

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК**НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ***Г. А. Смоленский***1. ВВЕДЕНИЕ**

Проблема сегнетоэлектричества является одной из важных проблем физики твердого тела. Изучение сегнетоэлектрических явлений дает непосредственные сведения о природе кристаллов. Вместе с тем изучение сегнетоэлектрических явлений представляет и самостоятельный интерес ввиду непрерывно возрастающего применения сегнетоэлектрических материалов в ряде отраслей техники.

Главной отличительной особенностью сегнетоэлектриков является наличие фазового перехода первого или второго рода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние.

В результате возникновения спонтанной поляризации сегнетоэлектрики обладают более или менее выраженными аномалиями электрических и других свойств по сравнению с обычными ионными кристаллами. В них при температурах ниже точки фазового перехода возникают спонтанные деформации и понижается симметрия решетки.

Возникновение спонтанной поляризации объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия, так как внутреннее поле определяется взаимодействием диполей, обусловленных смещением ионов. Конечно, существенную роль играют не только силы дальнего действия, т. е. дипольные силы, но и силы ближнего действия. Спонтанная поляризация возникает только в том случае, если упругая составляющая возвращающей силы, возникающей при смещении ионов, меньше дипольных сил.

В отличие от сегнетоэлектриков, в которых ионы одного сорта при температуре ниже температуры фазового перехода смещаются в пределах домена в одном направлении, в антисегнетоэлектриках ионы одного сорта смещаются антипараллельно и спонтанная поляризация в таких кристаллах равна нулю. Сегнето- и антисегнетоэлектрики являются как бы электрическими аналогами ферро- и антиферромагнетиков соответственно. В зависимости от внешних условий (температуры, давления, электрического поля) в некоторых кристаллах ионы одного сорта могут смещаться как параллельно, так и антипараллельно друг другу. Такие кристаллы целесообразно классифицировать не как сегнетоэлектрики или антисегнетоэлектрики, а указывать, что в данных условиях они находятся в сегнетоэлектрическом или антисегнетоэлектрическом состоянии.

Все известные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики можно разбить на две основные группы: 1) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, содержащие водород (сегнетова соль, фосфаты и арсенаты калия и другие), и 2) сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики, не содержащие водорода (титанат бария, титанат свинца, ниобат калия и другие). Структура и свойства сегнетоэлектриков этих групп значительно отличаются друг от друга.

Для всех сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков второй группы является характерным октаэдрическое окружение ионами кислорода меньшего по размерам катиона и поэтому в дальнейшем их будем называть сегнетоэлектриками и антисегнетоэлектриками кислородно-октаэдрического типа.

Основы физики сегнетоэлектрических явлений были разработаны Курчатовым в конце тридцатых и начале сороковых годов при изучении им и его сотрудниками сегнетовой соли и ее изоморфных кристаллов¹. Тогда Курчатовым была высказана идея о том, что возникновение спонтанной поляризации вполне объяснимо в рамках классического электростатического взаимодействия. Сегнетоактивным ионом, т. е. ионом, ответственным за возникновение спонтанной поляризации в сегнетовой соли, арсенатах и фосфатах калия и других кристаллах, содержащих водород, является, по-видимому, протон. Однако определение местоположения протона в сложной структуре этих кристаллов затруднено. Кроме того, сегнетова соль отличается хрупкостью и при сравнительно невысоких температурах разлагается. В арсенатах и фосфатах калия спонтанная поляризация возникает при низких температурах. Перечисленные обстоятельства препятствовали успешному развитию исследований сегнетоэлектриков и ограничивали область их практического применения.

Открытие Вулом и Гольдманом^{2, 3} нового сегнетоэлектрика — титаната бария, кристаллизующегося в простой решетке типа перовскита, имеющего достаточно высокую точку Кюри (120°C) и отличающегося хорошей механической прочностью и термической стойкостью, сыграло важную роль в развитии представления о сегнетоэлектрических явлениях и послужило началом многих работ по исследованию сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа и созданию новой группы материалов.

После открытия сегнетоэлектрических свойств титаната бария некоторое время предполагалось, что он является единственным сегнетоэлектриком из кристаллов типа перовскита, так как расстояние между ионами титана и кислорода в решетке титаната бария больше суммы их радиусов. Эта особенность титаната бария должна приводить к большей ионной поляризуемости при смещении ионов титана.

Однако в дальнейшем Смоленским, Маттиасом и другими было показано, что титанат бария является одним из многих сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрического типа. В настоящее время известно значительное количество новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, кристаллизующихся в структуре типа перовскита, ильменита, трехоксида рения и пироклора.

