Том 112, вып. 4

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

537.226.33

несобственные сегнетоэлектрики

А. П. Леванюк, Д. Г. Санников

СОДЕРЖАНИЕ

1.	Термодинамическая теория	561
	а) Определение (564). б) Параметр фазового перехода (563). в) Термодина-	
	мический потенциал (564). г.) Смещанные инвалианты (565). л.) Фазы и фазо-	
	μ на партами (566) а) Преметридание знама и (568) μ (568) μ	
	вые диаграммы (300). с) дизлектрические аномалии (300). м) Фазовые пере-	
	ходы между несимметричными фазами (571). 3) О применимости теории фазо-	
	вых переходов Ландау (573). и) Домены (575).	
2.	Колебательный спектр кристалла вблизи точки фазового перехода	57 7
	а) Нормальные координаты и параметр фазового перехода (577). б) Нормаль-	
	ные колебания (579).	
з.	Обсуждение экспериментальных данных	581
	а) Редкоземельные молибдаты (581). б) Борациты (583). в) Тригидроселениты	
	рубидия и натрия (585). г) Другие несобственные сегнетоэлектрики (586).	
4.	Заключение	587
Ц	итированная литература	58 8

1. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ

а) О п р е д е л е н и е. На основе феноменологической теории фазовых переходов Ландау¹, впервые примененной к сегнетоэлектрическим переходам Гинзбургом², были успешно объяснены диэлектрические аномалии и другие особенности целого ряда сегнетоэлектриков (см., например, ^{3, 4}). Роль параметра фазового перехода в теории Гинзбурга играет поляризация. Однако могут быть сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых поляризация не является параметром перехода. Впервые на такую возможность указал Инденбом ⁵.

Фазовый переход называется сегнетоэлектрическим, если при переходе возникает спонтанная поляризация. Но отсюда еще не следует, что именно поляризация должна быть нараметром сегнетоэлектрического перехода, — вообще говоря, при фазовом перехода может возникать величина, которая не является параметром перехода. Например, в титанате бария при переходе из кубической в тетрагональную фазу возникает и спонтанная деформация. Однако параметром перехода является поляризация, поскольку возникновение ее полностью описывает то понижение симметрии, которое происходит в титанате бария при фазовом переходе, а возникновение деформации — лишь частично. В самом деле, если поляризовать кубическую фазу вдоль ребра куба, то получится тетрагональная фаза той же симметрии, что и наблюдаемая в эксперименте, даже когда кристалл механически зажат. Если же кубическую фазу деформировать, то получится тетрагональная фаза более высокой симметрии: любая однородная деформация сохраняет центр симметрии, а в тетрагональной фазе титаната бария

1 УФН, т. 112, вып. 4

его нет, поскольку фаза полярная (рис. 1). Спонтанная деформация возникает в титанате бария как следствие спонтанной поляризации, являясь эффектом второго порядка (компоненты тензора деформации u_{ij} и вектора поляризации P_i связаны соотношениями вида $u_{zz} \sim P_z^2$).

Естественно, что спонтанная поляризация может возникнуть при фазовом переходе тоже как эффект второго или более высокого порядка, сопровождая более сложное изменение кристаллической (или магнитной) структуры вещества. Параметром перехода в этом случае является не поляризация, а величина, имеющая другой физический смысл. Если теперь



Рис. 1. Схематическое изображение элементарной ячейки обычного сегнетоэлектрика (титанат бария).

 а) Исходная кубическая фаза: б) результат ее искажения, описываемого параметром перехода — поляризацией; в) результат ее пеформации;
 в) тетрагональная фаза.

HOTO UNERTPA BOMBAN

поляризовать в нужном направлении исходную фазу кристалла, то получится полярная фаза иной структуры и более высокой симметрии, чем та, которая возникает при фазовом переходе (рис. 2). Иными словами, переход осуществляется не в высшую полярную подгруппу пространственной группы симметрии исходной фазы⁵.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы, для которых параметром перехода является не поляризация, а величина, имеющая другой физический смысл и обладающая другими трансформационными свойствами (см. раздел б), называются несобственными сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Сегнетоэлектрики с та-Кими переходами называются несобственными (improper) *). Несобственные сегнетоэлектрики существенно отличаются по целому ряду свойств (диэлектрическим аномалиям, особенностям фононного спектра вблизи точки пере-

хода, характеру двойникования и др.) от обычных сегнетоэлектриков. Отметим, что если поляризация и некоторая другая величина связаны

линейно, то они могут возникнуть при фазовом переходе как эффекты одного порядка. Какую из величин в этом случае целесообразно считать параметром перехода, определяют обычно из дополнительных физических соображений. Даже если такой величиной не оказывается непосредственно поляризация, например, в дигидрофосфате калия — это степень протонного упорядочения, фазовый переход не следует относить к несобственным. Действительно, величина, играющая роль параметра перехода, обладает теми же трансформационными свойствами, что и поляризация, фазовый переход происходит в выстую полярную подгруппу группы симметрии исходной фазы, диэлектрические аномалии и другие свойства, по существу, такие же, как и в том случае, когда роль параметра перехода играет непосредственно поляризация.

Теоретически существование несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов было предсказано сравнительно давно ⁵. Пример такого перехода можно найти уже в книге Любарского ⁷, который, однако,

^{*)} Это название предложил Дворжак 6.

не обратил внимания на его особенности. В работах ⁵ основное внимание уделялось вопросам симметрии. Термодинамическая теория диэлектрических аномалий несобственных сегнетоэлектриков развивалась в работе ⁸. Первым сегнетоэлектриком, который на основе экспериментальных данных удалось надежно отнести к несобственным, был молибдат гадолиния ⁹, ¹⁰ *). К настоящему моменту известен уже целый ряд несобственных

сегнетоэлектриков. Поэтому своевременно рассмовполне треть подробнее их основные свойства и сопоставить выводы теории с экспериментальными данными. Естественно при этом сделать упор на феноменологическую теорию, которая основывается на теории фазовых переходов Ландау 1, — она дает возможность рассмотреть с едиточки зрения наиболее ной характерные свойства несобственных сегнетоэлектриков **).

б) Параметр фазоперехода. вого Кристаллическая и магнитная структура кристалла определяется соответственно функциями плотности зарядов о (r) и токов ј (r). При фазовом переходе меняется симметрия кристалла, т. е. меняется симметрия функции р (r) или j (r). Параметром фазового перехода в теории Ландау являются величины, характеризующие изменение этих функций. Удобно представлять изменение кристаллической структуры ***) как результат смещения подрешеток (переход типа смещения), либо как некоторое упорядочение (переход типа порядок беспорядок). Параметром перепопрешеток (см. гл. 2) либо



Рис. 2. Схематическое изображение элементарной ячейки несобственного сегнетоэлектрика (фазовый переход $C_{2h}^{s} \leftrightarrow C_{s}^{s}$).

а) Исходная фаза; б) результат ее искажетия, огисываемого параметром перехода; е) результат се поляризации вдоль оси х; г) несвиметричная фаза. Параметр перехода пропорпионален смещениям ионов на рис. б). Картина возможных смещения упрошена. Ионы сситаются недеформирусмыми, обазы рис. а) и е) обладают более высокой симетрией, чем фазы рис. б) и г). При переходе от системы ноординат (х, у) к (х', у') (другой выбор элементарной ячейки) знани сленгов ионов по оси у мединотся, а по оси х не меняются. Отсюда следует, что поляризация пропорциональна квадрату параметра перехода.

хода являются соответственно величины, характеризующие смещение подрешеток (см. гл. 2) либо степень упорядочения.

Однако в феноменологической теории фазовых переходов не существенно, какой конкретный физический смысл имеет параметр перехода, т. е. какие атомы и каким образом смещаются или упорядочиваются. Существенными являются лишь трансформационные свойства параметра перехода, т. е., то, как он преобразуется под действием операций симметрии исходной фазы.

^{*)} Первым сегиетоэлектриком, который предположительно рассматривался как несобственный, был фторбериллат аммония ¹¹ (см. раздел г) гл. 3).

^{**)} Об ограниченности такого подхода см. раздел з).

^{***)} Несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход с изменением магнитной структуры кристалла, возможно, наблюдается лищь в одном веществе (см. раздел б) гл. 3). Поэтому для определенности будем говорить только об изменении кристаллической структуры.

Параметр фазового перехода преобразуется по одному из неприводимых представлений группы симметрии исходной фазы кристалла. Число компонент параметра перехода равно размерности соответствующего представления. Данное неприводимое представление, если оно неодномерно, может отвечать, вообще говоря, переходам в несколько фаз (разной симметрии). Фактически реализуется та из фаз, которая соответствует минимуму термодинамического потенциала при данных значениях констант кристалла.

Отметим, что при всех известных в настоящее время несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходах меняется трансляционная симметрия кристалла. Это означает, что параметр фазового перехода не инвариантен по отношению к некоторым трансляциям, т. е. преобразуется по одному из неприводимых представлений пространственной группы симметрии исходной фазы. Возможны, однако, несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы без изменения трансляционной симметрии кристалла ⁵. Параметр перехода в этом случае преобразуется по одному из неприводимых представлений точечной группы симметрии исходной фазы кристалла, т. е. является тензорной величиной.

в) Термодинамический потенциал. Феноменологическая теория Ландау основывается на разложении термодинамического потенциала в ряд по компонентам параметра перехода и другим физическим величинам. Термодинамический потенциал может зависеть только от инвариантных комбинаций указанных величин. Конкретный вид этих инвариантных определяется трансформационными свойствами параметра перехода и других величин, т. е. теми представлениями группы симметрии исходной фазы кристалла, по которым они преобразуются. Рассмотрим сначала возможную зависимость термодинамического потенциала от компонент параметра перехода.

Случай однокомпонентного параметра перехода с точки зрения несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода не представляет интереса (см. раздел г)). Остановимся подробно на случае двухкомпонентного параметра перехода (который преобразуется по двумерному неприводимому представлению). Обозначим компоненты через η и §. Для описания известных в настоящее время экспериментальных данных по несобственным сегнетоэлектрикам (см. гл. З) практически достаточно рассмотреть два вида термодинамического потенциала, исследованных соответственно в работах ⁸, ¹², ¹³:

$$\Phi = \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta_1'}{4} (2\eta\xi)^2 + \frac{\beta_2'}{4} (\eta^2 - \xi^2)^2 + \frac{\gamma}{6} (\eta^2 + \xi^2)^3 + \frac{\delta}{8} (2\eta\xi)^4, \quad (1)$$

$$\Phi = \frac{\alpha}{2} (\eta^2 + \xi^2) + \frac{\beta_1'}{4} (2\eta\xi)^2 + \frac{\beta_2'}{4} (\eta^2 - \xi^2)^2 + \frac{\beta_3'}{4} 2\eta\xi (\eta^2 - \xi^2) + \frac{\gamma}{6} (\eta^2 + \xi^2)^3.$$
(2)

В выражениях (1) и (2) приведены инварианты, существенные для дальнейшего, в частности, лишь один инвариант шестого порядка и один (1) восьмого порядка. Учет других инвариантов, шестого и восьмого, а также более высокого порядков фактически не изменит результатов.

Поясним, как получены выражения (1) и (2). Инвариантов первого порядка по η и ξ нет, поскольку параметр фазового перехода по своему смыслу не может быть инвариантной величиной ¹. Инвариант второго порядка для любого неприводимого представления только один ¹: $\eta^2 + \xi^2$. Линейно независимых инвариантов четвертого порядка по η , ξ может быть один, два (1) и три (2). Для того чтобы это показать, рассмотрим представление, по которому преобразуются три величины η^2 , $2\eta\xi$, ξ^2 . Это трехмерное представление (называемое симметризованным квадратом исходного представления) приводимое, так как из него можно выделить единичное, по которому преобразуется величина $\eta^2 + \xi^2$. Единичному представлению отвечает инвариант четвертого порядка по η , ξ : $(\eta^2 + \xi^2)^2$. Оставшееся двумерное представление (его базис $2\eta\xi$, $\eta^2 - \xi^2$) может быть либо неприводимым, либо приводимым. Если оно неприводимое, то ему отвечает один инвариант $(2\eta\xi)^2 + (\eta^2 - \xi^2)^2 = (\eta^2 + \xi^2)^2$, который совпадает с ранее полученным. Таким образом, инвариант четвертого порядка по η, ξ всего один. Этот случай (ему соответствуют несколько разных возможных видов термодинамического потенциала 14) в дальнейтем рассматриваться не будет (см. раздел г)). Если двумерное представление приводимое, то оно разбивается на два одномерных, которые могут быть разными или эквивалентными. Если они разные, то каждому отвечает по одному инварианту: (2ηξ)² и $(\eta^2 - \xi^2)^2$. Всего же линейно независимых инвариантов четвертого порядка по η, ξ — два; см. выражение (1). Если одномерные представления эквивалентные, то будет, очевидно, еще один инвариант $2\eta\xi$ ($\eta^2 - \xi^2$), а всего линейно независимых инвариантов четвертого порядка по η, 5 - три; см. выражение (2). Этим рассмотрением исчерпываются все возможные случаи инвариантов четвертого порядка.

