

49. Smolensky G. A., Kamzina L. S., Krainik N. N., Chlypina G. A. Light absorption in ferroelectrics with a diffuse phase transition.— *Ferroelectrics*, 1973, vol. 6, p. 49.
50. Бережной А. А., Федулов В. М., Скорнякова К. П. Продольный электрооптический эффект в кристаллах магнотанталата свинца.— *ФТТ*, 1975, т. 17, с. 2785.
51. Смоленский Г. А., Крайник Н. Н., Камзина Л. С., Трепак В. А. Электрооптические и фотоиндуцированные эффекты в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1977, т. 41, с. 721.
52. Kamzina L. S., Krainik N. N., Smolensky G. A., Trepakov V. A. Photoinduced phenomena in lead magnesium niobate crystal at the diffuse phase transition.— *Ferroelectrics*, 1978, vol. 18, p. 113.
53. Smolensky G. A., Krainik N. N., Trepakov V. A. a. o. Critical electron-phonon phenomena and some experimental studies of the ferroelectrics with the diffuse phase transition.— *Ferroelectrics*, 1978, vol. 21, p. 521.
54. Berezhnoi A. A., Kamzina L. S., Popov Ju. V. a. o. Application of ferroelectrics with diffuse phase transitions for the light beam control.— In: *Abstr. the 4 Inter. Meeting on Ferroelectricity. Leningrad, 1977*, p. 262.
55. Адрианова И. И., Афонькина А. Я., Бережной А. А. и др. Исследование модулятора света на кристалле магнониобата свинца (PMN).— *ОМП*, 1975, № 12, с. 12.
56. Адрианова И. И., Бережной А. А., Крастин В. Г., Попов Ю. В. О возможности создания электрооптических модуляторов на тонких пластинках кристаллов PMN.— *Опт. и спектр.*, 1975, т. 38, с. 576.
57. Адрианова И. И., Бережной А. А., Попов Ю. В. Исследование возможности применения некоторых кубических кристаллов для импульсной модуляции света.— *Опт. и спектр.*, 1975, т. 38, с. 130.
58. Бережной А. А., Попов Ю. В., Шерстнева Т. Н. Об электрострикционно-оптических свойствах сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом.— *ЖТФ*, 1977, т. 47, с. 1996.
59. Адрианова И. И., Бережной А. А., Павлович Л. И. и др. Пространственный модулятор света на кристалле магнониобата свинца.— *ОМП*, 1975, т. 9, с. 33.
60. Дун А. З., Толмачева А. Е., Криворучко А. И. и др. Электрооптический пространственный модулятор света с электронно-лучевой адресацией.— В кн.: *Пространственные модуляторы света*. Л., Наука, 1977, с. 119.
61. Адрианова И. И., Бережной А. А., Гуревич В. З. и др. Исследование устройства записи изображений на основе кристалла магнониобата свинца.— *Квант. электроника*, 1975, т. 2, с. 152.
62. Бережной А. А., Гуревич В. З., Попов Ю. В. Перспективы применения некоторых электрооптических кристаллов для пространственно-временной модуляции света.— *Опт. и спектр.*, 1977, т. 42, с. 981.
63. Адрианова И. И., Бережной А. А., Гуревич В. З. и др. Устройство записи изображений на сегнетоэлектрическом кристалле магнониобата свинца.— *Изв. АН СССР. Сер. физ.*, 1975, т. 39, с. 1345.
64. Бережной А. А., Королев Ю. Г., Попов Ю. В. и др. Реверсивная запись оптической информации в кристаллах магнониобата свинца.— *Квант. электроника*, 1977, т. 4, № 9, с. 2019.
65. Бережной А. А. Управляемое отклонение луча света при помощи призм из кристаллов магнониобата свинца.— *Опт. и спектр.*, 1971, т. 31, с. 803.
66. Никонов О. В., Бережной А. А., Никонова Е. С., Сидоренко Н. Б. Электрооптический дефлектор на кристалле магнониобата свинца.— *ОМП*, 1978, № 7, с. 56.

*Поступила в редакцию  
24 апреля 1979 г.*

УДК 548.0 : 537.226.33

Т. НАКАМУРА  
(Токио, Япония)

## СЕГНЕТОУПРУГИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

1. **Сегнетоупругость.** Многие диэлектрики обладают различными структурными фазовыми переходами. Сегнетоупругий фазовый переход, обсуждение которого проводится в данной работе, является одним из структурных переходов. Следует отметить, что употребляемые термины «сегнетоупругий фазовый переход» и «сегнетоупругость» необходимо отличать один от другого и определять независимым образом.

Кристалл, обладающий спонтанной деформацией, которую можно перевести из одного ориентационного состояния  $S$  в другое  $S'$  приложением внешнего механического напряжения, согласно [1], принято называть сегнетоупругим кристаллом. Способность кристалла обладать свойством, описанным выше, характеризуется термином «сегнетоупругость». Сегнетоупругость выражает тот факт, что при приложении внешнего напряжения в сегнетоупругом кристалле происходит движение границы двух областей с разными ориентационными состояниями  $S$  ( $S$ -домен) и  $S'$  ( $S'$ -домен) или в области  $S$ -домена при приложении механического напряжения возникает зародыш с ориентационным состоянием  $S'$ -типа. В настоящее время известно очень много сегнетоупругих кристаллов, в частности, многие сегнетоэлектрические кристаллы одновременно являются и сегнетоупругими кристаллами.

