

ные нами опыты во всех случаях дали противоположный результат. Как на переходном участке, так и в стационаре распределение Δn по сечению имело форму кольца. Время выхода на стационарное значение зависело от интенсивности света и при $I \approx 1$ Вт/см² составляло $\sim 10^2$ с. Время хранения было больше $\sim 10^6$ с.

Приведенные результаты можно объяснить, предположив наличие фотогальванического эффекта и отсутствие фотопроводимости. Для этого определим стационарное распределение электрических зарядов. Оно находится из условия $\text{div } j = 0$. Полагая

$$j = \sigma E - \alpha I(r) c$$

(c — единичный вектор вдоль полярной оси) и считая проводимость постоянной в пространстве, получим

$$\rho = \epsilon \alpha (c \nabla) I / 4\pi \sigma. \quad (3)$$

Из (3) видно, что для рассматриваемого распределения $I(r)$ экранировка поля внутри цилиндра отсутствует и распределение Δn имеет форму кольца.

Приведенные результаты позволяют сделать определенные выводы.

1. Все исследованные кристаллы обладают фотогальваническим эффектом.

2. Фотопроводимость не играет заметной роли в ЭОП.

3. Температурные изменения могут играть заметную роль в процессе записи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen F. S. Optically induced change of refractive indices in LiNbO₃ and LiTaO₃.— "J. Appl. Phys.", 1969, vol. 40, p. 3389.
2. Amodi J. J. Electron diffusion effects during hologram recording in crystals.— "Appl. Phys. Lett.", 1971, vol. 18, p. 22.
3. Glass A. M., Von der Linde D., Negran T. J. High-voltage bulk photovoltaic effect and the photorefractive process in LiNbO₃.— "Appl. Phys. Lett.", 1974, vol. 25, p. 233.
4. Леванюк А. П., Осипов В. В. Механизмы фоторефрактивного эффекта.— "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1977, т. 41, с. 752.
5. Белиничер В. И., Канаев И. Ф., Малиновский В. К., Стурман Б. И. Исследование эффекта оптического повреждения в кристаллах ниобата лития.— «ФТТ», 1976, т. 18, с. 2256.
6. Белиничер В. И., Малиновский В. К., Стурман Б. И. Фотогальванический эффект в кристаллах с полярной осью.— «ЖЭТФ», 1977, т. 73, с. 1692.
7. Amodi J. J., Staelbier P. S. Holographic recording in LiNbO₃.— "RSA Rev.", 1972, vol. 33, N 1, p. 71.

Поступила в редакцию 21 сентября 1977 г.

УДК 548.0 : 537.226.33

Т. НАКАМУРА

(Токио, Япония)

О НЕКОТОРЫХ КЛАССИФИКАЦИЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ

Введение. Значительно возросшее число изученных сегнетоэлектриков и более глубокие исследования сегнетоэлектрических свойств привели в последние годы к появлению нескольких способов классифика-

ции сегнетоэлектрических кристаллов. Однако эти способы значительно отличаются у разных авторов как определениями понятий, так и физическим базисом, составляющим идею классификации.

Цель данной работы — выяснение физического базиса, лежащего в основе существующих классификаций, а также общих соотношений между ними. Это необходимо сделать во избежание возможных недопониманий.

Сегнетоэлектрики типа смещения и типа порядок-беспорядок. Сегнетоэлектрические кристаллы и сегнетоэлектрические фазовые переходы делятся на два класса — сегнетоэлектрики и фазовые переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок. Основное различие между этими типами сегнетоэлектриков заключается в том, что в одном из них существуют определенные фиксированные диполи, а в другом таких диполей нет.

В сегнетоэлектрическом кристалле типа порядок-беспорядок существуют поворачиваемые диполи, имеющие дипольный момент определенной величины. При повышенных температурах ориентация диполей хаотична, при низких они ориентируются в одном направлении. Такое упорядочивание диполей в одном направлении приводит к возникновению спонтанной поляризации. Переход между неупорядоченным и упорядоченным состояниями называется переходом типа порядок-беспорядок. Типичным представителем сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок является NaNO_2 .

В сегнетоэлектрическом кристалле типа смещения нет фиксированных диполей, имеющих дипольный момент определенной величины. При высокой температуре колебания ионов приводят к нелинейному колебанию решетки, частота которого обычно мала. При понижении температуры и достижении ею определенного значения решетка становится неустойчивой и испытывает фазовый переход, при котором спонтанное смещение ионов приводит к возникновению спонтанной поляризации. Квадрат частоты нелинейного решеточного колебания низкой частоты, так называемой «мягкой моды», уменьшается линейно с понижением температуры. Фазовый переход при этом происходит тогда, когда частота мягкой моды становится равной нулю, мягкая мода «замораживается» и возникает спонтанная поляризация. Типичным представителем сегнетоэлектриков типа смещения является BaTiO_3 . Механизм возникновения спонтанной поляризации связан с почти полным равновесием двух сил, одной из которых является электростатическая сила, а другой — короткодействующая сила отталкивания. Электростатическая сила обусловлена движением ионов, индуцируемый ею дипольный момент поддерживает движение ионов, движущихся в одном направлении. Сила отталкивания ограничивает движение ионов при приближении их друг к другу. Можно показать, что электростатическая сила пропорциональна ионному смещению x [1]. Уравнение движения иона можно представить в виде