Инвариантов нечетного, в частности, третьего порядка, как можно показать, в обоих случаях термодинамических потенциалов (1) и (2) — нет.

Параметры переходов из трех и большего числа компонент рассматриваться здесь не будут. Хотя известны несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы, параметр которых имеет шесть компонент, однако при описании этих переходов можно фактически ограничиться двумя компонентами (см. раздел б) гл. 3).

г) С ме шанные и нварианты. Для того чтобы исследовать диэлектрические аномалии, которые и специфичны для несобственных сегнетоэлектриков, необходимо учесть зависимость термодинамического потенциала от компонент вектора поляризации P_i . Наиболее надежные экспериментальные данные получены для тех несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов, при которых спонтанная поляризация возникает только вдоль одной кристаллографической оси. Поэтому ограничимся в дальнейшем рассмотрением только одной компоненты вектора P_i (например, P_z , обозначив ее через P), которая преобразуется по одномерному представлению группы симметрии исходной фазы кристалла.

Инвариант второго порядка по P имеет вид P^2 ; инварианты более высокого порядка по P, в отличие от обычных сегнетоэлектриков, не сущестеенны. Остановимся подробнее на смешанных инвариантах, зависящих одновременно от компонент параметра перехода и от P. Основной интерес представляют те инварианты, в которые P входит линейно, — именно они ответственны за возникновение спонтанной поляризации при фазовом переходе *).

Покажем сначала что не может быть несобственного сегнетоэлектрического фазового перехода при однокомпонентном параметре перехода. Действительно, смешанный инвариант, линейный по *P*, может быть лишь комбинацией ηP , где η — параметр перехода. Наличие такого инварианта

^{*)} Как всегда, в теории Ландау имеются в виду фазовые переходы второго рода (или близкие к ним переходы первого рода).

означает, что η и P преобразуются по одному и тому же одномерному представлению, т. е. обладают одинаковыми трансформационными свойствами. Сегнетоэлектрический фазовый переход, следовательно (см. раздел а)), не является несобственным.

Рассмотрим двухкомпонентный параметр перехода η , ξ . Смешанных инвариантов, содержащих η или ξ в первой степени. нет. (Противоположное означало бы, что η и ξ преобразуются так же, как компоненты вектора $P_{i.}$) Смешанные инварианты, квадратичные по η , ξ , могут иметь вид $2\eta\xi P$ и $(\eta^2 - \xi^2)P$.

В случае термодинамического потенциала (1), когда величины $2\eta\xi$ и $\eta^2 - \xi^2$ преобразуются по разным одномерным представлениям, может быть только один из этих инвариантов — либо $2\eta\xi P$, либо $(\eta^2 - \xi^2) P$. Обе возможности эквивалентны, поскольку соответствующие термодинамические потенциалы переходят друг в друга при замене переменных $\eta' + \xi' = \sqrt{2}\eta$, $\eta' - \xi' = \sqrt{2}\xi$.

Таким образом, в выражение (1) при учете его зависимости от *P* и *E* нужно добавить члены

$$\frac{\varkappa}{2}P^{2}+2a\eta\xi P-PE+\frac{\varkappa'}{2}Q^{2}+a'(\eta^{2}-\xi^{2})Q,$$
(3)

где E — напряженность электрического поля вдоль P, Q — компонента некоторого тензора (введение Q понадобится для дальнейшего). В частности, Q может быть другой, чем P, компонентой вектора P_i .

В случае термодинамического потенциала (2), когда величины $2\eta\xi$ и $\eta^2 - \xi^2$ преобразуются по эквивалентным одномерным представлениям, наличие смешанного инварианта $2\eta\xi P$ означает одновременно наличие смешанного инварианта ($\eta^2 - \xi^2$) P. В выражение (2), таким образом, нужно добавить члены

$$\frac{\kappa}{2} P^2 + 2a_1 \eta \xi P + a_2 (\eta^2 - \xi^2) P - PE.$$
(4)

В случае термодинамического потенциала (1) может быть и так, что смешанных инвариантов, квадратичных по η , ξ , нет, но есть смешанный инвариант четвертого по η , ξ порядка: $2\eta\xi$ ($\eta^2 - \xi^2$) *P*. Соответствующие несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы рассматриваться не будут.

Когда величины $2\eta\xi$ и $\eta^2 - \xi^2$ преобразуются по двумерному неприводимому представлению (один инвариант четвертого порядка по η , ξ ; см. раздел в), смешанный инвариант, квадратичный по η , ξ , может быть только типа $2\eta\xi P_x + (\eta^2 - \xi^2) P_y$. Он существует, если компоненты P_x и P_y преобразуются по тому же самому двумерному неприводимому представлению. Спонтанная поляризация возникает при соответствующем сегнетоэлектрическом переходе вдоль двух кристаллографических осей. Такой случай, как уже отмечалось, рассматриваться не будет.

д) Фазы и фазовые диаграммы. При исследовании термодинамических потенциалов (1), (3) или (2), (4), удобно перейти на плоскости η, ξ к полярным координатам ρ, φ:

$$\eta = \rho \cos \varphi, \quad \xi = \rho \sin \varphi. \tag{5}$$

Тогда выражения (1), (3) и (2), (4) принимают соответственно следующий

вид:

$$\Phi = \frac{\alpha}{2} \rho^{2} + \frac{\beta_{1}'}{4} \rho^{4} \sin^{2} 2\varphi + \frac{\beta_{2}'}{4} \rho^{4} \cos^{2} 2\varphi + \frac{\gamma}{6} \rho^{6} + \frac{\delta}{8} \rho^{8} \sin^{4} 2\varphi + \frac{\chi}{2} P^{2} + aP\rho^{2} \sin 2\varphi - PE + \frac{\chi'}{2} Q^{2} + a'Q\rho^{2} \cos 2\varphi, \qquad (6)$$

$$\Phi = \frac{\alpha}{2} \rho^{2} + \frac{\beta_{1}'}{2} \rho^{4} \sin^{2} 2\varphi + \frac{\beta_{2}'}{2} \rho^{4} \cos^{2} 2\varphi + \frac{\beta_{3}'}{2} \rho^{4} \sin 2\varphi \cos 2\varphi + \frac{\gamma}{2} \rho^{6} + \frac{\gamma}{2} \rho^{6} + \frac{\beta_{1}'}{2} \rho^{4} \sin^{2} 2\varphi + \frac{\beta_{2}'}{2} \rho^{4} \sin^{2} \varphi^{2} + \frac{\beta_{2}'}{2} \rho^{4} + \frac{\beta_{2}'}$$

$$D = \frac{\omega}{2}\rho^{2} + \frac{P_{1}}{4}\rho^{4}\sin^{2}2\varphi + \frac{P_{2}}{4}\rho^{4}\cos^{2}2\varphi + \frac{P_{3}}{4}\rho^{4}\sin^{2}\varphi\cos^{2}\varphi + \frac{1}{6}\rho^{6} + \frac{\kappa}{2}P^{2} + a_{1}P\rho^{2}\sin^{2}\varphi + a_{2}P\rho^{2}\cos^{2}\varphi - PE.$$
 (7)

Рассмотрим подробно термодинамический потенциал (6) ⁹ и пренебрежем сначала инвариантом восьмого порядка (он будет учтен ниже, в раздележ)). Равновесные значения ρ , φ , P определяются из условий минимума термодинамического потенциала (6). Система уравнений $\partial \Phi / \partial \rho = 0$, $\partial \Phi / \partial \varphi = 0$, $\partial \Phi / \partial P = 0$ имеет три разных типа решений, которые отвечают трем фазам — исходной 0 и двум несимметричным 1 и 2:

0
$$\rho = 0, \quad P = \frac{1}{\kappa} E, \quad Q = 0;$$
 (8)

1
$$\rho^{2} = \frac{1}{2\gamma} \{ -\beta_{1} + [\beta_{1}^{2} - 4\gamma (\alpha \mp e)]^{1/2} \}, \sin 2\varphi = \mp 1 \quad (\eta = \mp \xi),$$

 $P = \pm \frac{a}{\varkappa} \rho^{2} + \frac{1}{\varkappa} E, \quad \chi = \frac{1}{\varkappa} \left(1 + \frac{\Delta}{[\beta_{1}^{2} - 4\gamma (\alpha \pm e)]^{1/2}} \right), \quad Q = 0;$ (9)

$$2 \quad \rho^{2} = \frac{1}{2\gamma} \{ -\beta_{z} + [\beta_{z}^{2} - 4\gamma\alpha]^{1/2} \}, \quad \sin 2\varphi = -\frac{e}{\beta\rho^{2}} \\ \left(\eta\xi = -\frac{e}{2\beta} \right), \quad P = \frac{1}{\varkappa} \left(1 + \frac{\Lambda}{\beta} \right) E, \quad Q = -\frac{a'}{\varkappa'} \rho^{2} \cos 2\varphi; \quad (10)$$

здесь использованы обозначения

$$\beta = \beta_1 - \beta_2, \ \beta_1 = \beta'_1 - \Delta, \ \beta_2 = \beta'_2 - \Delta', \ \Delta = \frac{2a^2}{\varkappa}, \ \Delta' = \frac{2a'^2}{\varkappa'}, \ e = \frac{2a}{\varkappa} E.$$
(11)

Выражение для диэлектрической восприимчивости $\chi = dP/dE$ приводится только в (9), а в (8) и (10) оно очевидно. Фаза 1 — полярная, фаза 2 неполярная. Фаза 2 могла бы тоже быть полярной (см. текст после формулы (3)). Такой случай рассмотрен в работе ¹⁵.

Из анализа вторых производных термодинамического потенциала (6) определяется, какое решение (8) — (10) отвечает минимуму термодинамического потенциала, т. е. какая фаза устойчива. Такой анализ приводит к следующим неравенствам, характеризующим границы устойчивости фаз:

$$0 \quad \alpha \geqslant \alpha_0$$

где

$$\alpha_0 = |e|, \quad \beta_{\pm} = \frac{|e|}{2\alpha} \{-\beta_2 \pm [\beta_2^2 - 4\gamma\alpha]^{1/2}\}.$$

Отметим, что число различных решений в фазе 1 (9) и в фазе 2 (10) равно четырем ($\varphi = \pi/4$, $3\pi/4$, $5\pi/4$, $7\pi/4$ в фазе 1 и $\varphi = 0$, $\pi/2$, π , $3\pi/2$ в фазе 2 при E = 0). Каждое из четырех решений отвечает (при E = 0) одинаковому значению термодинамического потенциала (6). Это значит, что кристалл в несимметричных фазах 1, 2 может быть разбит на домены четырех типов.

Рассмотрим термодинамический потенциал (7) ¹³. В отличие от термодинамического потенциала (6) теперь будет два разных типа решений, которые отвечают двум фазам — исходной (8) и одной несимметричной. Решения для несимметричной (полярной) фазы при E = 0 имеют вид

$$\rho^{2} = \frac{1}{2\nu} \{ -\beta + [\beta - 4\gamma \alpha]^{1/2} \}, \qquad (13a)$$

$$\beta = \beta_1 \sin^2 2\varphi + \beta_2 \cos^2 2\varphi + \beta_3 \sin 2\varphi \cos 2\varphi, \qquad (136)$$

$$\operatorname{tg} 4\varphi = \frac{\beta_3}{\beta_2 - \beta_1}, \quad P = -\frac{a_1}{\varkappa} \rho^2 \sin 2\varphi - \frac{a_2}{\varkappa} \rho^2 \cos 2\varphi, \quad (13B)$$

где

$$\beta_1 = \beta'_1 - \frac{2a_1^2}{\varkappa}, \quad \beta_2 = \beta'_2 - \frac{2a_2^3}{\varkappa}, \quad \beta_3 = \beta'_3 - \frac{4a_1a_2}{\varkappa}$$

Решений при $E \neq 0$ в явном виде получить не удается. Всего различных решений (13) — восемь. Однако число устойчивых решений (13) при любых фиксированных значениях коэффициентов термодинамического потенциала (7) равно четырем. Таким образом, в несимметричной фазе (13) может быть четыре разных домена (как и в фазах 1, 2).

Подчеркнем, что для термодинамических потенциалов (6) и (7) число несимметричных фаз разное. В случае (6) несимметричных фаз несколько (как будет показано ниже в разделе ж)) — три: 1, 2, и 3, а в случае (7) одна. Последнее связано с тем, что двумерное представление, по которому в случае (7) преобразуются компоненты параметра перехода η, ξ, математически приводимо и распадается на два комплексно сопряженных одномерных представления. Отметим, что поскольку различные виды термодинамического потенциала (например, (6) и (7)) отвечают различным типам неприводимых представлений, то число фаз могло бы быть найдено не из термодинамического потенциала, а непосредственно из анализа свойств матриц соответствующих неприводимых представлений. Такой подход, по существу, был использован в работе ¹⁴.