**2. Сегнетоупругий фазовый переход.** Рассмотрим фазовый переход из несегнетоупругой фазы в сегнетоупругую. Многие сегнетоэлектрические, колебательные\* фазовые переходы (а также ряд других типов переходов) сопровождаются возникновением сегнетоупругости, которая обусловлена связью деформации соответственно со спонтанной поляризацией, со спонтанным смещением атомов и другими параметрами порядка. Известно, что при собственном сегнетоэлектрическом фазовом переходе параметром порядка является макроскопическая поляризация. В колебательном фазовом переходе в качестве параметра порядка выступает колебательное смещение атомов. Рассмотрим фазовый переход, в котором параметром порядка является однородная деформация. В результате такого перехода обычно возникает спонтанная деформация. Фазовый переход такого типа будем называть собственным сегнетоупругим переходом. При приближении к точке фазового перехода данного типа происходит рост флуктуаций деформации, что приводит к неустойчивости решетки и возникновению спонтанной деформации.

Если рассмотреть этот процесс на основе фононной модели, то при приближении к точке фазового перехода происходит уменьшение энергии акустических фононов  $\hbar\omega$ , в  $\Gamma$ -точке формируется мягкий акустический фонон, который «замораживается» с  $\omega = 0$  в точке перехода. Поскольку микроскопический механизм конденсации мягких акустических фононов, происходящий при этом переходе и не связанный с другими механизмами перехода, не ясен, то многие ученые скептически относятся к возможности существования сегнетоупругого перехода. Поэтому к настоящему времени проведено очень мало экспериментальных исследований сегнетоупругих переходов методом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна\*\*, дающим информацию об акустических фононах. В отличие от метода рассеяния Мандельштама — Бриллюэна метод комбинационного рассеяния, дающий информацию об оптических фононах, применяется очень широко при исследовании сегнетоэлектрических переходов.

**3. Смягчение акустических фононов.** В экспериментах по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна смещение линий Бриллюэна от линии возбуждения ( $\omega$ ) дает скорость акустических фононов  $V$  ( $\omega \sim V$ ), из которой можно получить константу упругой жесткости образца:

$$V \sim (c_{ij}/\rho)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $\rho$  — плотность кристалла. Как следует из выражения (1), уменьшение энергии мягкого акустического фонона  $\hbar\omega$  и ее обращение в нуль

\* О классификации фазовых переходов, применяемой д-ром Т. Накамура, см. в журнале «Автоматрия», № 1, 1978, с. 33. (Прим. ред.).

\*\* В русском переводе используется терминология, применяемая в советской научной литературе: «комбинационное рассеяние» для «Raman scattering», «рассеяние Мандельштама — Бриллюэна» для «Brillouin scattering». (Прим. ред.).

в точке перехода эквивалентно уменьшению и обращению в нуль  $c_{ij}$ . Фазовых переходов, при которых наблюдаются значительные изменения  $c_{ij}$  или проявляется аномальное поведение упругости, достаточно много. Однако в большинстве случаев наблюдающаяся аномалия  $c_{ij}$  является результатом другого механизма фазового перехода, который отличается от сегнетоупругого. Поэтому, если при определенном структурном переходе хотя и наблюдается смягчение акустических фононов, нельзя утверждать, что этот переход сегнетоупругий.

Первым кристаллом, для которого показано, что фазовый переход преимущественно обусловлен конденсацией акустических фононов (т. е. происходит собственный сегнетоупругий переход), вероятно, является парателлурит ( $\text{TeO}_2$ ) [2]. Однако для  $\text{TeO}_2$  смягчение акустических фононов происходит при изменении гидростатического давления, а не температуры, как обычно считалось ранее. Первым кристаллом, обладающим сегнетоупругим фазовым переходом, у которого вблизи точки фазового перехода зависимость  $(c_{55})^{-1}$  от температуры подчиняется закону Кюри — Вейсса:

$$c_{ij} = B(T - T_c), \quad (2)$$

является  $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$ . Этот кристалл исследовали Иванов и Шувалов [3, 4], а также Мекита и др. [5, 6]. В данном кристалле при фазовом переходе происходит изменение симметрии  $mmm \rightarrow 2/m$ , ниже точки перехода проявляется сегнетоупругость со спонтанной деформацией, соответствующей  $c_{55}$ . Позднее Толедано и др. [7] показали, что кристаллы  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  также имеют подобный сегнетоупругий переход ( $mmm \rightarrow 2/m$ ) с  $c_{55}$ , подчиняющийся закону Кюри — Вейсса (2).

