levinstein, J. J. Rubin, S. Singh, L. G. van Uitert, Appl. Phys. Lett. 11, 269 (1967).
 212. L. G. van Uitert, S. Singh, H. J. Levinstein, J. E. Geusic, W. A. Bonner, Appl. Phys. Lett. 11, 161 (1967).
 213. H. Futama, R. Pepinsky, J. Phys. Soc. Japan 17, 725 (1962).
 214. H. P. Иванов, Л. А. Шувалов, А. В. Миренский, Т. Д. Шнырев, Кристаллография 12, 307 (1967).
 215. Р. Пепинский, Тезисы докладов на симпозиуме по ферромагнетизму и сег-нетознектичеству. И. 1963. стр. 91

- нетоэлектричеству, Л., 1963, стр. 91. 216. Н. I wasaki, J. Phys. Soc. Japan 20, 1783 (1965). 217. Л. А. Шувалов, Н. Р. Иванов, Кристаллография 9, 363 (1964). 218. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, Проблемы нелинейной оптики, сер. «Итоги

- науки», Изд. ВИНИТИ, М., 1964. 219. С. А. Ахманов, Р. В. Хохлов, УФН 88, 439 (1966).

- 220. Н. Бломберген, Нелинейная оптика, М., Изд-во «Мир», 1966. 221. D. A. Kleinman, Phys. Rev. 126, 1977 (1962). 222. R. C. Miller, Phys. Rev. 131, 95 (1963); 134, A1313 (1964); Appl. Phys. Lett. 5, 17, 1964.
- 223. В. С. Суворов, А. С. Сонин, Кристаллография 11, 832 (1966). 224. R. C. Miller, A. Savage, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, 224. К. С. Міїгег, А. Savage, Proc. Internat. Meet. Ferroelectricity, Frage v. 1, 1966, p. 405.
 225. R. С. Міїгег, G. D. Boyd, A. Savage, Appl. Phys. Lett. 6, 77 (1965).
 226. М. V. Нов den, J. Warner, Phys. Lett. 22, 243 (1966).
 227. В. С. Суворов, А. А. Филимонов, ФТТ 9, 2131 (1967).
 228. N. T. Adams, J. J. Barret, IEEE J. Quant. Electr, 2, 430 (1966).
 229. H. J. Borshardt, P. E. Bierstedt, Appl. Phys. Lett. 8, 50 (1966).
 230. C. P. Wen, R. F. Mayo, Appl. Phys. Lett. 9, 135 (1966).
 231. M. C. Frace, B. W. Kledzie M. Kestigian, A. B. Smith Appl. Phys.

- 231. M. I. Grace, R. W. Kledzie, M. Kestigian, A. B. Smith, Appl. Phys. Lett. 9, 155 (1966).
- 232. С. G. Spencer, P. V. Lenzo, J. Appl. Phys. 38, 423 (1967). 233. В. Леманов, А. Б. Шерман, Г. А. Смоленский, Н. Б. Ангерт, В. П. Клюев, ФТТ 10, 1720 (1968).
- 234. К. Н. Баранский, ДАН СССР 114, 517 (1957). 235. А. W. Warner, M. Onoe, G. A. Coquin, J. Acoust. Soc. Am. 42 1223 (1967).
- 236. А. И. Ахиезер, ЖЭТФ 8, 1318 (1938).
 237. Т. О. Woodruff, H. Ehernreich, Phys. Rev. 123, 1553 (1961).
 238. R. Kern, J. Phys. Chem. Solids 23, 249 (1962).
 239. J. Harbeke, J. Phys. Chem. Solids 24, 957 (1963).

- 240. А. Греков, В. А. Ляховицкая, А. И. Родин, В. М. Фридкин, ДАН СССР 169, 810 (1966). 241. А. А. Греков, В. А. Ляховицкая, А. И. Родин, В. М. Фридкин, ФТТ 8, 3092 (1966).