е) Диэлектрические аномалии. Рассмотрим диэлектрические аномалии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе $0 \leftrightarrow 1$. Этот переход — второго рода, если $\beta_1 > 0$ (11), и первого рода, если $\beta_1 < 0$. Когда переход второго рода, можно пренебречь в термодинамическом



Рис. 3. Зависимость *P* и χ от *T*, $\alpha = \widetilde{\alpha}$ (*T* — θ), для фазового перехода $0 \leftrightarrow 1$ ($\beta < 0$) второго рода ($\beta_1 > 0$). Штриховой линией показаны зависимости при $E \neq 0$: $\alpha_0 = |e|$, $P_0 = |E|/\kappa_0$, $\chi = 1/\kappa$, $\chi_1 = [1 + (\Delta/\beta_1)/\kappa$.

потенциале (6) инвариантом шестого порядка. Выражения (8) для ρ^2 и χ тогда упростятся и примут вид

$$1 \quad \rho^2 = -\frac{\alpha \mp \theta}{\beta_1} , \quad \chi = \frac{1}{\varkappa} \left(1 + \frac{\Delta}{\beta_1} \right) . \tag{14}$$

На рис. З представлены температурные аномалии *P* и χ (14), (9). Они получены при обычном в теории Ландау предположении ¹, что только один коэффициент α в термодинамическом потенциале (6) зависит от температуры T и притом линейно, $\alpha = \tilde{\alpha} (T - \theta)$. Метастабильные решения (14), (9) при $E \neq 0$ на рис. 3, так же как и на последующих рис. 4,8, не приводятся. Зависимость P от E в фазе 1 ($\alpha < 0$) имеет вид петли гистерезиса, ее максимальная ширина определяется значением $E = | \varkappa \alpha \beta / 2a\beta_2 |$.

Из рис. З и соотношений (14), (9) видно, что рассматриваемый фазовый переход отличается от обычного сегнетоэлектрического перехода следующими особенностями. Спонтанная поляризация P_s зависит от температуры T не как $|T - \theta|^{1/2}$, а линейно: $\sim |T - \theta|$. В электрическом поле Eпереход не размывается, а сохраняет резкость, сдвигаясь в сторону больших температур. Диэлектрическая восприимчивость χ изменяется при температуре перехода θ скачком и не подчиняется закону Кюри — Вейсса.

Поясним эти особенности. Линейная зависимость $P_s(T)$ следует (как это отмечалось уже в работе ⁵) просто из того факта, что смешанный инвариант $\eta \xi P$ в термодинамическом потенциале (6) линеен по P и квадратичен по $\eta \xi$. Поэтому $P_s \sim \eta_s \xi_s$, а η_s и ξ_s меняются каждая с температурой $\sim | T - \theta |^{1/2}$ (т. е. так, как меняются согласно теории Ландау комноненты параметра перехода при любых фазовых переходах второго рода). В электрическом поле фазовый переход сохраняет резкость, поскольку в несобственных сегнетоэлектриках, в отличие от обычных, поле не устраняет различия в симметрии фаз (см. раздел а)). Зависимость χ от T не подчиняется закону Кюри — Вейсса, поскольку χ не определяется, как в обычных сегнетоэлектриках, коэффициентом α , обращающимся в пуль в точке фазового перехода. Скачкообразное увеличение χ в точке перехода связано с тем, что в исходной фазе η и ξ под действием E не меняются, а в полярной фазе — меняются, давая дополнительный вклад в поляризацию.

Подчеркнем, что рассмотренные диэлектрические аномалии в несобственных сегнетоэлектриках подобны, например, упругим аномалиям в обычных сегнетоэлектриках без пьезоэффекта в исходной фазе. Действительно, термодинамические потенциалы содержат одинаковые по виду смешанные инварианты, соответственно $\eta \xi P$ и, например, $P_x P_y u_{xy}$.

Отсюда в частности следует, что для комплексной диэлектрической восприимчивости в полярной фазе 1 справедливо выражение аналогичное формуле Ландау — Халатникова ¹⁶:

$$\chi = \chi' + i\chi'' = \frac{1}{\kappa} \left(1 + \frac{\Delta/\beta_1}{1 - i\omega\tau} \right), \quad \tau = \frac{\nu}{2|\alpha|}, \quad (15)$$

где ω — частота, τ — время релаксации, ν — коэффициент трения — коэффициент при члене $d\rho/dt$ в уравнении движения. При выводе формулы (15) пренебрегалось в уравнениях движения инерционными членами $\sim d^2\rho/dt^2$ и $\sim d^2P/dt^2$ (формула (14) справедлива при не слишком больших частотах), а также диссипативным членом $\sim dP/dt$. При малых частотах ($\omega \ll 1/\tau$) диэлектрические потери χ'' пропорциональны времени релаксации τ , которое растет с приближением к температуре перехода θ как $T - \theta |^{-1}$ 17.

Аналогичную (15) зависимость от ω и *T* имеют и комплексные упругие податливости, отвечающие тем компонентам тензора деформации, которые линейно входят в смешанные инварианты, квадратичные по η , ξ .

Учет флуктуаций параметра перехода (см. раздел з)) приводит к дополнительной температурной и частотной зависимости χ . Изменение χ'' с Tвблизи θ для малых частот ($\omega \ll 1/\tau$) в обеих фазах имеет вид $\chi'' \sim$ $\sim |T - \theta|^{-3/2}$ в первом порядке теории возмущений ¹⁷. При $\beta_1 < 0$ (11) фазовый переход $0 \leftrightarrow 1$ является переходом первого рода. Температурные аномалии P, χ и зависимость P(E) при разных T представлены на рис. 4 и 5.

• Подчеркнем отличие таких аномалий от аномалий при фазовых переходах первого рода в обычных сегнетоэлектриках. Спонтанная поляризация P_s зависит от T так же, как P_s^2 от T в обычных сегнетоэлектриках.





Рис. 4. Зависимость *P* и χ от *T*, $\alpha = \alpha (T - \theta)$, для фазового перехода $0 \leftrightarrow 1$ ($\beta < 0$) первого рода ($\beta_1 < 0$).

Штриховой линией показаны зависимости при $E \neq 0$; $\alpha' = \beta_1^2/4\gamma$, $\alpha_0 = |\lambda_0|$, $\alpha'_0 = \alpha' + \alpha_0$, $P_0 = |E|/\alpha$, $P' = |\alpha\beta_1|/2\kappa\gamma$, $\chi_0 = 1/\kappa$, $\chi_1 = [1 + (\Delta/\beta_1)]/\kappa$.



Рис. 5. Зависимость P от E при разных T для фазового перехода 0 \iff 1 ($\beta < 0$) первого рода ($\beta_1 < 0$) (см. рис. 4).

a) $\alpha < (7/8) \alpha'; \ 0) (7/8) \alpha' < \alpha < \alpha'; \ e) \alpha' < \alpha. \ \alpha' = \beta_1^2/4\gamma, \ E_{\alpha} = \kappa\alpha/2 |a|, \ E'_{\alpha} = \kappa(\alpha - \alpha')/2 |a|, \ E_1 = \kappa |\beta| (-\beta_2 + [\beta_2^2 - 4\gamma\alpha]^{1/2})/4 |a| \gamma \ P_{\alpha} = E_{\alpha}/\kappa, \ P'_{\alpha} = E'_{\alpha}/\kappa, \ P_1 = E_1/\kappa, \ P' = |a\beta_1|/2\kappa\gamma.$

Скачок P_s в точке перехода в электрическом поле остается неизменным, точнее, меняется слабо, лишь квадратично по E (это изменение можно найти, если учесть в термодинамическом потенциале смешанные инварианты более высокого порядка по P, например, вида ($\eta^2 + \xi^2$) P^2). Аналогично лишь слабо (квадратично) зависит от E температурный гистерезис. С ростом T двойная петля гистерезиса в фазе 0 (см. рис. 5) не исчезает, а отодвигается к бо́льшим значениям E, слабо меняясь по ширине.

Зависимость χ (*T*) в исходной фазе 0 вообще отсутствует, а в полярной фазе 1 тем существеннее, чем переход ближе к переходу второго рода, т. е. чем меньше коэффициент β_1 . Вблизи трикритической точки, где смыкаются линии фазовых переходов первого и второго рода, в полярной фазе $\chi \sim |T - \theta|^{-1/2}, P \sim |T - \theta|^{1/2}$. Заметную температурную зависимость в полярной фазе будет иметь χ и при фазовом переходе второго рода, если он близок к переходу первого рода, т. е. коэффициент $\beta_1 > 0$, но мал (на рис. З зависимость χ (*T*) приведена без учета γ , т. е. для больших значений β_1).

Диэлектрические аномалии при сегнетоэлектрическом переходе между фазами (8) и (13), описываемом термодинамическим потенциалом (7), аналогичны ¹³ рассмотренным при фазовом переходе $0 \leftrightarrow 1$. Поэтому результаты соответствующих расчетов, которые к тому же очень громоздки здесь не приводятся (см. ¹³).

Выше были рассмотрены диэлектрические аномалии, так как именно они специфичны для сегнетоэлектрических фазовых переходов. Аномалии других величин не специфичны для таких переходов. Представляет интерес лишь очевидное различие зависимости этих величин от электрического поля (поляризации) в обычных и в несобственных сегнетоэлектриках. Действительно, в обычных сегнетоэлектриках поле непосредственно влияет на параметр перехода — поляризацию (является силой, сопряженной параметру перехода), а в несобственных сегнетоэлектриках это не так. Поэтому связь величин (например, характеризующих упругие или оптические свойства) с поляризацией, наведенной полем в параэлектрической фазе, и связь спонтанных значений тех же величин со спонтанной поляризацией в полярной фазе в несобственных сегнетоэлектриках, в отличие от обычных, различна. Это обстоятельство может служить дополнительным экспериментальным подтверждением того, что сегнетоэлектрик — несобственный.

Например, компоненты тензора деформации u_{ij} и вектора поляризации P_i связаны в параэлектрической фазе соотношениями вида $u = \lambda P + qP^2$, где λ и q — соответствующие коэффициенты пьезоэлектрического эффекта и электрострикции. В обычных сегнетоэлектриках те же соотношения сохраняются и для спонтанных значений u_s , P_s в полярной фазе. В несобственных сегнетоэлектриках в полярной фазе u_s определяются в конечном счете спонтанными значениями компонент параметра перехода. Можно и здесь выразить u_s через P_s , но связь эта будет иной, чем $u_s = \lambda P_s + qP_s^2$. Если компонента и связана с P линейно: $u = \lambda P + R\eta\xi$, то в параэлектрической фазе, где E наводит P, а $\eta = \xi = 0$, будет $u = \lambda P$; в полярной фазе $u_s = \lambda P_s + R\eta_s\xi_s$, а $P_s = (2|a|/\varkappa) \eta_s\xi_s$, поэтому $u_s = \lambda' P_s$, где $\lambda' = \lambda + \kappa R/2|a|$. Если компонента u не связана с P линейно: $u = qP^2 + R'(\eta^2 + \xi^2)$, то в параэлектрической фазе $u_s = qP_s^2 + R'(\eta_s^2 + \xi_s^2) = qP_s^2 + \lambda'' P_s$, где $\lambda'' = \kappa R'/|a|$.

Аналогичные соотношения имеют место, очевидно, и для тензора диэлектрической проницаемости ε_{ij} (вместо u_{ij}), описывающего оптические свойства кристалла.

В качестве другого примера можно привести аномалию коэффициента релаксационного поглощения звука Γ, который пропорционален τ — времени релаксации параметра перехода. В обычных сегнетоэлектриках τ ~ χ и, следовательно, $\Gamma \sim \chi$. В несобственных сегнетоэлектриках такой связи $\Gamma \subset \chi$ нет.

ж) Фазовые переходы между несимметричными фазами. В теории обычных сегнетоэлектриков с несколькими полярными осями (например, титаната бария) рассматриваются переходы не только из параэлектрической в полярную фазу, но и между различными полярными фазами. Подобно этому в теории несобственных сегнетоэлектриков целесообразно рассмотреть переходы между различными несимметричными фазами.