4. Сегнетоупругий фазовый переход из пьезоэлектрической фазы (случай I). Первое наблюдение смягчения акустического фонона методом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна при сегнетоэлектрическом переходе было выполнено Броди и Каминсом в  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) [8]. В параэлектрической фазе свободную энергию пьезоэлектрического кристалла можно представить в виде

$$F = \frac{1}{2}(\chi^x)^{-1} P^2 + aPx + \frac{1}{2} c^p x^2, \quad (3)$$

где  $\chi^x$  — диэлектрическая восприимчивость зажато кристалла, а  $c^p$  — коэффициент упругой жесткости при постоянной поляризации  $P$ . Хорошо известно, что диэлектрическая восприимчивость свободного кристалла и жесткость при постоянном электрическом поле связаны с  $\chi^x$  и  $c^p$  равенствами

$$(\chi^x)^{-1} = (\chi^x)^{-1} - a^2/c^p; \quad (4)$$

$$c^E = c^p - a^2/(\chi^x)^{-1}. \quad (5)$$

Для KDP соотношения

$$(\chi^x)^{-1} = \alpha(T - T_0); \quad (6)$$

$$c^p = \text{const} \quad (7)$$

общеприняты. Согласно теории Ландау, эти соотношения свидетельствуют о том, что параметром порядка при фазовом переходе является поляризация. Из (4) и (5) следует, что

$$(\chi^x)^{-1} = \alpha(T - T_c); \quad (8)$$

$$c^E = c^p(T - T_c)/(T - T_0) = c^p - a^2/\alpha(T - T_0). \quad (9)$$

Эти выражения показывают, что в точке фазового перехода  $(T_c)\chi^x$  и  $(c^E)^{-1}$  расходятся. Соотношения (6), (8) и (7), (9) изображены графически на рис. 1, а, б. При понижении температуры  $c^E$  уменьшается по гиперболе (с асимптотой  $T = T_0$ ), которая пересекает ось абсцисс в точке  $T = T_c$ . Такое поведение  $c^E$  и ее обращение в нуль при  $T = T_c$  экспери-

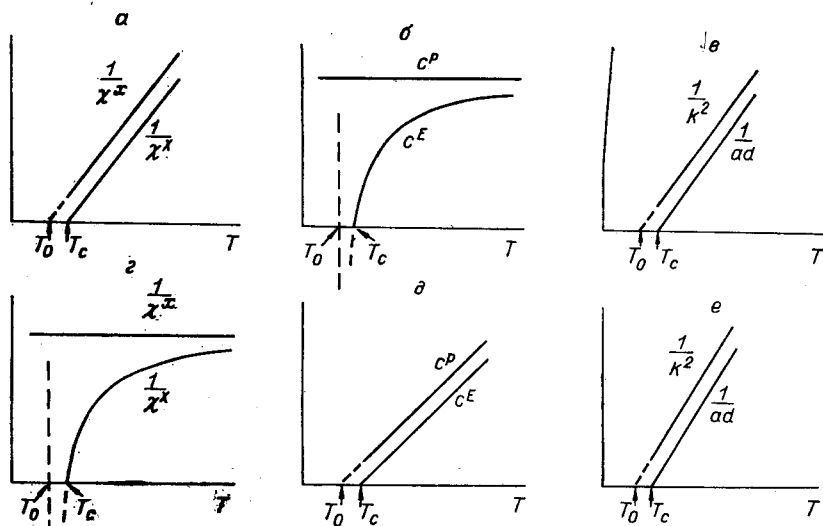


Рис. 1. Температурная зависимость  $(\chi^x)^{-1}$ ,  $(\chi^x)^{-1}$ ;  $c^p$ ,  $c^E$ ;  $k^{-2}$ ,  $(da)^{-1}$  пьезоэлектрического кристалла (изображена схематично).

ментально наблюдалось в работе Броди и Каминса. Согласно соотношению (8), температура перехода  $T_c$  может быть представлена в виде

$$T_c = T_0 + a^2/\alpha c^p. \quad (10)$$

Для KDP  $(T_c - T_0)$  составляет 4,3 К.

В пьезоэлектрическом кристалле энергия запасается в виде двух энергий: электрической и упругой. Отношение упругой энергии к полной  $k^2$  можно выразить в виде

$$k^2 = (\chi^x - \chi^x)/\chi^x \quad (11)$$

где  $k$  имеет смысл коэффициента электромеханической связи. Из выражений (6), (8) имеем

$$(k^2)^{-1} = (T - T_0)/(T_c - T_0). \quad (12)$$

Соотношение (12) показано графически на рис. 1, в. Видно, что при  $T = T_c$  величина правой части становится равной единице, т. е. при  $T = T_c$  полная энергия равна упругой энергии. При  $T = T_c$  произведение  $da$  ведет себя так, как показано на рис. 1, в, где  $d$  — пьезоэлектрический модуль, а

$$da = (\chi^x - \chi^x)/\chi^x. \quad (13)$$

В рамках фоновой модели переход в KDP выглядит следующим образом: при приближении к  $T_0$  со стороны более высоких температур смягчается оптический фоновый [8a], который из-за пьезоэлектрической связи [9,9a] индуцирует смягчение ветви мягких акустических фононов.