- ФТТ 8, 3092 (1966).
 242. К.Гулямов, В.А.Ляховицкая, Н.А.Тихомирова, В.М. Фридкин, ЦАН СССР 161, 1060 (1965).
 243. В. М. Фридкин, К.Гулямов, В.А.Ляховицкая, В. Н. Носов, Н.А. Тихомирова, ФТТ 8, 6 (1966).
 244. В. М. Фридкин, Е.И. Герзанич, И.И.Грошик, В.А. Ляховицкая, В. Н. носов, ная, Письма ЖЭТФ 4, 201 (1965).
 245. В. М. Фридкин, К.Гулямов, В.А. Ляховицкая, В. Н. Носов, Н.А. Тихомирова, ФТТ 8, 1907 (1966).
 246. В. М. Фридкин, Письма ЖЭТФ 3, 252 (1966).
 247. Б. П. Григас, И. П. Григас, Р. П. Беляцкас, ФТТ 9, 1532 (1967).
 248. G. S. Pawley, W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, Phys. Rev. Lett. 17, 753 (1966).

- Lett. 17, 753 (1966). 249. J. Goldak, C. S. Barrett, D. Innes, W. Youdelis, J. Chem. Phys.
- 44, 3323 (1966).

- 250. J. N. Bierly, L. Muldawer, O. Beckman, Acta Met. 11, 447 (1963)
- 251. P. W. Anderson, E. I. Blount, Phys. Rev. Lett. 14, 217 (1965).

- 252. В. Л. Гуревич, А. И. Ларкин, Ю. А. Фирсов, ФТТ 4, 185 (1962). 253. М. L. Cohen, Rev. Mod. Phys. 36, 240 (1964). 254. М. L. Cohen, Phys. Rev. 134, A511 (1964). 255. J. F. Scholley, W. R. Hostler, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 12, 474 (1964).
- 256. J. F. Schooley, W. R. Hostler, E. Ambler, J. H. M. L. Cohen, C. S. Koonce, Phys. Rev. Lett. 14, 305 (1965). J. H. Becker,
- 257. W. R. Thurber, Тезисы докл. на 10-й конф. по физике низких температур,
- 257. W. H. I. I. I. J. B. I., Teshen doki. A. To-n Kohp. no passive maskix feasibility, C124, M., 1966, стр. 201.
 258. G. A. Smolensky, V. A. Joffe, Communicat. de Colleque internat. de magnet. de Grenoble 2—6 Juillet, 1958, Commun., № 71.
 259. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, ЖТФ 28, 1491 (1958); Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, К. М. Акрановская, М. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, В. А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, Акрановская, С. Н. Попов, А. Исунов, А. И. Акрановская, С. Н. Попов, А пов. ЖТФ 28, 2152 (1958); В. А. Исупов, А. И. Аграновская, Н. П. Хучуа, Изв. АН СССР, сер. физ., 24, 1271 (1960). 260. В. А. Боков, И. Е. Мыльникова, Г. А. Смоленский, ЖЭТФ 42,
- 643 (1962).
- 261. F. Bertaut, F. Forrat, P. Fang, Compt. rend. Acad. Sci. 256, 1958 (1963).
- 262. H. L. Yakel, W. C. Koehler, F. Bertaut, F. Forrat, Acta Ctyst. 16, 957 (1963).
- 263. W. C. Koehler, H. L. Yakel, E. O. Wollan, J. W. Cable, Phys. Lett 9, 93 (1963).
- 264. В. А. Боков, Г. А. Смоленский, С. А. Кижаев, И. Е. Мыльни-кова, ФТТ 5, 3607 (1963).
- 265. E. Ascher, H. Schmid, D. Tar, Solid State Comm. 2, 45 (1964).
- 266. H. Schmid, J. Phys. Chem. Solids 26, 973 (1965). 267. H. Schmid, H. Rieder, E. Ascher, Solid State Comm. 3, 327 (1965). 268. E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, J. Appl. Phys. 37, 1404 (1966).
- 269. Н. Schmid, I. M. Trooster, Solid State Comm. 5, 31 (1967). 270. Г. А. Смоленский, ФТТ 4, 1095 (1962). 271. Г. М. Недлин, ФТТ 4, 3569 (1962). 272. А. И. Мицек, Г. А. Смоленский, ФТТ 4, 3581 (1962).