Фазовый переход $2 \leftrightarrow 1$ является сегнетоэлектрическим (фаза 2 — неполярная), но по своим свойствам он отличается от обычных (и от несобственных) сегнетоэлектрических переходов. Рассмотрим его подробнее. Обратим внимание на то, что из решений (10) sin $2\varphi = 0$ (при E = 0), отвечающих фазе 2, нельзя перейти в решения (9) sin $2\varphi = \mp 1$, отвечающие фазе 1, путем бесконечно малого изменения величины φ . Фазовый переход $2 \leftrightarrow 1$ может быть только переходом первого рода. Отсюда также следует, что группа симметрии фазы 1 не является подгруппой группы симметрии фазы 2 и наоборот. Поэтому для фазового перехода $2 \leftrightarrow 1$ нельзя ввести характерный параметр, т. е. рассматривать его на основе теории Ландау с исходной фазой 2 или 1. Можно, однако, в качестве исходной фазы для перехода $2 \leftrightarrow 1$ рассматривать фазу 0 (фаза 0 может и не наблюдаться в эксперименте).

При фазовом переходе 2 \leftrightarrow 1 меняется скачком величина φ . Термодинамический потенциал (6) с инвариантами до шестого порядка по компонентам параметра перехода η , ξ содержит лишь sin² 2 φ . Поэтому естественно учесть инвариант восьмого порядка с коэффициентом δ (6), который содержит sin⁴ 2 φ . И, действительно, учет этого инварианта существенно скажется на результатах.

Если в термодинамическом потенциале (6) коэффициент $\delta > 0$, то помимо решений (8) — (10), отвечающих фазам 0, 1, 2, будут еще решения, отвечающие (при E = 0) новой несимметричной фазе 3 (полярной)¹²:

3
$$\rho^{2} = \frac{1}{2\gamma} \{ -\beta_{2} + [\beta_{2} - 4\gamma\alpha]^{1/2} \}, \quad \sin^{2} 2\varphi = \frac{|\beta|}{\delta\rho^{4}} \quad (\eta \neq \xi \neq 0),$$

 $P = -\frac{a}{\varkappa} \rho^{2} \sin 2\varphi, \quad \chi = \frac{1}{\varkappa} \left(1 + \frac{\Delta}{2|\beta|} \right), \quad Q = -\frac{a'}{\varkappa'} \rho^{2} \cos 2\varphi.$ (16)

На рис. 6 изображены границы устойчивости фаз 0, 1, 2 и 3 при E = 0для переходов из фазы 0 второго рода ($\beta_2 > 0$). Фазовый переход 0 \leftrightarrow 3





Рис. 6. Границы устойчивости фаз 0, 1, 2, 3 (E = 0) на плоскости α , β для переходов второго рода ($\beta_2 > 0$). $\alpha'' = (\beta\gamma/\delta) - (|\beta|\beta_2^2/\delta)^{1/2}, \alpha' = \beta_1^2/4\gamma$.

Рис. 7. Решения (8)—(10), (16), отвечающие фазам 0, 1, 2, 3 на плоскости η, ξ.

может иметь место, как видно из рис. 6, лишь в одной точке. Для такого перехода необходимо, чтобы сразу две величины, ρ и ϕ , стали отличными от нуля. Для этого в свою очередь необходимо одновременное изменение знаков у двух коэффициентов термодинамического потенциала (6) α и β , что определяет точку на плоскости α , β , а следовательно, точку и на плоскости давление — температура. Для переходов из фазы 0 первого рода ($\beta_2 < 0$) фаза 3 граничит с фазой 0 по линии.

Фаза 3, таким образом, вклинивается между фазами 1 и 2. Число различных решений (16) равно восьми, т. е. в фазе 3 может быть восемь разных доменов. Диэлектрические аномалии для фазового перехода $0 \leftrightarrow 3$ имеют сходный характер с диэлектрическими аномалиями для перехода $0 \leftrightarrow 1$, изображенными на рис. 3-5.

На рис. 7 для наглядности представлены точками решения (8) — (10), (16) при E = 0. Как видно из этого рисунка, в фазу 3 можно перейти из фаз 0, 1, 2 путем сколь угодно малого изменения величин ρ и φ . Отсюда следует, что группа симметрии фазы 3 является подгруппой групп симметрии всех остальных фаз 0, 1, 2, т. е. фаза 3 — самая несимметричная. Меняя коэффициенты термодинамического потенциала (6), можно пройти через все точки на плоскости ρ , φ , отвечающие четырем фазам 0, 1, 2, 3. Поэтому учет инвариантов более высокого порядка не приведет к появлению новых фаз.

Фазовый переход 2 \leftrightarrow 3 — обычный сегнетоэлектрический. Параметром перехода для него, если за исходную фазу принять фазу 2, является



Puc. 8. Зависимость P и χ от T, $\beta = \tilde{\beta} (T - \theta)$, для фазового перехода $2 \leftrightarrow 1$ ($\alpha < 0$). Штриховой линией показаны зависимости при $E \neq 0$. Предполагается, что $\beta_2 > 0$, $\gamma = 0$, $\delta < 0$. $\beta' = |\delta| \alpha^2/\beta_2^2$, $\beta_0 = (\Delta |\delta| E^2/2\kappa)^{1/3}$, $\beta'_0 = \beta' + \Delta\beta_2 |E|/|\alpha\alpha|$, $P_0 = |E|/\kappa$, $P'' = |\alpha\alpha|/\kappa\beta_2$, $\chi_0 = 1/\kappa$.

компонента P. Фазовый переход 1 \leftrightarrow 3 — из полярной фазы в полярную (параметр перехода — величина Q).

Если коэффициент $\delta < 0$, то фаза 3 — неустойчива. Поэтому сегнетоэлектрический фазовый переход 2 \leftrightarrow 1 будет происходить, минуя фазу 3, как переход неизбежно первого рода. Отметим, что очевидное требование отсутствия минимума термодинамического потенциала при $\rho \rightarrow \infty$ удовлетворяется и при $\delta < 0$, если $\delta + \delta_1 > 0$ и $\delta_1 + \delta_2 > 0$, где δ_1 и δ_2 коэффициенты при двух других инвариантах восьмого порядка $\delta_1 (\eta^2 + \xi^2)^4/8$ и $\delta_2 (\eta^2 - \xi^2)^4/8$.

Диэлектрические аномалии при переходе $2 \leftrightarrow 1$ ($\delta < 0$) приведены на рис. 8. Они фактически подобны диэлектрическим аномалиям в фазах 2, 1, при переходах $2 \leftrightarrow 3 \leftrightarrow 1$. Зависимость P(E) при разных T имеет вид, подобный приведенному на рис. 5. Если положить $\delta = 0$, то при фазовом переходе $2 \leftrightarrow 1$ исчезнут температурный гистерезис и двойные петли гистерезиса в фазе 2.

3) О применимости теории фазовых переходов Ландов Ландау. Хорошо известно, что теория фазовых переходов Ландау¹ справедлива лишь в ограниченном температурном интервале. Она неприменима как в непосредственной окрестности точки перехода, так и далеко от нее. В этой теории термодинамический потенциал представляется в виде ряда по степеням параметра фазового перехода η. Из самого факта наличия фазового перехода следует, что коэффициент а при η² меняет знак в точке перехода θ. Все коэффициенты а, β, γ и т. д. термодинамического потенциала разлагаются в ряд по T — θ, и учитываются только первые члены разложений, т. е. принимается простейшая температурная зависимостьэтих коэффициентов.

Очевидно, что на достаточном удалении от точки перехода нельзя ограничиваться первыми членами разложения коэффициентов α, β, γ в ряд по Т — Ө. Кроме того, в несимметричной фазе, где спонтанное значение η возрастает с ростом | $T = \theta$ |, нельзя ограничиваться в разложении термодинамического потенциала в ряд по степеням у лишь несколькими членами. Поэтому, в частности, на основе теории Ландау нельзя описывать. ярко выраженные фазовые переходы первого рода, т. е. переходы, при которых смещения атомов сравнимы с межатомными расстояниями и температура перехода T_c, вообще говоря, далека от точки потери устойчивости симметричной фазы θ . Насколько велик интервал температур, в котором еще справедлива теория Ландау, определяется, строго говоря, конкретными особенностями взаимодействий в кристалле и может быть как порядка θ, так и порядка другой характерной температуры. Таким образом, при описании переходов первого рода (или второго рода, но в достаточно широком интервале температур) необходимо учитывать специфику конкретного вещества.

Для фазовых переходов второго рода или первого рода, близких ко второму, теория Ландау делает определенные заключения и об изменении симметрии при переходе. А именно, изменение симметрии описывается с помощью одного неприводимого представления группы симметрии исходной фазы¹. Для ярко выраженного фазового перехода первого рода изменение симметрии может описываться, вообще говоря, несколькими неприводимыми представлениями. Иными словами, в результате потери устойчивости по одному представлению возникают столь большие сдвиги, что теряется устойчивость и по другому представлению. Такие случаи встречаются, по-видимому, в несобственных сегнетоэлектриках (см. разделы б) и в) гл. 3).

Теория Ландау неприменима и в непосредственной окрестности точки перехода. Эта окрестность различна для фазовых переходов разной природы. Например, она ничтожна мала для переходов в сверхпроводящее состояние и охватывает всю представляющую интерес область температур для переходов в сверхтекучее состояние ¹⁸. Для фазовых переходов с изменением кристаллической структуры, к которым относятся и сегнетоэлектрические переходы, область температур, где теория Ландау не справедлива, может быть существенной.

Физической причиной неприменимости теории Ландау являются пространственно неоднородные флуктуации параметра перехода (корреляционные эффекты)^{18, 19}. Они возрастают по мере приближения к точке перехода из-за возрастающей податливости кристалла по отношению к тем искажениям его структуры, которые возникают при фазовом переходе.

Из-за флуктуаций параметра перехода температурные зависимости коэффициентов α, β, γ оказываются более сложными, чем в теории Ландау. В той области температур, где велики флуктуации, все коэффициенты термодинамического потенциала существенно зависят от температуры. В самой точке фазового перехода второго рода они обращаются в нуль (или в бесконечность). Иными словами, термодинамический потенциал неразложим в точке фазового перехода в ряд по степеням параметра перехода, т. е. обладает в самой точке особенностью ¹.

Флуктуации параметра перехода могут приводить к заметной температурной зависимости и других коэффициентов термодинамического потенциала. Соответственно будут меняться аномалии различных физических величин в той области температур, где велика роль флуктуаций. В теории Ландау такие величины, как, например, теплоемкость или коэффициент сжимаемости при фазовом переходе второго рода, испытывают скачок, не меняясь при подходе к точке перехода¹. Учет флуктуаций параметра перехода приводит к возрастанию этих величин по слабому степенному или логарифмическому закону (см., например²⁰). Как уже отмечалось, при несобственных сегнетоэлектрических переходах аномалия диэлектрической восприимчивости сходна, например, с аномалией коэффициента сжимаемости. Изменения аномалий этих величин, обусловленные флуктуациями, также будут иметь сходный характер.

В кристаллах пространственно неоднородные флуктуации параметра перехода приводят также к тому, что фазовый переход второго рода становится невозможным; он превращается в переход первого рода ²¹. Это обстоятельство связано с особой ролью неоднородных сдвиговых деформаций, возникающих в результате неоднородных флуктуаций параметра перехода. Для фазовых переходов второго рода коэффициент в в термодинамическом потенциале при учете флуктуаций должен обратиться в нуль в той же точке, что и коэффициент а. Учет сдвиговых деформаций приводит к тому, что коэффициент β проходит через нуль раньше коэффициента α. Таким образом, β становится отрицательным, а следовательно, фазовый переход — переходом первого рода. Чем больше область температур, в которой существенны флуктуации, и чем больше связь деформаций с параметром перехода, тем сильнее такой эффект. В некоторых случаях, например, в ферромагнетиках, он практически не заметен, в других — существен ²¹. Отметим, что все известные несобственные сегнетоэлектрические фазовые переходы являются переходами первого рода. Не исключено, что причиной этого в ряде случаев могут быть и флуктуации параметра перехода (см. раздел а) гл. 3). Для выяснения такой связи необходимо более полное и тщательное исследование несобственных сегнетоэлектриков.

и) Д о мены. Как уже отмечалось выше, в полярной фазе 1 есть четыре разных домена, отвечающих четырем эквивалентным (с одинаковым значением термодинамического потенциала) решениям (9). Эти домены различаются спонтанными значениями компонент параметра перехода η и § (см. рис. 7). Кроме того, два домена отличаются от двух других знаком P. Очевидно, что любой домен может быть переведен в другой под действием одного из тех элементов симметрии исходной фазы, которые утрачиваются при переходе в полярную фазу. Поэтому каждому двойнику, возникающему при фазовом переходе, можно сопоставить элемент симметрии исходной фазы, который переводит один домен двойника в другой (таких элементов для данного двойника может быть и несколько).