5. Сегнетоупругий фазовый переход из пьезоэлектрической фазы (случай II). Назовем фазовый переход в п. 4 переходом типа I. Рассмотрим другой тип перехода (тип II), при котором в свободной энергии пьезоэлектрического кристалла [выражение (3)]  $\chi^x$  и  $c^p$  поменялись ролями. При таком переходе вместо соотношений (6) и (7) имеем

$$(\chi^x)^{-1} = \text{const}, \quad (14)$$

$$c^p = \beta(T - T_0) \quad (15)$$

и, следовательно, вместо (8) и (9) —

$$(\chi^x)^{-1} = (\chi^x)^{-1}(T - T_c)/(T - T_0) = (\chi^x)^{-1} - a^2/\beta(T - T_0); \quad (16)$$

$$c^E = \beta(T - T_c); \quad (17)$$

$$T_c - T_0 = a^2/\beta(\chi^x)^{-1}. \quad (18)$$

Соотношения (14), (16) и (15), (17) для перехода типа II приведены графически на рис. 1, з, д. Сравнивая рис. 1, з, д с рис. 1, а, б, видим, что результатом обмена ролями  $c^p$  и  $(\chi^x)^{-1}$  является изменение роли  $c^E$  и  $(\chi^x)^{-1}$ . В случае перехода типа II, согласно выражению (17), при понижении температуры до  $T_c$  из-за смягчения акустических фононов происходит линейное уменьшение  $c^E$ . Отметим, что в случае I при смягчении акустических фононов  $c^E$  уменьшается гиперболически и при  $T = T_c$  исчезает очень резко. Применение теории Ландау к переходу типа II [соотношения (14) и (15)] показывает, что параметром такого перехода является деформация. Возникает вопрос, в каких кристаллах возможен переход данного типа.

Автором работы и его сотрудниками в качестве кандидата был выбран  $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , или сокращенно LAT [10]. Выше температуры фазового перехода ( $T_c = 98 \text{ K}$ ) LAT является параэлектриком с точечной группой 222, ниже точки перехода — сегнетоэлектриком с точечной группой 2. При первоначальных исследованиях этого кристалла был обнаружен пик диэлектрической восприимчивости в точке Кюри. Недавно тщательные измерения, проведенные Савадой (рис. 2) [11], показывали, что для восприимчивости выполняется закон Кюри — Вейсса:

$$(\chi^x)^{-1} = (\chi^x)^{-1} + C/(T - T_c) \quad (19)$$

с  $C = 2 \text{ K}$  (для сравнения: в  $\text{BaTiO}_3$   $C \sim 10^5$ , в KDP  $C \sim 3000$ , в  $\text{NaNO}_3$   $C \sim 5000$ ). Кроме того, видно, что соотношение (19) эквивалентно (16). На рис. 3, а приведена экспериментальная зависимость восприимчивости  $\chi^x$ , описываемая выражением (16), по результатам измерений Савады. Первый член (постоянная) в выражении (19) согласуется по величине с измеренным значением диэлектрической восприимчивости  $\chi^x$  зажато кристалла. В кристалле LAT  $c_{55}^E$  аномально мала и соответственно пьезоэлектрическая резонансная частота

$$\nu_R = (c_{55}^E/\rho)^{1/2}/2l \quad (20)$$

также мала настолько, что на частотах, больших 2 МГц,  $\chi_{22}^x$  составляет 0,5 и не зависит от температуры. Таким образом, все диэлектрические измерения, проведенные на LAT, показывают, что он ведет себя так, как изображено на рис. 1, з [10, 11]. Для проверки того, что для кристалла LAT выполняется также зависимость, приведенная на рис. 1, д, было осуществлено определение  $c_{55}^E$  методом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна [10, 12]. Как видно из рис. 3, б, для кристалла LAT при приближении к точке перехода  $c_{55}^E$  уменьшается линейно

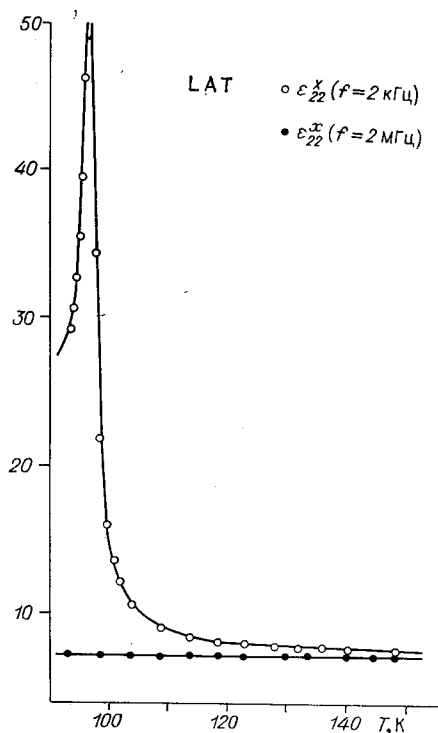


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической постоянной кристалла LAT:  
светлые кружки — для свободного кристалла (2 кГц); черные кружки — для зажато кристалла (2 МГц).