$$m\ddot{x} + \{f(x) - k_1x\} = 0, \quad (1)$$

где k_1x — электростатическая сила, $f(x)$ — короткодействующая сила отталкивания, которую приближенно можно выразить таким образом:

$$f(x) = Ax^n + k_0x \quad (2)$$

(n может иметь значительную величину). Для сегнетоэлектриков типа смещения $f(x)$ почти равна k_1x ; при температурах, больших температуры перехода, $f(x)$ немного больше k_1x , а при температурах, когда $\{f(x) - k_1x\} = 0$, решетка становится неустойчивой.

При высоких температурах тепловые флуктуации и соответственно x велики. В соответствии с (2) это приводит к тому, что средняя сила

отталкивания возрастает и $f(x)$ можно приближенно выразить в виде

$$f(x) = (k_s + BT + CT^2 + \dots)x. \quad (3)$$

Ограничиваясь первым приближением

$$f(x) = (k_s + BT)x \quad (4)$$

и подставляя его в уравнение (1), для частоты колебания иона имеем

$$\omega_s^2 = \frac{(k_s - k_t + BT)}{m} = \frac{B}{m} (T - T_0), \quad (5)$$

где

$$T_0 = (k_t - k_s)/B. \quad (6)$$

Поскольку короткодействующая сила почти полностью компенсируется электростатической силой, ω_s очень мала и эта мода колебаний решетки является мягкой модой. Из выражения (5) следует, что при понижении температуры ω_s^2 уменьшается и при $T = T_0 = (k_t - k_s)/B$ обращается в нуль. Решетка становится неустойчивой, и ионное смещение, соответствующее мягкой моде, «замораживается». Температура T_0 называется температурой Кюри — Вейсса. Для совершения фазового перехода не обязательно достигать T_0 : часто переход происходит при $T_c > T_0$.

Восприимчивость сегнетоэлектрического кристалла типа смещения в электрическом поле $E_0 e^{i\omega t}$ дается выражением

$$\chi(\omega) = \frac{Nex}{E_0 e^{i\omega t}} = \frac{Ne^2/m}{-\omega^2 + \omega_s^2} = \frac{Ne^2/m}{-\omega^2 + \frac{B}{m}(T - T_0)}, \quad (7)$$

где N — число ионных пар в единичном объеме. При $\omega = 0$ восприимчивость $\chi(0)$ изменяется по закону Кюри — Вейсса:

$$\chi(0) = \frac{Ne^2}{B} \frac{1}{T - T_0}. \quad (8)$$

При введении затухания $2i\Gamma\dot{x}$ в уравнении (1) восприимчивость будет иметь вид

$$\chi(\omega) = \frac{Ne^2/m}{-\omega^2 - \omega_s^2 + 2i\Gamma\omega/m}. \quad (9)$$

Присутствие мягкой моды в сегнетоэлектрических кристаллах подтверждается результатами инфракрасной [2], рамановской [2, 3] и нейтронной [4] спектроскопии.

Существование сегнетоэлектриков типа смещения обязано тому, что электростатическая сила $k_t x$ велика и преодолевает силу отталкивания $f(x)$ в области очень малых x . Такая ситуация возможна только в некоторых кристаллических структурах, где величина k_t как функция вектора фононов k имеет максимум при $k=0$ [5] в центре зоны Бриллюэна (Γ -точке). Итак, мягкие фононы Γ -точки зоны Бриллюэна ответственны за фазовый переход типа смещения.

Для сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок характерно существование времени релаксации, обращаемого в бесконечность в точке фазового перехода, что является аналогом мягкой моды сегнетоэлектриков типа смещения.