Если компоненты параметра перехода не тензорные величины, т. е. преобразуются по неприводимому представлению пространственной (а не точечной) группы симметрии исходной фазы, то среди элементов симметрии, утраченных при фазовом переходе, есть трансляция. Эта трансляция является элементом двойникования доменов с одинаковым P (отличающихся знаками и η и ξ). Такие домены (их называют антифазными) не различаются ни по какому тензорному, т. е. макроскопическому, свойству. Данный домен образует с доменами обратной по знаку поляризации P два двойника. Соответствующие элементы двойникования одинаково действуют на Pи по-разному на η и ξ . Энергия и толщина границ этих двух двойников различны и могут совпадать, вообще говоря, лишь при определенных ориентациях границ в кристалле. Все сказанное выше справедливо и для фазы (13). В фазе 3 (16) восемь разных доменов. Эти домены образуют двойники трансляционные (если η и ξ — не тензорные величины), двойники, различающиеся знаком P, знаком Q, знаком и P и Q (при этом все домены отличаются спонтанными значениями η и ξ ; см. рис. 7).

Равновесная доменная структура в сегнетоэлектриках определяется, как известно, соотношением между двумя энергиями — энергией электрического поля, созданного спонтанной поляризацией, и энергией доменных стенок. В обычных и в несобственных сегнетоэлектриках спонтанная поляризация, а следовательно, и электростатическая энергия (незакороченного кристалла) по-разному изменяются с температурой. Температурная же зависимость энергии доменных стенок в обоих случаях одинакова (она одинакова для любых двойниковых границ, возникающих при фазовых переходах второго рода). Отсюда следует, что равновесная ширина доменов будот по-разному изменяться с температурой в обычных и в несобственных сегнетоэлектриках.

Оценим электростатическую энергию для плоскопараллельной пластины толщиной L, разбитой на домены поперечного размера l. Если $l \ll L$, то электрическое поле E, созданное спонтанной поляризацией P_s , проникает в пластину на глубину $\sim l$ и имеет величину $E \sim -4\pi P_s$. Отсюда для энергии, приходящейся на единицу поверхности пластины, получим

$$U_{i} \sim P_{s}El \sim P_{s}^{2}l \sim \left(\frac{a}{\varkappa}\rho_{s}\right)^{2}l \sim \left(\frac{a}{\varkappa}\frac{|\alpha|}{\beta_{i}}\right)^{2}l.$$
(17)

Для энергии единицы поверхности доменной стенки получим

$$U_2 \sim \Phi_s d \sim |\alpha| \rho_s^2 d \sim \frac{\alpha^2}{\beta_1} d \sim \frac{|\alpha|^{3/2} \sigma^{1/2}}{\beta_1} , \qquad (18)$$

где $d \sim (\sigma/|\alpha|)^{1/2}$ — эффективная толщина доменной стенки, σ — коэффициент при градиентных членах вида $\sigma [(\nabla \eta)^2 + (\nabla \xi)^2]$ в термодинамическом потенциале. Равновесный размер доменов l_0 определяется из условия минимума суммарной энергии $U_1 + (U_2L/l)$, приходящейся на единицу поверхности пластины ¹⁷:

$$l_0 = \left(\frac{U_2 L}{U_1 / l}\right)^{1/2} \sim \frac{a \beta_1^{1/2} \sigma^{1/4} L^{1/2}}{\varkappa |\alpha|^{1/4}} \sim |T - \theta|^{-1/4}.$$
 (19)

Как показывает аналогичная оценка, в обычных сегнетоэлектриках l_0 от температуры не зависит. Отсюда следует, в частности, что равновесную доменную структуру в несобственных сегнетоэлектриках получить сложнее, чем в обычных, поскольку для ее поддержания при понижении температуры необходимо постоянное образование новых доменов.

Как видно из соотношения (19), l_o неограниченно возрастает с приближением к температуре перехода θ. И хотя это соотношение справедливо лишь при $l_0 \ll L$, можно из него сделать вывод, что в несобственных сегнетоэлектриках, в отличие от обычных, устойчивость теряется относительно перехода в однодоменное состояние⁸. Поясним это еще следующим образом. В обычном сегнетоэлектрике фазовый переход второго рода происходит, когда коэффициент а в члене а P2/2 термодинамического потенпиала обрашается в нуль. Если кристалл электрически не закорочен, то возникает электрическое поле (называемое деполяризующим), равное при однородной поляризации в пластине величине - 4пР. В термодинамический потенциал нужно тогда добавить энергию дальнодействующего диполь-дипольного взаимодействия — PE/2 (электростатическую энергию), и, следовательно, коэффициент при $P^{2}/2$ будет не α , но $\alpha + 4\pi$. Этот коэффициент в нуль не обращается. Поэтому фазовый переход в однодоменное состояние произойти не может, а осуществляется переход в многодоменное состояние, в котором деполяризующее поле мало.

несобственные сегнетоэлектрики

В песобственных сегнетоэлектриках энергия деполяризующего поля -PE/2 приводит к изменению на 4π не коэффициента α , а коэффициента κ в члене $\kappa P^2/2$ термодинамического потенциала (6). Поэтому и в незакороченном кристалле возможно возникновение при изменении знака α однодоменного состояния. Это состояние является метастабильным, поскольку разбиение на домены энергетически выгодно.

Процессы переполяризации в песобственных сегнетоэлектриках, по сравнению с обычными, не обладают очевидной спецификой. Действительно, переполяризация, как известно, происходит за счет движения доменных границ. Сопротивление движению границ обусловлено в основном различием в споптанных деформациях соседних доменов и существованием неодпородных деформаций в доменных границах, которые взаимодействуют с дефектами кристаллической решетки. Те и другие деформации имеют сходный характер в обычных и в песобственных сегнетоэлектриках. Отметим, что споптанная поляризация P_s в несобственных сегнетоэлектриках, как правило, меньше, чем в обычных (величина более высокого порядка малости), а сила, действующая на доменную границу со стороны электрического поля, пропорциональна P_s . Это необходимо учитывать при сопоставлении подвижности доменных границ различных сегнетоэлектритриков.

2. КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛА ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

а) Нормальные координаты и параметр фазового перехода. Оставаясь в рамках феноменологической теории, можно не только описать аномалии термодинамических величин, но и определить характер тех изменений, которые происходят в снектре элементарных возбуждений кристалла в окрестности фазового перехода. Для этого нужно соотнести компоненты параметра перехода с изменением при фазовом переходе положений атомов в кристаллической решетке. Одновременно выяснится и физический смысл параметра перехода. С этой целью используем подход, при котором феноменологическая теория фазовых переходов излагается на языке, принятом в теории динамики идеальной кристаллической решетки. Тем самым рассмотрим лишь фазовые переходы типа смещения: изменения в колебательном (фононном) спектре кристалла в окрестностях точек таких переходов экспериментально наиболее заметны. Указанный подход при описании сегнетоэлектрических фазовых переходов был использован уже в работах Гинзбурга², а затем более полно в работах Андерсона²² и Кокрэна (см., например, ²³).

Изменение структуры при фазовых переходах типа смещения происходит в результате смещения ионов (атомов) в кристаллической решетке. Для простоты будем учитывать смещения ионов, отвечающие только оптическим (но не акустическим) ветвям колебаний, т. е. исключим из рассмотрения деформации кристалла, зафиксировав положения ионов одного сорта (составляющих решетку Браве).

Если при фазовом переходе не меняется трансляционная симметрия кристалла, то возникающие смещения ионов одинаковы во всех ячейках (отвечают волновому вектору $\mathbf{k} = 0$). Структуру кристалла можно тогда описать с помощью 3N - 3 (N — число атомов в элементарной ячейке) координат x_i , которые удобно отсчитывать от положений равновесия ионов в исходной фазе.

Термодинамический потенциал является функцией координат x_i ионов. Однако переменные x_i неудобны, поскольку все они связаны друг с другом: смещение одного иона приводит к смещению остальных из-за

2 УФН, т. 112, вып. 4

взаимодействия между ними. Путем линейного преобразования можно перейти к новым переменным — нормальным координатам q_i , которые в гармоническом (квадратичном по q_i) приближении не связаны друг с другом. Термодинамический потенциал в переменных q_i является диагональной квадратичной формой: не содержит членов вида q_iq_i с разными i, j.

Координаты x_i составляют базис представления точечной группы симметрии исходной фазы, т. е. они преобразуются друг через друга под действием операций симметрии. Переход к новому базису q_i приводит к разбиению представления на неприводимые. Иными словами, q_i распадаются на отдельные совокупности и преобразуются друг через друга уже только внутри каждой такой совокупности.

Термодинамический потенциал можно представить в виде

$$\Phi = \sum_n \alpha_n \sum_r q_{nr}^2.$$

Нормальные координаты q_{nr} с данным n преобразуются по одному неприводимому представлению (число различных r равно размерности соответствующего представления).

В исходной фазе все $q_{nr} = 0$ *). Условие устойчивости этой фазы сводится к требованию — все коэффициенты $\alpha_n > 0$. Будем для определенности в дальнейшем говорить о фазовых переходах второго рода. Для того чтобы произошел переход, исходная фаза должна потерять устойчивость, т. е. один из коэффициентов α_n (обозначим его α_m) должен стать отрицательным, обратившись в самой точке перехода в нуль. При $\alpha_m < 0$ некоторые из q_{mr} становятся отличными от нуля. Соответствующие этим q_{mr} смещения ионов и возникают при фазовом переходе, меняя симметрию кристалла. Компоненты параметра перехода в теории Ландау для переходов типа смещения по своему физическому смыслу являются нормальными координатами q_{mr} .

Для того чтобы не только описать сам факт потери устойчивости, но и найти координаты ионов в несимметричной фазе, необходимо учесть в термодинамическом потенциале инварианты более высокого порядка по q_{mr} , чем квадратичные (учесть ангармонизм). При этом появятся также смешанные инварианты в виде произведений степеней q_{mr} на другие q_{nr} . Смещения ионов, отвечающие тем нормальным координатам q_{nr} , которые входят в смешанные инварианты линейно (обозначим их q_{lr}), тоже могут возникнуть при фазовом переходе.

Рассмотренные ранее компоненты параметра перехода η , ξ имеют смысл нормальных координат q_{m1} , q_{m2} . Роль координаты q_l (r = 1), преобразующейся по другому, чем q_{mr} , представлению (одномерному), играла величина P, которая линейно входила в соответствующий смешанный инвариант $\eta \xi P$.

Все проведенное выше рассмотрение нетрудно распространить на случай, когда при фазовом переходе меняется трансляционная симметрия кристалла. При таких переходах ионы смещаются в соседних ячейках неодинаково. Поэтому нужно рассматривать нормальные координаты с волновыми векторами **k**, отличными от нуля. Для тех нормальных координат, которые играют роль компонент параметра перехода, волновые векторы могут оканчиваться лишь в определенных точках зоны Бриллюэна. Это связано с требованием, чтобы фазовый переход приводил к однородному, а не к слоистому кристаллу¹.

^{*)} Кроме нормальных координат, которые преобразуются по единичному представлению. Однако их можно исключить из данного рассмотрения, поскольку соответствующие им смещения не меняют симметрию исходной фазы.

б) Нормальные колебания. В уравнениях движения, которые описывают пормальные колебания кристаллической решетки, роль потенциальной энергии играет термодинамический потенциал, зависящий от нормальных координат. Поэтому уже в рамках феноменологической теории Ландау можно сделать определенные заключения о колебательном спектре кристалла в области фазового перехода. Так, например, обращение частоты мягкой моды в нуль в точке фазового перехода второго рода вытекает из следующих простых соображений. Коэффициенты α_n в термодинамическом потенциале имеют смысл коэффициентов «упругости» для нормальных координат q_{nr} . Поэтому, если затухание мало, то $\omega_n^2 \sim \alpha_n$, где ω_n — частота соответствующего нормального колебания. В точке фазового перехода коэффициент α_m

обращается в нуль, следовательно, частота ω_m нормального колебания q_{mr} тоже обращается в нуль. Это колебание и принято называть мягкой модой.

Рассмотрим колебательный спектр кристалла при несобственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе. В обычных сегнетоэлектриках мягкие моды в обеих фазах являются активными в инфракрасном спектре, т. е. их колебания сопровождаются колебаниями поляризации. В несобственных сегнетоэлектриках в исходной фазе мягкая мода неактивна в инфракрасном спектре (величины η и ξ не являются компонентами вектора поляризации). В полярной фазе при рассмотрении колебаний кристаллической решетки необходимо отсчиты-



Рис. 9. Температурные зависимости частот различных мод колебаний в окрестности ($| \alpha | \mu' \ll \varkappa \mu$) фазового перехода 0 \leftrightarrow 1 ($\beta < 0$) второго рода ($\beta_1 > 0$).