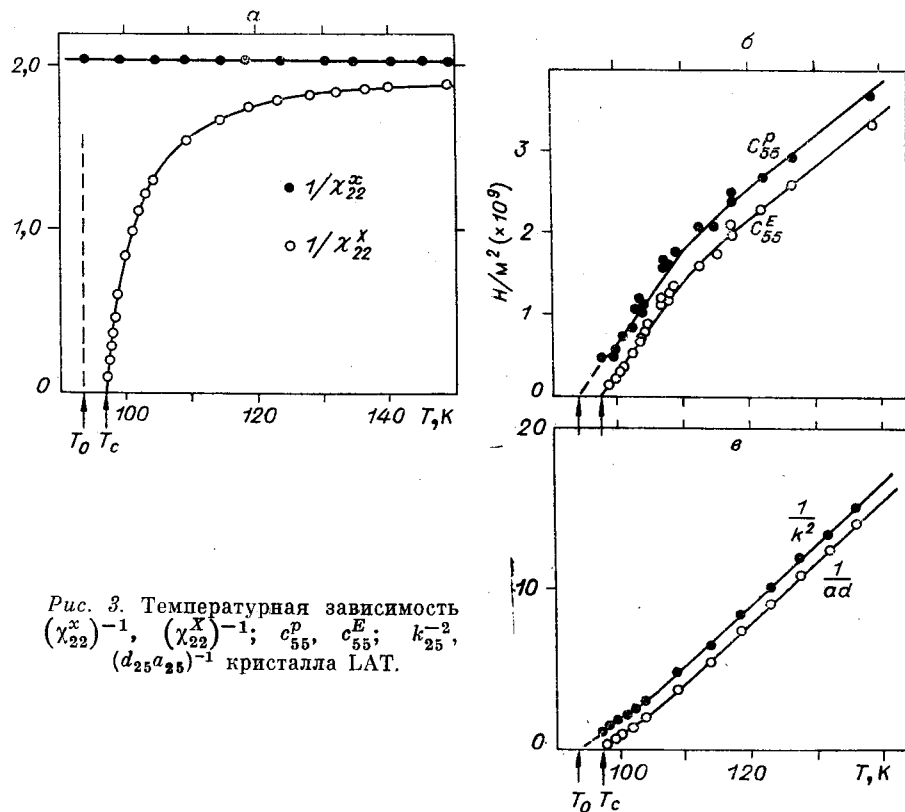


Рис. 3. Температурная зависимость  $(\chi_{22}^x)^{-1}$ ,  $(\chi_{22}^X)^{-1}$ ;  $c_{55}^p$ ,  $c_{55}^E$ ;  $k_{25}^{-2}$ ,  $(d_{25}a_{25})^{-1}$  кристалла LAT.

и исчезает в самой точке. Согласно соотношениям (4) и (5),  $c_{55}^p$ ,  $\chi_{22}^x$  можно получить из выражения

$$c_{55}^p/c_{55}^E = (\chi_{22}^x)^{-1}/(\chi_{22}^X)^{-1}. \quad (21)$$

Зависимость  $c_{55}^p$  от температуры, показанная на рис. 3, б, соответствует зависимости, описываемой выражением (15), что и предполагалось [10, 12]. Поскольку соотношение (15) относится только к окрестности  $T_0$ , то отклонение от линейности при более высоких температурах (см. рис. 3, б) не противоречит предполагаемой зависимости. Наклон  $c_{55}^p(T)$  тот же, что и для  $c_{55}^E(T)$ . По оценкам, полученным из измерений диэлектрической восприимчивости, разность  $(T_c - T_0)$  [см. (18)] составляет 5 К. С другой стороны, как видно из экспериментов по комбинационному рассеянию [12], при фазовом переходе смягчения оптических мод не наблюдается, а из ЭПР-измерений следует, что переход происходит в  $\Gamma$ -точке [13]. Все эти данные в совокупности позволяют сделать вывод, что LAT является реальным кристаллом, который ведет себя при фазовом переходе, как кристалл типа II.

В заключение отметим преимущество метода рассеяния Мандельштама — Бриллюэна по сравнению с методом пьезоэлектрического резонанса при исследованиях смягчения акустических фононов. В методе пьезоэлектрического резонанса резонансная частота  $(c^E/\rho)^{1/2}/2l$  понижается с уменьшением  $c^E$ , поэтому вблизи  $T_c$  измерения становятся очень трудными.

Температурные зависимости  $k_{25}^{-2}$  и  $(da)^{-1}$  одинаковы для фазовых переходов типа I и II (см. рис. 1, в, е). По имеющимся у нас данным  $\chi_{22}^X(T)$  и  $\chi_{22}^x(T)$  мы вычислили температурные зависимости  $k_{25}^{-2}$  и  $(d_{25}a_{25})^{-1}$ , которые приведены на рис. 3, в.