В слабом электрическом поле E в единичном объеме сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок при равновесии имеется следующее количество избыточных, положительно ориентированных диполей:

$$n = n_+ - n_- = n_- \{ \exp(\Delta U/kT) - 1 \}, \quad (10)$$

где n_+ и n_- — число положительно и отрицательно ориентированных диполей соответственно; ΔU — разность между энергиями взаимодействия положительного диполя ($+p$) и отрицательного диполя ($-p$), которую можно выразить в виде

$$\Delta U = (E + \beta np) 2p \quad (11)$$

(β — множитель Лоренца). В случае, когда E мало, $n \ll N$, где $N = (n_+ + n_-)$, т. е. $n_- \cong N/2$ и $\Delta U/kT \ll 1$, из (10) следует, что

$$n = N\Delta U / (2kT). \quad (12)$$

Подставляя (11) в (12), имеем

$$n_p = N(E + \beta np) (p/kT). \quad (13)$$

Отметим, что если n , возникающая в локальном поле, является мгновенной величиной, то n_p в левой части выражения (13) является величиной, достигаемой при установлении равновесия, причем n_p — функция как n , так и E . Уравнение релаксации n можно записать в виде

$$\tau \frac{dn}{dt} = - \{n - n_p(n, E)\}. \quad (14)$$

В электрическом поле $E_0 e^{i\omega t}$, согласно (13), восприимчивость сегнетоэлектрического кристалла типа порядок-беспорядок имеет вид

$$\chi(\omega) = np/E_0 e^{i\omega t} = (Np^2/k(T - T_0)) / (1 + i\omega\tau'), \quad (15)$$

где

$$T_0 = N\omega p^2/k; \quad (16)$$

$$\tau' = \tau T / (T - T_0). \quad (17)$$

Таким образом, из выражений (15) — (17) следует, что в сегнетоэлектриках типа порядок-беспорядок существует эффективное время релаксации восприимчивости τ' , которое обращается в бесконечность при приближении температуры к температуре Кюри — Вейсса T_0 . Из-за расходимости времени релаксации возникает критическое замедление вблизи точки фазового перехода второго рода, которое наблюдается в виде двойных пиков диэлектрической проницаемости в точке перехода.

При $\omega = 0$ из выражения (15) следует, что статическая восприимчивость сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$\chi(0) = \frac{Np^2}{k} \frac{1}{T - T_0}. \quad (18)$$

Влияние гидростатического давления. Существенное различие физических свойств сегнетоэлектрических кристаллов типа смещения и типа порядок-беспорядок проявляется при их гидростатическом сжатии. Под действием гидростатического давления кристаллы типа порядок-беспорядок стремятся сохранить сегнетоэлектрическое состояние, в то время как кристаллы типа смещения такой тенденции не имеют. Другими словами, при приложении гидростатического давления в случае сегнетоэлектриков типа смещения температура фазового перехода понижается в отличие от сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок, для которых температура фазового перехода возрастает. Такое различие в поведении сегнетоэлектриков типа смещения и типа порядок-беспорядок подтверждается большим количеством экспериментальных данных, часть которых приведена в табл. 1 [6]. Различное поведение сегнетоэлектриков типа смещения и типа порядок-беспорядок при действии на них гидростатического давления отчетливо видно из следующих рассуждений. Под действием гидростатического давления в сегнетоэлектрических кристаллах уменьшаются межатомные расстояния. В случае сегнетоэлектриков типа смещения короткодействующая сила

Таблица 1

Температуры фазовых переходов T_c и (dT_c/dp) , температуры Кюри — Вейсса T_0 и значения постоянных Кюри C для различных сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических кристаллов (взято из [6])

Материал	Переход	T_c , К	dT_c/dp , К/кбар	T_0 , К	C , К
BaTiO ₃	FE—FE	278	—2,8	—	—
BaTiO ₃	FE—PE	390	—4,0 до—6,7	380	$\sim 1,5 \times 10^5$
PbTiO ₃	FE—PE	760	<—8	—	$1,1 \times 10^5$
Ba _{0,05} Sr _{0,95} TiO ₃	FE—PE	40	—7,3	—	—
SbSI	FE—PE	293	—37,0	289	$2,3 \times 10^5$
LiH ₃ (SeO ₃) ₂	FE—PE	420	—6,0	417	$4,1 \times 10^4$
LiD ₃ (SeO ₃) ₂	FE—PE	446	—5,9	432	$2,9 \times 10^4$
NaD ₃ (SeO ₃) ₂	FE—PE	258	—3,3	—	$4,5 \times 10^3$
KH ₂ PO ₄	FE—PE	122	—4,5; —5,5	122	$3,3 \times 10^3$
KD ₂ PO ₄	FE—PE	221	—2,4; —3,9	221	$4,0 \times 10^3$
TGS	FE—PE	322	+2,6	322	$3,2 \times 10^3$
TGSe	FE—PE	295	+3,7	295	$4,0 \times 10^3$
TGFB	FE—PE	346	+2,5	346	$2,5 \times 10^3$
Rochelle salt	AFE?—FE	255	+3,6	255	—
Rochelle salt	FE—PE	297	+11,0	297	$2,3 \times 10^3$
NaNO ₂	FE—AFE	436	+5,6	—	—
NaNO ₂	AFE—PE	438	+4,9	433	5×10^3
KNO ₃	AFE?—FE	~ 398	—	—	—
KNO ₃	FE—PE	~ 398	+22	314	6×10^3
PbZrO ₃	AFE—PE	507	+4,5 ¹²⁾	475	$1,6 \times 10^3$
PbHfO ₃	AFE—AFE	433	+5,9 ¹²⁾	—	—
PbHfO ₃	AFE—AFE	476	+5,0 ¹²⁾	—	—
PbHfO ₃	AFE—PE	476	+14,0 ¹²⁾	—	$1,6 \times 10^5$
NH ₄ H ₂ PO ₄	AFE—PE	151	—3,4 ¹⁶⁾	—	—
ND ₄ D ₂ PO ₄	AFE—PE	235	—1,4 ¹⁶⁾	—	—