вать η , ξ , P не от нулевых значений, как в исходной фазе, а от спонтанных значений η_s , ξ_s , P_s . При этом отклонения $\eta' = \eta - \eta_s$, $\xi' = \xi - \xi_s$, $P' = P - P_s$ уже не будут нормальными координатами, поскольку соответствующая квадратичная форма не диагональна. Действигельно, из-за наличия смешанного инварианта $\eta\xi P$ появятся члены вида $P_s\eta'\xi' + + \xi_s\eta'P' + \eta_s\xi'P'$. Нормальными координатами будут теперь некоторые линейные комбинации величин η' , ξ' , P'. Иными словами, в любом из трех нормальных колебаний будут участвовать, вообще говоря, все три величины η' , ξ' , P'. Однако коэффициенты при смешанных членах $\eta'P'$ и $\xi'P'$ обращаются в нуль в точке перехода и, следовательно, малы вблизи этой точки по сравнению с коэффициентом при P'^2 . Поэтому имеет смысл говорить о колебаниях η' , ξ' с примесью P'. Эта примесь (сила осциллятора) уменьшается, таким образом, с приближением к точке фазового перехода и в самой точке обращается в нуль ²⁴.

Расчет, проведенный для термодинамического потенциала (6) с коэффициентами $\gamma = \delta = 0$, приводит для зависимости частот нормальных колебаний от температуры вблизи точки фазового перехода второго рода к результатам, изображенным на рис. 9. В исходной фазе мода, отвечающая колебаниям поляризации, имеет частоту $\omega_P^2 = \varkappa/\mu'$, где $\mu' - коэффи$ $циент при <math>P^2/2$ в выражении для кинетической энергии (играющий роль обобщенной массы). Две другие моды (неактивные в инфракрасном спектре) имеют одинаковую частоту $\omega_{\eta}^2 = \omega_{\xi}^2 = \alpha/\mu$, где $\mu - коэффициент$ при $(\dot{\eta}^2 + \dot{\xi}^2)/2$ (мягкая мода двукратно вырождена). В полярной фазе одна из двух мягких мод — неактивная в инфракрасном спектре, ее частота $\omega_1^2 = 2 |\alpha| |\beta| /\beta_1\mu$, а другая — активная, ее частота в окрестности точки перехода, при $|\alpha| \mu' \ll \varkappa\mu$, $\omega_2^2 = 2 |\alpha| /\mu$; частота третьей моды $\omega_3^2 = (\varkappa/\mu') + (2 | \alpha | \Delta/\beta_1 \mu)$. Диэлектрическая восприимчивость $\chi = dP'/dE$ определяется соотношением

$$\chi = \frac{(1/\mu') - 2\Delta |\alpha| / \beta_1 \kappa \mu}{\omega_3^2 - \omega^2} + \frac{2 |\alpha| \Delta / \beta_1 \kappa \mu}{\omega_2^2 - \omega^2}, \qquad (20)$$

из которого видно, что сила осциллятора колебания мягкой моды, равная $2 \mid \alpha \mid \Delta / \beta_1 \varkappa \mu$, убывает по закону $\sim \mid T - \theta \mid$ с приближением к температуре перехода θ .

Для фазового перехода первого рода квадрат частоты мягкой моды в точке перехода в нуль не обращается и зависит от температуры в исходной фазе линейно, а в полярной фазе по более сложному закону²⁵.

При фазовом переходе $2 \leftrightarrow 1$ обращение в нуль частот мягких мод происходит в обеих фазах в точках потери устойчивости этих фаз. Подчеркнем, что мягкие моды отвечают разным ветвям фононного спектра. В фазе 2 мягкая мода — это колебание компоненты поляризации P, а в фазе 2 это колебание другой тензорной величины Q (3).

В случае термодинамического потенциала (7) характер зависимости частот нормальных колебений от температуры будет аналогичен приведенному на рис. 9, но теперь в полярной фазе будут активными в инфракрасном спектре обе мягкие моды.

Если фазовый переход происходит без изменения числа атомов в элементарной ячейке, то все частоты, изображенные на рис. 9, соответствуют колебаниям с $\mathbf{k} = 0$. Если переход происходит с изменением трансляционной симметрии кристалла, то две частоты в исходной фазе соответствуют колебаниям η и ξ с волновым вектором \mathbf{k} , отличным от луля. В полярной фазе все частоты отвечают $\mathbf{k} = 0$. Число ветвей в этой фазе, естественно, увеличивается, что на рис. 9 не отображено.

Отметим, что на рис. 9 изображены, по существу, температурные зависимости коэффициентов «упругости» нормальных колебаний α_n . Квадраты частот имеют аналогичные зависимости только в том случае, когда затухание колебаний мало́. Если затухание не мало́, то использовать язык нормальных колебаний уже, строго говоря, нельзя. Однако вид термодинамического потенциала, на основе которого получаются все выводы, не зависит от наличия затухания и, следовательно, можно провести все рассмотрение аналогично тому, как это было сделано выше. Результаты при этом, естественно, изменятся. Например, когда затухание велико настолько, что вместо колебания имеет место релаксация, то в точке фазового перехода будет обращаться в нуль не частота, а обратное время релаксации.

Выше считалось, что $P \sim q_l$, т. е. P возникает при смещениях ионов, отвечающих одному нормальному колебанию исходной фазы кристалла. Однако вклад в P могут давать смещения ионов, отвечающих нескольким нормальным колебаниям (т. е. координатам q_l с разными l, но преобразующимся по одному неприводимому представлению), а также чисто электронные смещения. Все результаты при учете этого не изменятся, так как они были получены, по существу, на основе феноменологического рассмотрения (взменится лишь микроскопический смысл коэффициентов термодинамического потенциала \varkappa и a).

Наиболее полные данные о частотах нормальных колебаний кристалла, в частности, мягкой моды, можно получить из экспериментов по неупругому рассеянию, нейтронов. Этот метод позволяет, в принципе, измерить частоту любого колебания кристалла.

Методом комбинационного рассеяния света (первого порядка) можно исследовать лишь те нормальные колебания, которые имеют малые значения волновых векторов k (порядка k световой волны) и для которых изме-

несобственные сегнетоэлектрики

нение коэффициента преломления (точнее, компонент тензора диэлектрической проницаемости ε_{ij} на оптических частотах) пропорционально соответствующим нормальным координатам. В исходной фазе несобственного сегнетоэлектрика компоненты тензора ε_{ij} квадратичны по нормальным координатам мягкой моды, например, η , ξ . Поэтому мягкая мода не дает вклада в комбинационное рассеяние света. В полярной фазе величины η , ξ имеют спонтанные значения η_s , ξ_s . Поэтому связь изменения $\varepsilon_{ij} \subset \eta'$, ξ' отклонениями η . ξ от η_s , ξ_s — становится линейной.

Если длинноволновые нормальные колебания кристаллической решетки сопровождаются колебаниями электрического дипольного момента *P*, то они дают линии поглощения в инфракрасном диапазоне спектра (являются активными в инфракрасном спектре). В несобственных сегнетоэлектриках, как уже выше отмечалось, мягкие моды могут быть активны в инфракрасном спектре лишь в полярной фазе. Линии инфракрасного поглощения, отвечающие мягким модам. сдвигаются в сторону меньших частот, и интенспвность их уменьшается по мере приближения к точке перехода.

3. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

а) Редкоземельных данных. Мы сочли нецелесообразным давать суждению экспериментальных данных. Мы сочли нецелесообразным давать здесь полный обзор большого числа работ по несобственным сегнетоэлектрикам. Не упоминаются работы, содержащие экспериментальные данные, которые недостаточны для их однозначной интерпретации или, по существу. дублируют результаты, полученные другими методами, или не имеют непосредственного отношения к изложенной выше теории.

Начнем обсуждение с молибдата гадолиния $\mathrm{Gd}_2(\mathrm{MoO}_4)_3$, поскольку данные для него наиболее полны п надежны. Аналогичными свойствами обладают и другие редкоземельные молибдаты. Молибдат гадолиния при $T \approx 159^\circ$ С испытывает сегнетоэлектрический фазовый переход с изменением пространственной группы $D_{2d}^3 (P\overline{4}2_4m)$ на $C_{2b}^{\ s}(Pba2)$. Перестройка структуры при этом такова, что объем элементарной ячейки удваивается — утрачиваются некоторые трансляции в плоскости, перпендикулярной к полярной оси (см., папример, 2^{2b} , 2^{7}) *). Последнее означает, что молибдат гадолиния является несобственным сегнетоэлектриком (фазовый переход хотя и первого рода, но близок ко второму — см. раздел 3) гл. 1).

Неприводимое представление группы симметрии исходной фазы D_{2d}^3 , отвечающее переходу в полярную фазу C_{2v}^8 , было найдено в рабоге ²⁸. Термодинамический потенциал, соответствующий этому представлению, имеет вид (2), (4) или (7) ²⁸. Молибдат гадолиния в нараэлектрической фазе является пьезоэлектриком, причем отличен от нуля пьезоэлектрический модуль, связывающий P_z и u_{xy} (ось z направлена по главной оси, оси x, y — по осям второго порядка). Иными словами, P_z и u_{xy} обладают одинаковыми трансформационными свойствами, т. е. входят сходным образом в термодинамический потенциал. Добавим в выражение (7) члены, зависящие от $u_{xy} \equiv u$:

$$\frac{1}{2}cu^{2} + \lambda Pu + 2b_{1}\eta\xi u + b_{2}(\eta^{2} - \xi^{2})u.$$
(21)

Аномалии диэлектрических свойств молибдата гадолиния (рис. 10)²⁹ хорошо описываются изложенной выше теорией (см. рис. 3 и 4). Именно

^{*)} В списке литературы приводятся, как правило, более поздние работы, в которых можно найти ссылки на предшествующие работы.

это обстоятельство позволило в свое время отнести молибдат гадолиния к несобственным сегнетоэлектрикам⁹. Действительно, аномалия диэлектрической проницаемости ε₃₃ сравнительно мала. В параэлектрической фазе ε₃₃ не подчиняется закону Кюри — Вейсса и с температурой почти не меняется.

Для механически зажатого кристалла аномалия ε_{33} фактически отсутствует. Это означает, что коэффициенты a_1 и a_2 при смешанных инвариантах в термодинамическом потенциале (7) очень малы, $a_1 \approx 0$, $a_2 \approx 0$. Возникновение спонтанной поляризации при фазовом переходе обусловлено, таким образом, не прямой связью P с компонентами параметра перехода η , ξ , а связью P с u и u с η , ξ .

Температурные зависимости спонтанных значений ρ^2 , P_z и u_{xy} (рис. 10) одинаковы, что ясно из вида термодинамического потенциала



Рис. 10. Экспериментальные данные по редкоземельным молибдатам. Зависимости для молибдата гадолиния ε_{33} (T), C_{66} (T), $C_{66} \sim \omega^{2}$ (a) и \wp^2 (T)²⁷, P (T) (мкк/см²), u_{xy} (T), $u_{xy} \sim \theta^{29}$ (6) и зависимость частоты ω мягкой моды с $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 0)$ от T для молибдата тербия $\omega^2 = A$ (T - θ) ($\theta = 149$ °C, $T_C = 159$ °C, A = 0,0165 мse/град)²⁵ (в).

(7), (21). Аналогично, одинаковую температурную зависимость имеют аномальные части модуля упругости C_{66} и обратной диэлектрической восприимчивости χ_{33}^{-1} . Численно аномалия C_{66} довольно велика.

Два типа границ двойников, возникающих при фазовом переходе в молибдате гадолиния, сегнетоэлектрические и трансляционные или антифазные, по-видимому, наблюдались (при помощи метода избирательного травления) в работах ³⁰.

При количественном сравнении экспериментальных данных с теорией можно исходить из упрощенного термодинамического потенциала, положив в (7), (21) $\beta_3 = a_2 = b_2 = 0$, так как аномалии для термодинамических потенциалов (6) и (7) практически совпадают (см. раздел е) гл. 1). Экспериментальные данные, приведенные на рис. 10, позволяют определить слерующие комбинации коэффициентов термодинамического потенциала: $a \approx 0$, $\varkappa \approx 1,5$, $\lambda/\varkappa \approx 2.10^5$ ед. CGSE, $\lambda^2/c\varkappa \approx 0,04$, $b \mid \beta_1 \mid c\gamma \approx$ $\approx 10^{-3}$, $\beta_1^2/\tilde{\alpha}\gamma \approx 20$ град, $b^2/c \mid \beta_1 \mid \approx 1$. Существенно, например, что последнее значение может быть получено из величин и скачка χ , и скачка C. Совпадение в пределах точности эксперимента этих двух значений свидетельствует не только о качественном, но и о количественном согласии теории с экспериментом (см. также ⁹). Полное определение коэффициентов термодинамического потенциала требует экспериментальных данных по аномалиям других величин, например, теплоемкости. Точность таких данных в пастоящее время еще недостаточна.

Исследование мягкой моды методом пеупругого рассеяния нейтронов было проведено для молибдата тербия ²⁵. В параэлектрической фазе обнаружена линейная температурная зависимость квадрата частоты моды с волновым вектором $\mathbf{k} = (1/2, 1/2, 0)$, лежащим на границе зоны Бриллюэпа (см. рис. 10). Этот эксперимент непосредственно свидетельствует о том, что сегнетоэлектрический фазовый переход в молибдате тербия — несобственный. В полярпой фазе наблюдался один пик рассеяния, который соответствует двум слившимся вследствие затухания мягким модам. Пик слабо смещался с ростом температуры и уширялся. Слабая зависимость частот мягких мод от температуры может быть связана с тем, что это переход первого рода. Однако экспериментальные данные для полярной фазы вблизи температуры перехода недостаточно точны для их однозначной интерпретации ²⁵.