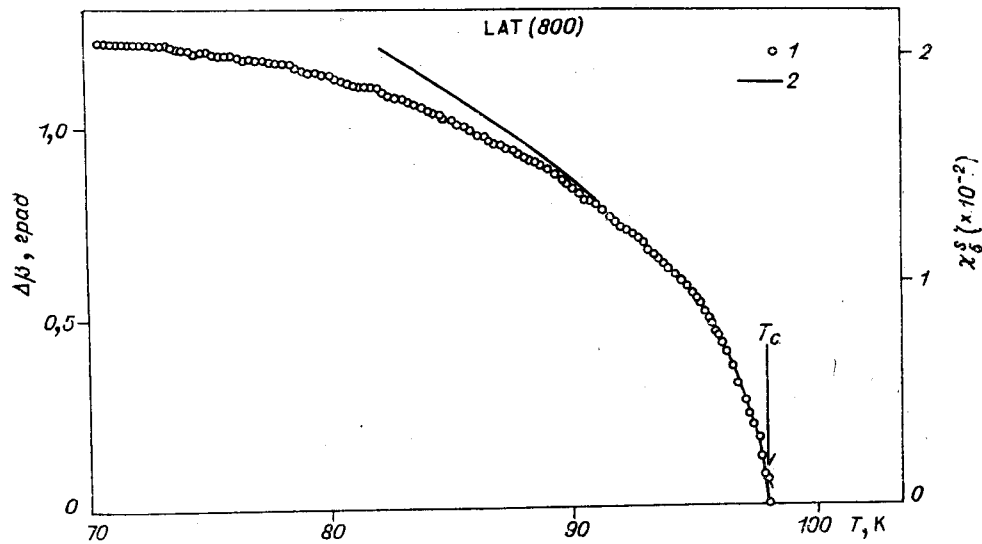


Рис. 4. Температурная зависимость спонтанной деформации  $x_s^s$ :  
 $\Delta\beta$  — отклонение моноклиного угла от  $90^\circ$ ; непрерывная кривая — расчет по соотношению (23); 1 — экспериментальные значения, 2 — вычисленная зависимость.

6. **Собственный сегнетоупругий фазовый переход.** Различие между случаями I (п. 4) и II (п. 5) заключается в том, что в случае перехода типа II (LAT) в выражении для свободной энергии (3) от температуры зависит коэффициент при  $x^2$ , в то время как в случае I (KDP) от температуры зависит коэффициент при  $P^2$ . Отсюда следует, что параметром порядка в случае перехода типа I является поляризация  $P$ , а в случае II — деформация  $x$  и, следовательно, в случае I выполняется закон Кюри — Вейсса для восприимчивости (8), а в случае II — для  $(c^E)^{-1}$  [17].

Как было предложено ранее, переход типа II можно назвать собственным сегнетоупругим переходом [10, 10a]. Если воспользоваться терминологией Дворака [14], то переход типа I можно назвать псевдособственным сегнетоэлектрическим, а случай II — псевдособственным сегнетоупругим переходом, поскольку в свободной энергии (3) содержится билинейный член связи  $aPx$ .

LAT — первый кристалл, для которого показано, что фазовый переход является собственным сегнетоупругим. При этом наблюдаемая зависимость  $c^E(T)$  подчиняется закону Кюри — Вейсса (17), а  $c^P(T)$ , вычисленная по  $c^E(T)$  с использованием соотношения (21) и результатов измерений диэлектрической восприимчивости, имеет вид (15). Преимущество LAT в вопросе разделения фазовых переходов типа I и II перед кристаллами типа  $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_4$  и  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  заключается в том, что у него отсутствует прямой пьезоэффект и, следовательно,  $c^P$  и  $c^E$  не отличаются друг от друга.

Поскольку мы показали, что фазовый переход в LAT является собственным сегнетоупругим, то, добавив в свободную энергию (3) нелинейный член  $(1/4)\gamma x^4$ :

$$F = (1/2)\beta(T - T_0)x^2 + aPx + (1/2)(\chi^E)^{-1}P^2 + (1/4)\gamma x^4, \quad (22)$$

получим, что спонтанная деформация вблизи  $T_c$  имеет вид

$$x_s^s \sim (T_c - T)^{1/2}. \quad (23)$$

Измерения спонтанной деформации методом рентгеновской дифракции, выполненные в работе [15] и приведенные на рис. 4, показывают, что вблизи  $T_c$  действительно выполняется соотношение (23). Наблю-

даемое значение спонтанной деформации очень велико и таково, что  $\Delta\beta$  (отклонение моноклинного угла от  $90^\circ$ ) составляет более  $1^\circ$  при  $T = T_c - 25$  К.

Рассмотрим более подробно признаки собственного сегнетоупругого перехода. Для перехода из пьезоэлектрической фазы в сегнетоупругую необходимо экспериментально проверить, подчиняется ли  $c^E(T)$  закону Кюри — Вейсса (17), как изображено на рис. 1, *д*, или же  $c^E$  при уменьшении температуры спадает по гиперболическому закону к асимптоте  $T = T_0$ , как показано на рис. 1, *б*. Для перехода из непьезоэлектрической фазы ( $c^p$  и  $c^E$  не отличаются друг от друга) в сегнетоупругую необходимо экспериментально проверить, подчиняется ли  $c^p(T)$  (или  $c^E(T)$ ) закону Кюри — Вейсса (2) или же она ведет себя так, как показано на рис. 1, *б*. Кроме того, как следует из выражения для свободной энергии кристалла с сегнетоупругим переходом, наклон линии  $c(T)$  ниже  $T_c$  в два раза больше, чем наклон в области  $T > T_c'$ , а спонтанная деформация ниже  $T_c$ , как было показано, пропорциональна  $(T_c - T)^{1/2}$ .