- 273. Г. М. Недлин, ФТТ 7, 739 (1965). 274. В. Н. Любимов, ФТТ 5, 951 (1963). 275. Л. А. Шувалов, Н. В. Белов, Кристаллография 7, 192 (1963).
- 276. В. П. Плахтий, Е. И. Мальцев, Д. М. Каминкер, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 436 (1964). 277. С. В. Киселев, Р. П. Озеров, Г. С. Жданов, ДАН СССР 145, 1255
- (1962).
- 278. С. А. Кижаев, В. А. Боков, ФТТ 8, 1957 (1966).
- 279. В. А. Боков, С. А. Кижаев, И. Е. Мыльникова, А. Г. Тутов, А. Г. Остроумов, Изв. АН СССР, сер. физ., 28, 436 (1964). 280. В. А. Боков, С. А. Кижаев, И. Е. Мыльникова, А. Г. Тутов, ФТТ
- 6, 3038 (1964).
- 281. Г. А. Смоленский, В. М. Юдин, Е. С. Шер, Ю. Е. Столыпин, жэто 43, 877 (1962). 282. С. В. Киселев, Р. П. Озеров, Г. С. Жданов, ДАН СССР 145, 1255
- (1962).
- 283. С. В. Киселев, А. Н. Кшнякина, Р. П. Озеров, Г. С. Жданов, ФТТ 5, 3312 (1963).
- 284. Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, С. П. Соловьев, Е.В. Безус, В. В. Иванова, С. А. Федулов, А. Г. Капышев, Кристаллография 5, 620 (1960).
- 285. Н. Н. Крайник, Н. П. Хучуа, В. В. Жданова, В. А. Евсеев, ФТТ 8, 816 (1966).
- 286. I. Chappert, Phys. Lett. 17, 229 (1965).
- 287. Г. А. Смоленский, Н. Н. Крайник, Н. П. Хучуа, С. А. Кижаев, Ю. М. Юдин, В. В. Жданова, И. Е. Мыльникова, Тезисы докл. 7-го Междунар. конгресса кристаллографов, Москва, 12—21 июля, 1966, XII, стр. 59.
- 288. Ю. Е. Рогинская, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, ЖЭТФ 48, 1224 (1965).
- 289. Л. И. Шворнева, Ю. Н. Веневцев, ЖЭТФ 49, 1038 (1965). 290. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, А. И. Аграновская, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 1333 (1961).

- 291. Л. И. Шворнева, Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Неорг. мат. 2. 1856 (1966). 292. С. А. Кижаев, В. А. Боков, О. В. Качалов, ФТТ 8, 265 (1966).
- 293. E. F. Bertaut, R. Pauthenet, M. Mercier, Phys. Lett. 18, 13 (1965).

- 293. Е. F. Bertaut, R. Pauthenet, M. Mercier, Phys. Lett. 18, 13 (1965).
 294. К. Коhn, А. Tasaki, J. Phys. Soc. Japan 20, 1273 (1965).
 295. И. Г. Исмаилзаде, С. А. Кижаев, ФТТ 7, 298 (1965).
 296. Ph. Coeuré, P. Guinet, J. C. Peuzin, G. Buisson, E. F. Bertant, Proceed. Internat. Meet. Ferroelectricity, Prague, v. 1, 1966, p. 332.
 297. E. F. Bertaut, M. Mercier, Phys. Lett. 5, 27 (1963).
 298. E. F. Bertaut, R. Pauthenet, M. Mercier, Phys. Lett. 7, 110 (1963).
 299. E. F. Bertaut, M. Mercier, R. Pauthenet, J. Phys. 25, 550 (1964).
 300. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Г. М. Недлин, всб. «Сепнетоэлектрики», Ростов, Изд-во Ростовского университета 1968. стр. 129. ситета, 1968, стр. 129.
- 301. Ю. Н. Веневцев, Г. С. Жданов, Ю. А. Рогинская, Ю. Я. Томаш-польский, В. И. Любимов, Л. И. Шворнева, К. П. Митрофанов, А. С. Висков, в сб. «Сегнетоэлектрики», Ростов, Изд-во Ростовского
- университета, 1968, стр. 155. 302. С. А. Smolenskii, V. А. Вокоv, V. А. Isupov, N. N. Krainik, G. M. Nedlin, Helv. Phys. Acta 41, 1187 (1968).