отталкивания, определяемая выражением (2), значительно возрастает при уменьшении межатомных расстояний в отличие от электростатической силы $k_i x$, которая слабо зависит от межатомного расстояния и возрастает незначительно. Поэтому при гидростатическом сжатии k_s в выражении (5) возрастает более значительно, чем k_i , и, следовательно, ω_s^2 уменьшается, что, согласно (6), приводит к понижению T_0 . В случае сегнетоэлектриков типа порядок-беспорядок уменьшение межатомных расстояний приводит к возрастанию величины диполь-дипольного взаимодействия или, согласно (16), к возрастанию N и T_0 . В качестве примера отметим, что эксперименты по влиянию гидростатического давления на свойства KH₂PO₄ и KD₂PO₄ показывают, что температура перехода понижается с ростом давления [7, 8], а эксперименты по рассеянию света [9] и ИК-спектроскопии [10] показывают существование в этих материалах мягкой моды колебаний.

Колебательный фазовый переход*. Сегнетоэлектрические фазовые переходы типа смещения происходят при конденсации мягких фононов

* Термин «колебательный» примерно эквивалентен принятому в советской литературе термину «антиферродисторсионный» (см. пер. кн.: Блинц Р., Жекш Б. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Динамика решетки. Под ред. Шувалова Л. А. М., «Мир», 1975). Однако так как проф. Т. Накамура настаивал на введении нового термина «staggered», мы интерпретируем его в русском варианте как «колебательный». (Прим. ред.)

в центре зоны Бриллюэна (Γ -точке), когда температура кристалла достигает температуры Кюри.

В ряде кристаллов существуют мягкие фононы в точках на границе зоны Бриллюэна (M -, R -точки и ряд других), и их конденсация также приводит к фазовому переходу. Переходы такого типа называются колебательными фазовыми переходами, поскольку ниже точки перехода происходит удвоение элементарной ячейки и реализуется осцилляторная структура. Отметим, что объем ячейки остается неизменным даже тогда, когда переход происходит при конденсации мягких фононов в Γ -точке. Спонтанное смещение ионов ниже точки перехода таково, что подрешетки движутся антипараллельно, но переход не является антисегнетоэлектрическим.

Есть ряд кристаллов, обладающих колебательным фазовым переходом, но не имеющих при этом полярных подрешеток. Типичным колебательным фазовым переходом такого типа является переход в SrTiO_3 при 105 К [11].

Некоторые кристаллы с колебательным фазовым переходом ниже точки перехода становятся сегнетоэлектриками. Типичным примером такого типа кристаллов является $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, обозначаемый для удобства GМО.

В последних двух типах колебательных переходов смещение ионов выступает параметром порядка вместо поляризации или другого параметра и определяет характерные структурные изменения. Переходы такого типа были названы Питти «структурными фазовыми переходами» [12, 13]. Однако, на наш взгляд, такая терминология неудачна, поскольку это выражение часто воспринимается как описание всех фазовых переходов, связанных со структурными изменениями, включая в том числе и переход с конденсацией мягких фононов в центре зоны Бриллюэна.

Важно отметить, что влияние гидростатического сжатия на колебательный переход является обратным по сравнению с его влиянием на неколебательный [14]. При гидростатическом давлении кристаллы, испытывающие колебательный переход, сохраняют низкотемпературную фазу, т. е. гидростатическое сжатие повышает температуру фазового перехода T_0 , в то время как кристаллы с «мягкой модой» сохраняют высокотемпературную фазу, т. е. гидростатическое сжатие понижает T_0 . Такое поведение становится понятным, если предположить, что в случае колебательных переходов с мягкими фононами короткодействующая и дальнедействующая силы меняются ролями по отношению к переходу с мягкой модой в центре зоны Бриллюэна [14]. Это означает, что к неустойчивости решетки приводят короткодействующие силы, а электростатическая сила не участвует в создании положительной обратной связи. Таким образом, для точки ξ на границе зоны $-k_l x$ в выражении (1) можно заменить на $+k_l(\xi)x$, а $f(x)$, определяемую выражением (4), можно представить в виде

$$f(x, \xi) = (-k_s(\xi) + BT)x. \quad (19)$$

Отсюда следует, что частота мягкого фонона на границе зоны вместо выражения (6) будет представляться таким образом:

$$\omega_s^2 = (k_l(\xi) - k_s(\xi) + BT)/m = \frac{B}{m}(T - T_0), \quad (20)$$

где

$$T_0 = (m/B) \{k_s(\xi) - k_l(\xi)\}. \quad (21)$$

Если при гидростатическом сжатии k_s возрастает быстрее, чем k_l , то T_0 возрастает. Отрицательный знак k_s в (19), как можно показать, следует из анализа динамики решетки.