Например, у  $\text{TeO}_2$ , рассмотренного в п. 3, возникает фазовый переход при комнатной температуре при давлениях около  $9 \cdot 10^8$  Н/м<sup>2</sup>. Методом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна наблюдался мягкий акустический фоновый фон, а зависимость  $c = (c_{11} - c_{12})/2$  от давления подчиняется закону Кюри — Вейсса:  $c = c(p - p_c)$ . При фазовом переходе аномалии диэлектрических свойств незначительны, причем в области низких давлений мягких мод, активных в комбинационном рассеянии, не наблюдается. Все это указывает на то, что наблюдаемый переход в  $\text{TeO}_2$  является сегнетоупругим переходом, индуцируемым давлением [2].

Как было показано в п. 3, кристалл  $\text{KN}_3(\text{SeO}_3)_2$  также имеет сегнетоупругий фазовый переход, при котором  $c_{55}(T)$  подчиняется закону Кюри — Вейсса [3—6].

Эксперименты по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна в кристаллах  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$ , выполненные Толедано с сотрудниками, показали, что упругая жесткость  $c_{55}$  подчиняется закону Кюри — Вейсса (2) в окрестности точки фазового перехода ( $126^\circ\text{C}$ ), причем наклон линии  $c_{55}(T)$  при  $T < T_c$  приблизительно вдвое больше наклона этой линии при  $T > T_c$ . Такое поведение кристалла при фазовом переходе позволяет предположить, что этот переход является собственным сегнетоупругим переходом [7]. Однако, с другой стороны, эксперименты по комбинационному рассеянию, выполненные Фоксом и Скоттом [16], показали, что в  $\text{LaP}_5\text{O}_{14}$  есть три низколежащие моды, активные в рамановском рассеянии, частоты которых вблизи точки перехода уменьшаются на 20—50%. Скотт полагает [17], что смягчение акустической фононной ветви является следствием ее связи с тремя модами, активными в рамановском рассеянии. Если предположить наличие билинейной связи между оптическими и акустическими фононами (природа которой неизвестна), то в рамках теории Ландау можно показать, что этот переход можно считать собственным сегнетоупругим переходом. Насколько такое объяснение правильно, покажут дальнейшие исследования.

Поведение упругой жесткости, характерное для сегнетоупругого перехода, наблюдалось и в ряде других материалов. Так, например, жесткости  $c_{66}$  и  $(c_{11} - c_{12})/2$  в  $\text{TbVO}_4$  вблизи точки ян-теллеровского перехода подчиняются закону Кюри — Вейсса [18]. В  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  и  $\text{V}_3\text{Si}$  обнаружено смягчение акустических фононов при переходе из кубической в тетрагональную фазу, причем  $(c_{11} - c_{12})/2$  изменяется по закону Кюри — Вейсса. Однако назвать переходы в этих материалах собственными сегнетоупругими, по-видимому, нельзя, поскольку переход вызывается ян-теллеровской неустойчивостью и ее связь с деформацией приводит к смягчению акустических фононов [19].



Давно известно [20], что «tanape» — кристалл, у которого при понижении температуры уменьшается резонансная частота, следовательно, и  $c_{55}$ . Похоже, что фазовый переход в этом кристалле является собственным сегнетоупругим переходом. Однако в настоящее время утверждать это однозначно нельзя несмотря на то, что для него проведены измерения спонтанной деформации [21, 22], спонтанного двулучепреломления [22], электрооптического эффекта [22], дисперсии диэлектрической проницаемости на низких частотах [20] и дисперсии электрооптического эффекта [23].

Кристалл  $PbAlO_3$  обладает структурным фазовым переходом при 118 К. Флюри [24] упоминает о том, что для этого кристалла единственным параметром порядка при фазовом переходе является деформация, поскольку при движении из высокотемпературной фазы  $(c_{44} + c_{55})/2$  круто спадает и исчезает в точке перехода (по результатам измерений мандельштам-бриллюэновского рассеяния). Однако если судить по крутизне спада и меньшему наклону кривой  $c(T)$  при  $T < T_c$ , то, на наш взгляд, трудно отнести этот переход к собственно сегнетоупругому. С другой стороны, соображения о том, что причиной смягчения акустических фононов является их связь с оптическими [25], недостаточно убедительны, поскольку не обнаружено заметной температурной зависимости частоты отдельного мягкого фонона. Это задача будущего.

В заключение отметим, что изучение собственного сегнетоупругого перехода только начинается.

Можно сказать, что к настоящему времени известно крайне мало кристаллов, в которых наблюдается собственный сегнетоупругий переход. Предстоит еще большая работа по выявлению микроскопических механизмов этого перехода. Автор будет рад, если представленная им работа вызовет у читателей интерес к этой новой и актуальной проблеме.