В экспериментах по комбинационному рассеянию света в полярной фазе молибдата гадолиния ³¹ был обпаружен пик приблизительно той же частоты, что и в ²⁵, связанный, по-видимому, с мягкой модой (пик уменьшался по интенсивности и по частоте с ростом температуры).

В экспериментах по инфракрасному поглощению света в полярной фазе молибдата гадолиния ³² наблюдались два слабых пика, которые с ростом температуры уменьшались по интенсивности и по частоте, уширялись, сливаясь при комнатной температуре. Эти пики, по всей видимости, соответствуют мягким модам. Слабая интенсивность пиков легко объясняется, если учесть, что инфракрасное поглощение определяется вкладом колебаний мягкой моды в мнимую часть диэлектрической проницаемости, причем зажатого кристалла, поскольку частоты, на которых происходит поглощение, существенно выше частот пьезоэлектрического резонанса. В молибдате гадолиния этот вклад очень мал, чему соответствует малость коэффициентов a_1 и a_2 в термодинамическом потенциале (7).

Из экспериментальных данных по диэлектрическим аномалиям и зависимости ω (k) для мягкой моды²⁵ можно оценить роль флуктуационных эффектов при фазовом переходе. Такая оценка³³ показывает, что эта роль может оказаться достаточно большой. Поэтому именно с флуктуациями (см. раздел з) гл. 1), возможно, связано то, что фазовый переход в редкоземельных молибдатах — первого рода.

б) Борациты. Большинство борацитов — соединений с формулой $Me_3B_7O_{13}X$, где Me — двухвалентный металл, X — галоген, — является сегнетоэлектриками (см., например, ³). Сегнетоэлектрический фазовый переход происходит с изменением пространственной группы T_d^5 (F43c) на C_{2v}^5 (Pca), с удвоением объема элементарной (примитивной) ячейки в плоскости перпендикулярной к оси спонтанной поляризации ³⁴.

Неприводимое представление, отвечающее фазовому переходу $T_{d}^{5} \leftrightarrow C_{2v}^{5}$ с удвоением объема элементарной ячейки, найдено в работах ³⁵. Это представление шестимерно, и ему отвечает много других несимметричных фаз. В ряде борацитов экспериментально наблюдается последовательность фазовых переходов $T_{d}^{5} \leftrightarrow C_{2v} \leftrightarrow C_{s} \leftrightarrow C_{3v}^{6}$ (пространственная группа фазы C_{s} надежно не установлена). Указанное неприводимое представление отвечает не только переходу в фазу C_{2v}^{5} , но и переходам в фазы C_{s}^{4} (*Bb*) и C_{3v}^{3} (*R3c*) с учетверением объема элементарной ячейки по отношению к исходной фазе T_{d}^{5} ³⁵. Это, однако, не означает, что можно описать всю цепочку фазовых переходов в борацитах на основе одного неприводимого представления. Хотя такая возможность и привлекательна, она отнюдь не обязательна и не согласуется с существующими экспериментальными данными ³⁷, согласно которым в элементарных ячейках фазы C_{3v}^s и фазы T_d^s содержится одинаковое число атомов.

Выражение для термодинамического потенциала, зависящего от шести компонент (η , η' , ξ , ξ' , ζ , ζ') параметра перехода довольно громоздко ³⁶, и приводить его нецелесообразно. Отметим, что это выражение содержит инварианты третьего порядка вида $\eta\xi\zeta - \eta'\xi'\zeta'$. Поэтому любой переход из фазы T_d^5 должен быть переходом первого рода. Смешанный инвариант, содержащий компоненты вектора поляризации, имеет вид $\eta\eta'P_x +$ $+\xi\xi'P_y + \zeta\zeta'P_z$. Фаза C_{2v}^5 отвечает решению типа $\zeta = \pm \zeta'$, $\eta = \eta' =$ $= \xi = \xi' = 0$. Отсюда следует, что коэффициенты при инвариантах третьего порядка не входят в выражения для диэлектрических аномалий при фазовом переходе $T_d^5 \leftrightarrow C_{2v}^5$. Из вида смешанного инварианта и вида решения для фазы C_{2v}^5 следует, что при фазовом переходе $T_d^5 \leftrightarrow C_{2v}^5$ возникает P_x либо P_y , либо P_z (для монодоменного кристалла). Поэтому описание



Рпс. 11. Зависимость є (Т) для борацитов. a)Ni—I-борацит при 48 Мац в направлении [110]; 6) Со—Br-борацит при 100 кац в направлении [111]³⁸. диэлектрических аномалий можно было бы проводить для каждой компоненты вектора поляризации отдельно на основе термодинамического потенциала (6). Однако такое рассмотрение не позволяет описать наблюдаемые аномалии, поскольку фазовый переход в борацитах ярко выраженный переход первого рода (см. раздел з) гл. 1). Типичная для борацитов аномалия є при фазовом переходе $T_d^5 \leftrightarrow C_{2p}^{5-}$ приведена

на рис. 11 ³⁸. Характерно, что є при переходе в полярную фазу испытывает скачок вниз. Качественно такой ход є можно попытаться объяснить, если учесть в термодинамическом потенциале инварианты более высокого порядка по P, например, инвариант $d(\eta^2 + \xi^2) P^{35}$. При этом, однако, нужно делать специальные предположения о знаке коэффициента d и о том, что этот коэффициент аномально велик или аномально малы другие коэффициенты термодинамического потенциала.

Подчеркнем, что такое объяснение отнюдь не является единственно возможным. В случае ярко выраженных переходов первого рода вообще нельзя с уверенностью утверждать, что возникновение поляризации при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, происходящем с изменением трансляционной симметрии кристалла, является обязательно вторичным (а не первичным) эффектом. Изменение трансляционной симметрии может быть следствием возникновения спонтанной поляризации — изменение копстант кристалла, обусловленное спонтанной поляризации, столь велико, что становятся энергетически выгодными изменения структуры, отвечающие η , ξ (см. также раздел з) гл. 1).

Для выяснения того, является параметром перехода в борацитах η , ξ или P, необходимо экспериментально исследовать фазу T_d^5 при сильном переохлаждении, т. е. приблизиться по температуре к точке потери устойчивости этой фазы.

Особый интерес представляет сегнетоэлектрический фазовый переход в Ni — I бораците при $T \approx 64^{\circ}$ K, в результате которого одновременно со спонтанной поляризацией, согласно данным ^{34, 39}, возникает спонтанная намагниченность. Судя по аномалии ε , фазовый переход не может быть обычным сегнетоэлектрическим. Однако экспериментальных данных по Ni — I борациту еще недостаточно для однозначного описания наблюдаемых в нем фазовых переходов.

в) Тригидроселените рубидия RbH₃(SeO₃)₂ аномалия при сегнетоэлектрическом фазовом переходе ($T \approx -119^{\circ}$ С) мала ($\Delta \varepsilon \sim 1$, $\varepsilon \sim 10$), весьма мала и спонтанная поляризация ($P_s \sim 0.01 \ \text{мкк/см}^2$)⁴⁰. Вид аномалии ε подобен наблюдаемому в молибдате гадолиния. Пространственная группа симметрии параэлектрической фазы тригидроселенита рубидия $D_2^4(P2_12_12_1)^{41}$. В работе ⁴² показано, что единственно возможный несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход (второго рода) из группы D_2^4 происходит в группу $C_2^2(P2_1)$ с удвоением объема элементарной ячейки в плоскости, перпендикулярной к спонтанной поляризации. Термодинамический потенциал имеет вид (7)⁴².

Любопытной особенностью тригидроселенита рубидия является существенное уменьшение аномалии є и величины P_s при дейтерировании, температура же перехода при этом практически не меняется. В полностью дейтерированном тригидроселените рубидия не наблюдается апомалия ни ε , ни P_s . Учитывая погрешности эксперимента, можно считать, что эти величины по крайней мере на порядок меньше, чем в недейтерированном веществе. Указанные особенности свидетельствуют, по-видимому, о том, что фазовый переход не связан непосредственно с упорядочением протонов, упорядочение возникает как вторичный эффект, обусловливая спонтанную поляризацию ⁴⁰.

Сегнетоэлектрические фазовые переходы, сопровождающиеся изменением трансляционной симметрии кристаллической решетки, наблюдаются в тригидроселените натрия NaH₃(SeO₃)₂. Эти переходы являются ярко выраженными переходами первого рода. Спонтанная поляризация возникает скачком, практически не меняется с температурой в полярных фазах, и величина ее значительна ($P_s \sim 5 \ {\rm mkr/cm^2})^{43}$. В параэлектрической фазе наблюдается рост є, который, по-видимому, не описывается законом Кюри — Вейсса. Фазовая диаграмма в переменных температура — процент дейтерирования — давление имеет довольно сложный вид 44. Наблюдается несколько фаз - кроме параэлектрической фазы симметрии C_{2h}^{5} (P2₁/b) ⁴⁵ две полярные фазы классов симметрии $C_{s}(m)$ и C_{1} (1) и неполярная фаза, структура которой еще не установлена. При разных степенях дейтерирования и давлениях наблюдаются переходы из фазы C_{2h}^{5} во все перечисленные низкосимметричные фазы. При переходе в фазу C_s наблюдалось удвоение периода вдоль оси второго порядка, а при переходе в фазу С, еще и вдоль направления скольжения в плоскости симметрии 46.

Количественное описание аномалий и фазовых диаграмм на основе теории Ландау певозможно, поскольку скачки величин при фазовых переходах велики (см. раздел з) гл. 1). Можно, однако, привести некоторые соображения об изменении симметрии при переходах. Пространствелная группа симметрии фазы C_s может быть получена: C_s^2 (*Pb*), если считать, что фазовый переход $C_{2h}^5 \leftrightarrow C_s^2$ описывается двумерным неприводимым предствлением группы симметрии исходной фазы C_{2h}^5 . Искажения структуры при фазовом переходе $C_{2h}^5 \leftrightarrow C_1$ заведомо нельзя описать на основе одного неприводимого представления группы симметрии фазы C_{2h}^5 , поскольку при этом переходе происходит удвоение периодов вдоль перквивалентных осей, т. е. осей, не переходящих друг в друга под действием ни одной из операций симметрии исходной фазы C_{2h}^5 . Такой переход, будь он второго рода, мог бы осуществляться только в изолированной точке на фазовой дпаграмме. Фактически наблюдается линия фазового перехода $C_{2h}^5 \leftrightarrow C_{1}$ на диаграмме температура — процент дейтерирования. Группу симметрии неполярной фазы можно установить однозначно: C_i^1 ($P\bar{1}$), поскольку это единственная неполярная подгруппа группы симметрии фазы C_{2h}^5 .

Сильное влияние дейтерирования на температуры переходов свидетельствует об определяющей роли упорядочения протонов для фазовых переходов. Попытка проведения количественных оценок для тригидроселенита натрия была предпринята в работе ⁴⁷ с использованием феноменологического гамильтониана, в котором учитывались особенности конкретного изменения структуры при фазовом переходе и особенности взаимодействий.

г) Д ругие несобственные сегнетоэлектрики. В аммониевой сегнетовой соли NaNH₄C₄O₆·4H₂O наблюдается сегнетоэлектрический фазовый переход при $T \approx 109^{\circ}$ К⁴⁸. Пространственная группа симметрии D_2^3 ($P2_12_12_1$) меняется при переходе на C_2^2 ($P2_1$), и происходит удвоение периода вдоль одной из винтовых осей ⁴⁹. Термодинамический потенциал имеет вид (6) ⁴⁹, величина $P \equiv P_z$, величина $Q \equiv P_y$. Однако фазовый переход — первого рода. Спонтанная поляризация имеет величину $P_s \sim 0.2 \ M\kappa\kappa/cm^2$ и практически не меняется с температурой. Компоненты є испытывают в точке перехода скачок вниз ($\Delta \varepsilon \sim 2$, $\varepsilon \sim 10$) ⁴⁸.