Таблица 2

Зависимость температуры перехода T_c от давления для кристаллов с фазовым переходом типа смещения (взята из [6])

Кристалл	Мода (симметрия)	T_c^* , К	dT_c/dP , К/кбар	Литература
BaMnF ₄	<i>z. b.</i>	247,3	3,3	[14, 15]
Cd ₂ (MoO ₄) ₃	<i>z. b.</i>	435	29,5	
SrTiO ₃	<i>z. b.</i> (R_{25})	110	1,7	[16]
	<i>z. c.</i> (Γ_{15})	36	-14,0	[17]
KMnF ₃	<i>z. b.</i> (R_{25})	186	3,0	[18]
CsPbCl ₃	<i>z. b.</i> (M_3)	320	7,6	[19]
	<i>z. b.</i> (R_{25})**	315	5,2	[19]
	<i>z. b.</i> (R_{25})**	311	5,4	[19]
PbZrO ₃	<i>z. b.</i>	507	4,5	[14]
	<i>z. c.</i> (Γ_{15})	475	-16,0	[14]
PbHfO ₃	<i>z. b.</i>	434	5,9	[14]
	<i>z. c.</i> (Γ_{15})	378	-10,0	[14]
BaTiO ₃	<i>z. c.</i> (Γ_{15})	393	-5,2	[17]
PbTiO ₃	<i>z. c.</i> (Γ_{15})	765	-8,4	[17]
SbSI	<i>z. c.</i>	292	-37,0	[21]
Pb ₅ Ge ₃ O ₁₁	<i>z. c.</i>	450	-6,7	[21]

* T_c — либо действительная температура перехода, либо температура Кюри — Вейсса, полученная из статической восприимчивости.

** Эти моды происходят из моды R_{25} кубической фазы.

Обширные экспериментальные исследования убеждают, что зависимость T_c от давления является положительной для всех без всяких исключений фазовых переходов с мягкими фононами на границе зоны (табл. 2). Отметим, что абсолютное значение $(dT_c)/(dp)$ для ГМО более чем в пять раз превышает абсолютное значение этой величины для BaTiO₃ [15].

Поскольку в этом разделе обсуждались только колебательные переходы типа смещения, необходимо добавить, что переходы такого типа наблюдаются и в сегнетоэлектриках порядок-беспорядок. Примером является переход в NaNH₄C₄H₄O₆·4H₂O [22].

Собственные и несобственные сегнетоэлектрики. Диэлектрические свойства большинства сегнетоэлектрических кристаллов при фазовом переходе удобно описывать разложением свободной энергии в виде

$$F(T, P) = F(T, 0) + \frac{\alpha_0(T - T_0)}{2} P^2 + \frac{\xi}{4} P^4 + \frac{\xi}{6} P^6. \quad (22)$$

Другие свойства, например электромеханическое поведение, также описываются (22), если добавить в свободную энергию члены, определяющие упругую энергию и электромеханическую связь. Поляризация P в выражении (22) является параметром порядка, при этом все коэффициенты разложения не зависят от температуры, за исключением коэффициента при P^2 , который обращается в нуль при $T = T_0$. Вблизи точки фазового перехода флуктуации поляризации возрастают и обращаются в бесконечность в точке перехода. Сегнетоэлектрические кристаллы, свободную энергию которых можно представить в виде (22), носят название собственных сегнетоэлектриков. Типичным представителем собственных сегнетоэлектриков является BaTiO₃.

Кроме сегнетоэлектриков, свободная энергия которых описывается в виде (22), существует группа сегнетоэлектрических кристаллов, ди-

электрические свойства которых наиболее удобно описывать разложением свободной энергии в другой форме, а именно в форме Гиббса:

$$G = G_0 + \frac{\omega_0}{2}(T - T_0)(q_1^2 + q_2^2) + \frac{\beta_1}{4}(q_1^4 + q_2^4) + \frac{\beta_2}{2}q_1^2q_2^2 + \\ + \frac{\xi}{6}(q_1^2 + q_2^2)^3 + \frac{k}{2}P^2 + \mu Pq_1q_2. \quad (23)$$

Поляризация P в свободной энергии (23) не является параметром порядка, параметрами порядка являются в данном случае q_1 и q_2 , при этом все коэффициенты разложения не зависят от температуры, за исключением коэффициента при $(q_1^2 + q_2^2)$, который обращается в нуль при $T = T_0$. При фазовом переходе флуктуации параметров порядка расходятся и спонтанная поляризация ниже T_0 вводится через некоторые соотношения между q_1 , q_2 и P . Группа сегнетоэлектрических кристаллов, свободная энергия которых описывается выражением (23), носит название несобственных сегнетоэлектриков [23].