Исследование сегнетоупругого фазового перехода в LAT ( $LiNH_4C_4H_4O_6 \cdot H_2O$ ), результаты которого приведены в данной работе, выполнено совместно с д-ром А. Савадой (Нагойский университет) и д-ром М. Удагавой (университет в Васеде). Не имея возможности упомянуть всех персонально, автор выражает благодарность всем исследователям, принявшим участие в интересном и полезном обсуждении рассматриваемой проблемы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Aizu K.— J. Phys. Soc. Jap., 1969, vol. 27, p. 387; Aizu K.— Phys. Rev., 1970, vol. B2, p. 754.
2. Peercy P. S. and Fritz J.— Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, p. 466.
3. Иванов Н. Р., Шувалов Л. А., Шмидт Г., Штольц Э.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1975, т. 39, № 5, с. 933—938.
4. Иванов Н. Р., Шувалов Л. А.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1977, т. 41, № 4, с. 656—663.
5. Makita Y. and Sakurai F.— Phys. Lett., 1976, vol. 55A, p. 435.
6. Makita Y., Sakurai F., Osaka T. and Tatsuzaki I.— J. Phys. Soc. Jap., 1976, vol. 42, p. 518.
7. Toledano J. C., Errandonea G. and Jaguin J. P.— Solid State Commun., 1976, vol. 20, p. 905.
8. Brody E. M. and Cummins H. Z.— Phys. Rev. Lett., 1968, vol. 21, p. 1263.
- 8a. Tominaga Y. and Nakamura T.— Solid State Commun., 1978, vol. 27, p. 1375.
9. Nakamura T.— Butsuri, Japan, 1973, vol. 28, p. 263.
- 9a. Nakamura T.— Ferroelectrics, 1975, vol. 9, p. 159.
10. Sawada A., Udagawa M. and Nakamura T.— Phys. Rev. Lett., 1977, vol. 39, p. 827.
- 10a. Lines M. E. and Glass A. M.— In: Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Oxford, 1977.
11. Sawada A.— In: Read at the Annual Meet. of Phys. Soc. Jap. Kyoto, 1975.
12. Udagawa M., Kohn K. and Nakamura T.— J. Phys. Soc. Japan, 1978, vol. 44, p. 1873.
13. Maeda M., Suzuki I. and Abe R.— J. Phys. Soc. Jap., 1975, vol. 39, p. 1319.
14. Dvořák V.— Ferroelectrics, 1974, vol. 7, p. 1.

15. Terauchi H., Takenaka H., Matsumori N. and Sawada A.—J. Phys. Soc. Jap., 1978, vol. 44, p. 1751.
16. Fox D. L., Scott J. F. and Bridenbaugh P. M.—Solid State Commun., 1976, vol. 18, p. 111.
17. Scott J. F.—Ferroelectrics, 1978, vol. 20, p. 69.
18. Sandercock I. R., Palmer S. B., Elliot R. J. a. o.—J. Phys. C: Solid State Phys., 1972, vol. 5, p. 3126.
19. Rehwald W.—Adv. Phys., 1973, vol. 22, p. 721.
25. Harley R. T.—J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol. 10, p. L205.

*Поступила в редакцию  
4 апреля 1979 г.*

УДК 537.226 : 535.21

И. Ф. КАНАЕВ, В. К. МАЛИНОВСКИЙ  
(Новосибирск)

### ДИНАМИКА ОПТИЧЕСКОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ $\text{LiNbO}_3$

**I. Введение.** Исследование изменения под действием облучения светом показателя преломления кристаллов  $\text{LiNbO}_3$  привело к открытию фотогальванических токов в сегнетоэлектрических материалах. Было обнаружено, что при равномерном освещении кристалла, замкнутого на измерительное сопротивление, в цепи возникает стационарный ток, пропорциональный интенсивности:

$$j_{ст} = k\kappa I, \quad (1)$$

где  $k$  — коэффициент пропорциональности,  $\kappa$  — коэффициент поглощения,  $I$  — плотность облучения. Если облучается только часть кристалла, то возникает переходный ток:

$$j = j_{ст} - (\sigma_T + \sigma_\Phi)E, \quad (2)$$

что приводит в установившемся режиме ( $j = 0$ ) к появлению в освещенной области полей

$$E_{ст} = j_{ст}/(\sigma_T + \sigma_\Phi), \quad (3)$$

здесь  $\sigma_T$  и  $\sigma_\Phi$  — темновая и фотопроводимость. Из (1)–(3) следует, что если  $\sigma_\Phi > \sigma_T$  и наряду с выполнением (1) выполняется условие

$$\sigma_\Phi = \beta\kappa I, \quad (4)$$

то  $E_{ст}$  не зависит от интенсивности.

Впервые возможность генерации электрического поля через сторонние токи предположил Гласс [1], базируясь на прямых измерениях электрических полей, возникающих в незакороченном кристалле. В настоящее время известно довольно много экспериментальных данных, подтверждающих мысль о существенном вкладе фотогальванического (ФГ) механизма в изменение показателя преломления, величина же вклада до сих