В двух соединениях со структурой лангбейнита — дикадмий диаммоний сульфате $\operatorname{Cd}_2(\operatorname{NH}_4)_2(\operatorname{SO}_4)_3$ и дикадмий диталлий сульфате $\operatorname{Cd}_2\operatorname{Tl}_2(\operatorname{SO}_4)_3$ наблюдаются сегнетоэлектрические фазовые переходы со слабыми аномалиями диэлектрической проницаемости є. В дикадмий диаммоний сульфате величина $P_s \sim 0.7~ \ensuremath{\textit{mkk}}/\ensuremath{\textit{cm}}^2$ и практически не меняется с температурой, є в однодоменном кристалле испытывает слабый скачок вниз ($\Delta\varepsilon \sim 1$, $\varepsilon \sim 10$) ⁵⁰. Группа симметрии параэлектрической фазы T^4 ($P2_4$ 3) ⁵⁰. В работе ⁵¹ найдено единственное неприводимое представление этой группы, которому отвечает несобственный сегнетоэлектрический фазовый переход — в пространственную группу C_2^2 ($P2_4$) с удвоением нериода в плоскости, перпендикулярной к спонтанной поляризации. Этот переход с необходимостью первого рода (есть инвариант третьего порядка). Рассматриваемое представление шестимерно, и ему отвечают также фазы другой симметрии. Эти фазы, возможно, наблюдаются в дикадмий диталлий сульфате, где есть последовательность нескольких фазовых переходов ⁵².

Фторбериллат аммония $(NH)_2 BeF_4$ в полярной фазе $(T < -96 \ ^{\circ}C)$ обладает другой трансляционной симметрией, чем при комнатной температуре ⁴⁸. Это побудило рассматривать его как несобственный сегнетоэлектрик ¹¹. Однако такое рассмотрение не позволило объяснить наблюдаемые ⁵³ диэлектрические аномалии. Позднее по аномалии теплоемкости был обнаружен фазовый переход при $T \approx -90^{\circ}$ С ⁵⁴. Структура фазы в интервале — 96° С $< T < -90^{\circ}$ С неизвестна. Возможно, что изменение трансляционной симметрии происходит при фазовом переходе с $T \approx -90^{\circ}$ С. В работе ⁸ предлагалось описывать сегнетоэлектрический фазовый переход при $T \approx -96^{\circ}$ С как переход между несимметричными фазами $2 \leftrightarrow 1$ (см. раздел ж) гл. 1). Качественно характер аномалий при переходе $2 \leftrightarrow 1$ (см. раздел з) гл. 1 (рис. 8 и 5)) отвечает экспериментально наблюдаемому во фторбериллате аммония. Однако количественного согласия достичь не удалось.

Кроме того, если фаза выше $T \approx -90^{\circ}$ С — фаза 0, то должна быть заметная аномалия є при переходе $T \approx -90^{\circ}$ С, а она не наблюдалась ⁵⁴. Возможно, что этот переход описывается другим неприводимым представлением. Таким образом, ситуация еще не ясна и необходимо прежде всего определить изменение структуры при фазовых переходах во фторбериллате аммония. - --

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Целью настоящего обзора являлось рассмотрение с единой точки зрения — на основе феноменологической теории Ландау — несобственных сегнетоэлектрических фазовых переходов. Оказалось, что для обсуждения существующих экспериментальных дапных достаточно рассмотреть лишь простейшие варианты теории. Учет других видов термодинамическово потенциала, других смешанных инвариантов привел бы и к другим видам диэлектрических аномалий, фазовых диаграмм. Подобного рода учет может стимулироваться появлением соответствующих экспериментальных данных.

Разработка феноменологической теории несобственных сегнетоэлектриков может оказаться полезной и для теории обычных сегнетоэлектриков. Например, в работе ¹² предложено рассматривать последовательность фазовых переходов в сегнетовой соли как переходов между фазами $1 \leftrightarrow 3 \leftrightarrow 2$ (см. п. ж) гл. 1), на основе термодипамического потенциала фазы 0 (ненаблюдаемой в эксперименте) со смешанным инвариантом вида $\eta\xi (\eta^2 - \xi^2) P$ (при этом фаза 3 — полярная, а фазы 1, 2 — неполярные). Такой подход позволяет сравнительно просто объяснить диэлектрические аномалии, наблюдаемые в сегнетовой соли, хотя еще не ясно, насколько он согласуется со структурными данными для низкотемпературной фазы. Существует целый ряд сегнетоэлектриков с близкими по температуре фазовыми переходами. Их можно было бы пытаться трактовать сходным образом.

С точки зрения микроскопической теории сегнетоэлектрические переходы не обладают спецификой по сравнению с несегнетоэлектрическими переходами, происходящими с изменением кристаллической структуры. Это, конечно, не означает, что микроскопическая теория пе может привести к интересным результатам для несобственных сегнетоэлектриков. Однако такая теория имеет смысл только применительно к конкретным веществам или группам сходных веществ. Если фазовый переход — второго рода или первого рода, близкий ко второму, то роль микроскопической теории сводится к установлению связи констант, фигурирующих в феноменологической теории, с микроскопическими параметрами и к выяснению температурного хода констант вдали от точки перехода (тем самым устанавливается одна из границ области применимости теории Ландау). Так, например, для молибдата гадолиния одной из задач микроскопической теории является объяснение чрезвычайной малости констант a_1 , a_2 термодинамического потенциала (7).

Во многих несобственных сегнетоэлектриках экспериментально наблюдаются ярко выраженные переходы первого рода. Такие переходы могут быть описаны, по-видимому, только на основе микроскопической теории, поскольку феноменологическая теория Ландау в этом случае практически не применима. Отметим, что существующая микроскопическая теория носит, как правило, полуфеноменологический характер. В ней используется феноменологический гамильтониан, константы которого не вычисляются, а определяются из сопоставления с экспериментом. Вычисление этих констант является предметом более детальной микроскопической теории. Применительно к конкретным несобственным сегнетоэлектрикам разработка микроскопической теории еще только начинается.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность В. Л. Гинзбургу, И. С. Желудеву за содействие в написании этого обзора, К. С. Александрову, Б. А. Струкову, А. М. Широкову, Л. А. Шувалову за полезные замечания, В. Л. Инденбому за плодотворные дискуссии. Институт кристаллографии АН СССР

ПИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Статистическая физика. М., «Наука», 1964.
 В. Л. Гинзбург, ЖЭТФ 15, 739 (1945); 19, 36 (1949); УФН 38, 490 (1949).
 Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, P. Е. Пасынков, М. С. Шур, Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л., «Наука», 1971. 4. И. С. Желудев, Основы сегнетоэлектричества, М., Атомиздат, 1973. 5. В. Л. Инденбом, Кристаллография 5, 115 (1960); Изв. АН СССР, сер. физ. 24,
- 1180 (1960).
- V. Dvořak, J. Phys. Soc. Japan, Suppl 28, 252 (1970) (Proc. of the 2nd Intern. Meeting on Ferroelectricity, Kyoto, 1969).
- 7. Г. Я. Любарский, Теория групп и ее применение в физике, М., Гостехпадат, 1957, § 38. 8. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, ЖЭТФ 55, 256 (1968). 9. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, ФТТ 12, 2997 (1970). 10. Е. Руtte, Sol. State Comm. 8, 2101 (1970); К. Aizu, J. Phys. Soc. Japan 28,

- 717 (1970).
- В. А. Копцик, Ю. И. Сиротин, Б. А. Струков, Симпознум по ферро-магнетизму и сегнетоэлектричеству. Тезисы докладов, Л., 1963, стр. 70.
- 12. А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, Письма ЖЭТФ 11, 68 (1970); ЖЭТФ 60, 1109 (1971).
- 13. V. D v o r a k, Phys. Stat. Sol. b46, 763 (1971).
- 14. Ю. М. Гуфан, В. П. Сахненко, ЖЭТФ 63, 1909 (1972).

- Ю. М. Гуфан, В. П. Сахненко, ЖЭГФ 63, 1909 (1972).
 А. П. Леванюк, Д. Г. Санников, ФТТ 16 (1974).
 Л. Ландау, И. М. Халатников, ДАН СССР 96, 469 (1954).
 Д. Г. Хмельницкий, ЖЭТФ 61, 2110 (1971); А. П. Леванюк, Н. В. Щедрина, ФТТ 14, 1204 (1972).
 В. Л. Гинзбург, ФТТ 2, 2031 (1960).
 А. П. Леванюк, ЖЭТФ 36, 810 (1959); В. Г. Вакс, А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).
 М. Микин, ЖЭТФ 51, 361 (1966).

- 20. М. Фишер, Природа критического состояния, М., «Мир», 1968.
- 21. А. И. Ларкин, С. А. Пикин, ЖЭТФ 56, 1664 (1969); В. Г. Вакс, ЖЭТФ 58, 300 (1970),

- 22. П. Андерсон, Физика диэлектриков, М., Из-во АН СССР, 1960, стр. 290.
 23. W. Cochran, Adv. Phys. 18, 157 (1969).
 24. V. Dvorak, J. Petzelt, Phys. Lett. A35, 209 (1971).
 25. J. D. Axe, B. Dorner, G. Shirane, Phys. Rev. Lett. 26, 519 (1974); Phys. Rev. B6, 1950 (1972). 26. E. T. Keve, S. C. Abrahams, J. L. Bernstein, J. Chem. Phys. 54, 3185
- (1971).
- 27. W. J'e i t s c h k o, Acta Cryst. B28, 60 (1972).
- 28. V. Dvořak, Phys. Stat. Sol. b45, 147 (1971).
 29. L. E. Cross, A. Fouskova, S. E. Cummins, Phys. Rev. Lett. 21, 812 (1968); S. E. Cummins, Ferroelectrics 1, 11 (1970).
- 30. J. R. Barkley, W. Jeitschko. J. Appl. Phys. 44, 938 (1973); В. А. Ме-лешина, В. Л. Инденбом, Х. С. Багдасаров, Т. М. Полховс-кая, Кристаллография 18, 1218 (1973).
- 31. P. A. Fleury, Sol. State Comm. 8, 601 (1970); I. F. Shepherd, ibid. 9, 1857 (1971).
- 32. J. Petzelt, V. Dvořak, Phys. Stat. Sol. b46, 413 (1971); J. Petzelt, Sol. State Comm. 9, 1485 (1971).
- 33. Д. Е. Х мельницкий, В. Л. Шнеерсон, ФТТ 15, 1838 (1973). 34. Г. Шмидт, сборник «Рост кристаллов», т. 7, М., «Наука», 1967, стр. 32.
- 35. V. Dvořak, J. Petzelt, Czech. J. Phys. **B21**, 1141 (1971); Ю. М. Гуфан, В. П. Сахненко, ФТТ 14, 1915 (1972).
- 36. E. A cher, J. Phys. Soc. Japan, Suppl 28, 7 (1970) (Proc. of the 2nd Intern. Meeting on Ferroelectricity, Kyoto 1969).

- 37. H. Schmid, Phys. Stat. Sol. 37, 209 (1970). 38. E. Acher, H. Schmid, D. Tar, Sol. State Comm. 2, 45 (1964). 39. E. Acher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stossel, J. Appl. Phys. 37,
- 1404 (1966).
 40. Н. Р. Иванов, И. Т. Тухтасунов, Л. А. Шувалов, Кристаллография 15, 752 (1970); L. A. Shuvalov, N. R. Ivanov, L. F. Kirpichnikova, N. V. Gordeyeva, Phys. Lett. A33, 490 (1970).
 41. А. Б. Товбис, Т. С. Давыдова, В. И. Симонов, Кристаллография 17, 402 (4073).
- 103 (1972).

- V. Dvořak, Phys. Stat. Sol. b51, K129 (1972).
 J. А. Шувалов, Н. Р. Иванов, Л. Ф. Кирпичникова, Н. М. Ща-гина, Кристаллография 17, 966 (1972).
 L. A. Shuvalov, A. M. Shirokov, N. R. Ivanov, A. I. Baranov, L. F. Kirpichnikova, N. M. Schagina, J. de Phys. Suppl. 33, C2465 (4075).
- L. F. Кігрісіпікоvа, N. М. Schagina, J. de Phys. Suppl. 33, C2-165 (1972).
 Дж. К. Мохана Рао, Кристаллография 17, 494 (1972).
 К. Мохана Рао, Кристаллография 17, 494 (1972).
 R. Blinc, J. Stepisnik, J. Zupancic, Phys. Rev. 176, 732 (1968); H. Miki, J. Phys. Soc. Japan 34, 1314 (1973).
 V. G. Vaks, N. E. Zein, Ferroelectrics 5 (1974).
 Ф. Иона, Д. Ширане, Сегнетоэлектрические кристалы, М. «Мир», 1965.
 A. Sawada, Y. Takagi, J. Phys. Soc. Japan 31, 952 (1971); 33, 1071 (1972).
 M. Glogarova, J. Fousek, Phys. Stat. Sol. a15, 579 (1973).

- 51. V. Dvořak, ibid. b52, 93 (1972).
- 52. В. Вгезіпа, М. Glogarova. ibid. a11, К39 (1972). 53. Б. А. Струков, Н. Д. Гаврилова, В. А. Концик, Кристаллография 6, 780 (1961). 54. Б. А. Струков, Т. Л. Скоморохова, В. А. Копцик, А. А. Бой-
- ко, А. Н. Израиленко, Кристаллография 18, 143 (1973).