$\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ — типичный представитель несобственных сегнетоэлектриков. В этом кристалле параметрами порядка q_1 и q_2 являются координаты фононов границы зоны Бриллюэна, при конденсации которых происходит фазовый переход [24]. Диэлектрическая проницаемость «зажатого» несобственного сегнетоэлектрика не подчиняется закону Кюри — Вейсса, который является важным следствием представления свободной энергии в форме (22), а в точке перехода не зависит от температуры.

Если функцию Гиббса для несобственных сегнетоэлектриков (23) переписать в упрощенном виде, то она будет иметь следующий вид:

$$G = \frac{1}{2}\alpha_0(T - T_0)q^2 + \frac{1}{4}\xi q^4 + \frac{1}{6}\eta q^6 + \frac{1}{2}x_0^{-1}P^2 + \mu q^n P + \dots, \quad (24)$$

где показатель n в члене $\mu q^n P$ называется «слабым» индексом [25]. Сегнетоэлектрики с $n \geq 2$ получили название неявных сегнетоэлектриков [25].

Несобственные сегнетоэлектрики с $n = 2$ имеют важную особенность, заключающуюся в том, что их диэлектрическая восприимчивость, измеряемая в высокосимметричной фазе при условии $q = \text{const}$, не зависит от температуры. Несобственные сегнетоэлектрики с $n = 2$ обладают также характерными оптическими свойствами, которые будут рассмотрены ниже. Известные несобственные сегнетоэлектрики с $n = 2$ имеют колебательный фазовый переход, однако возможно существование несобственных сегнетоэлектриков с $n = 2$, не обладающих колебательным переходом [25, 26].

Несобственные сегнетоэлектрики с $n = 1$ имеют параметр порядка q , который преобразуется подобно поляризации P . Диэлектрическая проницаемость этих сегнетоэлектриков в высокосимметричной фазе, измеряемая при условии $q = \text{const}$, также не зависит от температуры, однако при измерениях диэлектрической проницаемости с приложением силы, сопряженной с q , она может следовать закону Кюри — Вейсса собственных сегнетоэлектриков и зависеть от величины константы связи. Сегнетоэлектрики с $n = 1$ не должны обладать колебательным фазовым переходом [23].

Вопрос о существовании несобственных сегнетоэлектриков с $n = 1$ еще не решен, и в настоящее время они носят название «псевдособственных» сегнетоэлектриков [23]. Полемика относительно природы этих сегнетоэлектриков связана с тем, что в настоящее время еще неизвестно, расходится ли восприимчивость при действии постоянной силы, сопряженной с q , из-за расходимости флуктуаций поляризации или из-за расходимости q . Важным отличием от собственных сегнетоэлект-

риков является аномальная температурная зависимость спонтанной деформации в $\text{Ca}_2\text{Sg}(\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_2)_6$, (DSP), которая может быть хорошо объяснена при использовании свободной энергии в форме (24) с $n=1$ [27]. Температурная зависимость деформации решетки в Fe—I-борациите также может быть хорошо объяснена той же теорией [27], в то время как она не объясняется свободной энергией с $n=2$, взятого из изменения пространственной группы при переходе.

Антисегнетоэлектрические переходы можно классифицировать аналогичным образом на собственные и несобственные переходы. Недавно в качестве примера несобственного сегнетоэлектрического перехода был представлен ян-теллеровский переход в DyVO_4 при 15,2 К, который объясняется смягчением моды деформации B_{1g} через «подрешеточное пьезоэлектричество» [28].

Электрооптическая аномалия в несобственных сегнетоэлектриках. Электрооптические свойства являются наиболее характерными свойствами несобственных сегнетоэлектриков. В собственных сегнетоэлектриках величина $B_{ij} = \partial E_i / \partial D_j$ зависит только от поляризации. В отличие от собственных сегнетоэлектриков в несобственных B_{ij} зависит не только от P , но и от других параметров перехода, в частности для ГМО ($n=2$) она имеет вид

$$\Delta B_6 = r_{63}P_3 + \omega q_1 q_2. \quad (25)$$

В собственных сегнетоэлектриках при приложении электрического поля параллельно спонтанной поляризации P_s , как показывают эксперименты, B_{ij} возрастают:

$$\Delta B = rP_s + r\kappa E. \quad (26)$$

В отличие от собственных сегнетоэлектриков эксперименты с несобственными сегнетоэлектриками в сегнетоэлектрической фазе показывают, что B_{ij} уменьшается при приложении электрического поля, параллельного P_s [29]. Такое поведение B_{ij} можно прекрасно объяснить, используя свободную энергию в форме (23) и выражение (25), в котором учет второго члена в ΔB_6 приводит к экспериментально наблюдаемой зависимости.

Сегнетоупругость. Кристаллы, имеющие более двух ориентационных состояний, между которыми возможен переход под действием внешнего механического напряжения, называются сегнетоупругими кристаллами [30, 31]. В отсутствие механических напряжений оба ориентационных состояния являются идентичными или энантиоморфными состояниями структуры, но различаются относительно тензора деформации. Сегнетоупругость может рассматриваться аналогично сегнетоэлектричеству, если заменить вектор внешнего электрического поля на тензор внешних напряжений, а поляризацию и спонтанную поляризацию соответственно на деформацию и спонтанную деформацию. Таким образом, сегнетоупругий кристалл показывает гистерезис напряжения — деформация.

Известно большое число кристаллов, в которых сегнетоупругость связана с их сегнетоэлектрическими свойствами (например, в $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$).

Во многих кристаллах при изменении температуры сегнетоупругость и сегнетоэлектрическая фаза возникают последовательно, как, например, в случае NH_4HSO_4 (рассмотренном более подробно ниже) [32].

По аналогии с классификацией сегнетоэлектриков на собственные и несобственные сегнетоупругие кристаллы также можно разделить на собственные и несобственные сегнетоупругие кристаллы. Многие сегнетоупругие кристаллы, включая и ГМО, известны как несобственные. Наблюдения соответствующих сегнетоэлектрических переходов были описаны рядом авторов [36].

Обычные упругие материалы называются параупругими в отличие от сегнетоупругих материалов.

Интересный пример сегнетоупругих кристаллов — NH_4HSO_4 . Этот кристалл, как известно, имеет фазовые переходы при -3 и -119°C . Фаза II между -3 и -119°C является сегнетоупругой фазой. Фаза I между точкой плавления ($146,9^\circ\text{C}$) и -3°C является параэлектрической фазой — прототипом сегнетоупругой фазы II. Однако Аизу показал, что и фазы I и II должны происходить из общей предполагаемой прототипной фазы, причем фаза I должна быть также сегнетоупругой [32]. Это предсказание было подтверждено экспериментально в [33].

Аналогичная ситуация была обнаружена в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Двойникование, наблюдаемое при комнатной температуре в параэлектрической фазе (выше точки фазового перехода, $T_c = -50^\circ\text{C}$), показывает, что эта фаза является сегнетоупругой [34]. Такая структура получается из предполагаемой гексагональной прототипной фазы при фазовом переходе, который индуцируется представлением, относящимся к $k = (\pi/a, 0, 0)$ границы зоны Бриллюэна [35]. Таким образом, этот предполагаемый сегнетоупругий фазовый переход колебательный.

Заключительные замечания. В предыдущих разделах мы рассмотрели некоторые классификации сегнетоэлектрических кристаллов. Эти классификации основаны на разных принципах.

Классификация сегнетоэлектрических фазовых переходов на переходы типа смещения и типа порядок-беспорядок основана на микроскопическом подходе и имеет некоторые физические основания. Критерий этой классификации — существование мягкой моды в центре зоны Бриллюэна и знак смещения точки фазового перехода от гидростатического давления.

Классификация переходов на колебательные и неколебательные также основана на микроскопическом подходе. Примером сегнетоэлектрика типа смещения, имеющего неколебательный переход, является BaTiO_3 . Примерами колебательных фазовых переходов типа смещения служат переходы, обнаруженные в сегнетоэлектрике $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$, несегнетоэлектрический переход в SrTiO_3 при 110 K и антисегнетоэлектрический в PbZrO_3 . Критерием колебательного перехода типа смещения является существование мягкой моды на границе зоны и знак смещения точки перехода при приложении гидростатического давления.

Деление сегнетоэлектриков на собственные и несобственные основано на форме, в которой можно представить их свободную энергию, и пока не приведено к микроскопическому описанию механизма перехода. Важными особенностями физических свойств несобственных сегнетоэлектриков является то, что восприимчивость, измеряемая при заданном постоянном параметре порядка, не зависит от температуры и электрооптический отклик отличается от электрооптического отклика собственных сегнетоэлектриков. Существование несобственного сегнетоэлектрического перехода в сегнетоэлектриках, у которых свободная энергия включает только член, билинейный по поляризации и параметру порядка, еще не доказано.

Сегнетоупругость очень тесно связана с сегнетоэлектричеством. Физические свойства несобственных сегнетоупругих материалов широко исследуются, однако о свойствах собственно сегнетоупругого перехода в настоящее время ничего не опубликовано и его понимание на микроскопическом уровне еще впереди.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андерсон П. — «Изв. АН СССР», 1960, с. 290.
2. Накамура Т. — "Ferroelectrics", 1975, vol. 9, p. 159
3. Накамура Т. — «Изв. АН СССР», 1977 (в печати).

4. Shirane G.—“Rev. Mod. Phys.”, 1974, vol. 46, p. 437.
5. Heiler W. R., Marcus A.—“Phys. Rev.”, 1951, vol. 84, p. 809.
6. Samara G. A.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1971, vol. 28, suppl. 399.
7. Samara G. A.—“Phys. Rev. Lett.”, 1971, vol. 27, p. 103.
8. Samara G. A.—“Ferroelectrics”, 1974, vol. 7, p. 221.
9. Kaminov I. P., Damen T. C.—“Phys. Rev. Lett.”, 1968, vol. 20, p. 1105.
10. Sugawara F., Nakamura T.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1970, vol. 28, p. 158.
11. Unoki H., Sakudo T.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1967, vol. 23, p. 546.
12. Pytte E.—“Solid State Commun.”, 1970, vol. 8, p. 2101.
13. Pytte E. Structural phase transitions and soft modes. Samuelson E. J., Andersen E. and Feder J., ed. Oslo, Universtersforlaget, 1971, p. 133—149.
14. Samara G. A., Sakudo T., Yoshimitsu K.—“Phys. Rev. Lett.”, 1975, vol. 35, p. 1767.
15. Широков А. М., Мылов В. П., Баранов А. И., Прохорцева Т. М.—«ФТТ», 1972, т. 13, с. 3108.
16. Sorge G., Schmidt G., Hegenbarth E., Frenzel Ch.—“Phys. Status Solidi”, 1970, vol. 37, p. K17.
17. Samara G. A.—“Ferroelectrics”, 1971, vol. 2, p. 277.
18. Okai B., Yoshimoto J.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1973, vol. 34, p. 873.
19. Gesi K. O., Ozawa K., Hirotsu S.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1975, vol. 38, p. 463.
20. Samara G. A.—“Phys. Rev.”, 1970, vol. B1, p. 3777; Gesi K. and Ozawa K.—“Jap. J. Appl. Phys.”, 1974, vol. 13, p. 897.
21. Samara G. A.—“Phys. Lett.”, 1968, vol. 27A, p. 232.
22. Sawada A., Takagi Y.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1971, vol. 31, p. 925; Sawada A., Takagi Y.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1972, vol. 33, p. 1071.
23. Dvorak V.—“Ferroelectrics”, 1974, vol. 7, p. 1.
24. Axe J. D., Dorner B., Shirane G.—“Phys. Rev. Lett.”, 1971, vol. 26, p. 519; Dorner B., Axe J. D., Shirane G.—“Phys. Rev.”, 1972, vol. B6, p. 1950.
25. Aizu K.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1972, vol. 33, p. 1390.
26. Janovec V., Dvorak V., Petzelt J.—“Czech. J. Phys.”, 1975, vol. B25, p. 1362.
27. Kobayashi J., Enomoto Y., Sato Y.—“Phys. Stat. Sol. (b)”, 1972, vol. 50, p. 335.
28. Unoki H., Sakudo T.—“Phys. Rev. Lett.”, 1977, vol. 38, p. 137.
29. Nakamura T., Kondo T., Kumada T.—“Phys. Lett.”, 1971, vol. 36A, p. 141.
30. Aizu K.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1969, vol. 27, p. 387.
31. Aizu K.—“Phys. Rev.”, 1970, vol. B2, p. 754.
32. Aizu K.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1974, vol. 36, p. 937.
33. Kondo T., Ishibashi Y., Takagi Y.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1975, vol. 39, p. 1326.
34. Makita Y., Sawada A., Takagi Y.—“Phys. Soc. Jap.”, 1976, vol. 41, p. 167.
35. Sawada A., Makita Y., Takagi Y.—“J. Phys. Soc. Jap.”, 1976, vol. 41, p. 174.
36. Иванов Н. Р., Шувалов Л. А., Шмидт Г., Штольп Э.—«Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1975, т. 9, с. 933.

Поступила в редакцию 31 мая 1977 г.

УДК 535.215.12

В. И. БЕЛИНИЧЕР

(Новосибирск)

ФОТО-ХОЛЛ-ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛАХ БЕЗ ЦЕНТРА СИММЕТРИИ

1. Возникновение тока в однородных сегнетоэлектриках под действием однородного освещения наблюдал А. М. Гласс с сотрудниками [1] при исследовании оптического повреждения кристаллов (см. также [2]). Теория фотогальванического эффекта (ФГЭ), обусловленного асимметрией вероятности ионизации и рекомбинации электронов в зону проводимости и асимметрией рассеяния электронов на примесях и фонах, развивалась в работах [3, 4]. ФГЭ представляет собой новое физическое явление и заслуживает подробного теоретического и экспериментального изучения. В настоящей работе мы исследуем влияние магнитного поля на фототок — фото-холл-эффект (ФХЭ). Ток, индуциро-