Рассмотрим основные свойства новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

II. НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ КИСЛОРОДНО-ОКТАЭДРИЧЕСКОГО ТИПА

1) Титанат стронция

Титанат стронция кристаллизуется в идеальной кубической структуре типа перовскита (рис. 1). Смоленский⁴ показал, что поликристаллические образцы титаната стронция из технических сортов двуокиси титана обладают сегнетоэлектрическими свойствами при весьма низких температурах ($20\text{--}30^\circ\text{K}$). В то же время Хульм⁵ опубликовал сообщение, в котором утверждается обратное.

Недавно Гренихер⁶ сообщил, что титанат стронция не является сегнетоэлектриком до 2°K , но в сравнительно небольших внешних полях при температурах ниже 50°K в нем возникает петля гистерезиса, характерная для сегнетоэлектриков. Таким образом, по Гренихеру, в SrTiO_3 сегнетоэлектрическое состояние индуцируется внешним электрическим полем. Эти исследования были

выполнены на весьма чистых монокристаллах титаната стронция. Учитывая результаты Гренихера, можно объяснить расхождения, полученные в более ранних работах. Очевидно, Хульм исследовал титанат стронция в более слабых полях, а Смоленский — в более сильных полях.

2) Титанат свинца

Титанат свинца, как известно, кристаллизуется в структуре типа перовскита. При комнатной температуре решетка титаната свинца является тетра-

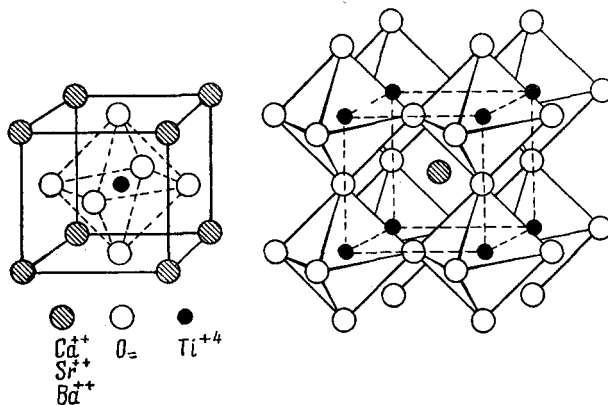


Рис. 1. Расположение ионов в соединениях $CaTiO_3$, $SrTiO_3$, $BaTiO_3$ со структурой типа перовскита.

гональной с отношением длин ребер элементарной ячейки $c/a = 4,141/3,891 = 1,0635^7$.

Фазовый переход в титанате свинца при $500^\circ C$ был обнаружен Смоленским⁴, а также Ширанэ, Хошино и Сузуки⁸ независимо друг от друга. Предположение о том, что титанат свинца является сегнетоэлектриком с высокой точкой фазового перехода впервые было высказано Джонкером и Сантенем⁹. Эти авторы обнаружили, что температура фазового перехода твердых растворов $(Ba, Pb)TiO_3$ и $(Sr, Pb)TiO_3$ увеличивается при увеличении содержания в них титаната свинца. На этом основании они сделали вывод, что титанат свинца обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Однако титанат свинца и твердые растворы с большим содержанием титаната свинца они не исследовали.

Зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического титаната свинца, по данным Смоленского⁴, показаны на рис. 2 и 3.

В точке фазового перехода на кривой, представляющей зависимость коэффициента линейного расширения от температуры, имеется минимум. Этот минимум объясняется тем, что при нагревании объем и линейные размеры

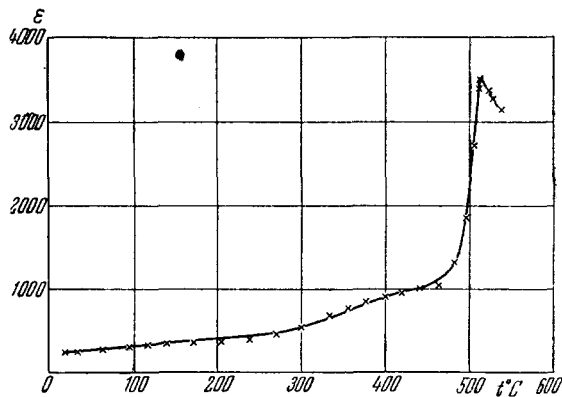


Рис. 2. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца титаната свинца от температуры⁴.

сегнетоэлектрика меняются как за счет обычного теплового расширения, так и за счет изменения деформаций, обусловленных уменьшением спонтанной поляризации. Объем тела за счет уменьшения спонтанной поляризации при нагревании может уменьшиться (положительная объемная электрострикция),

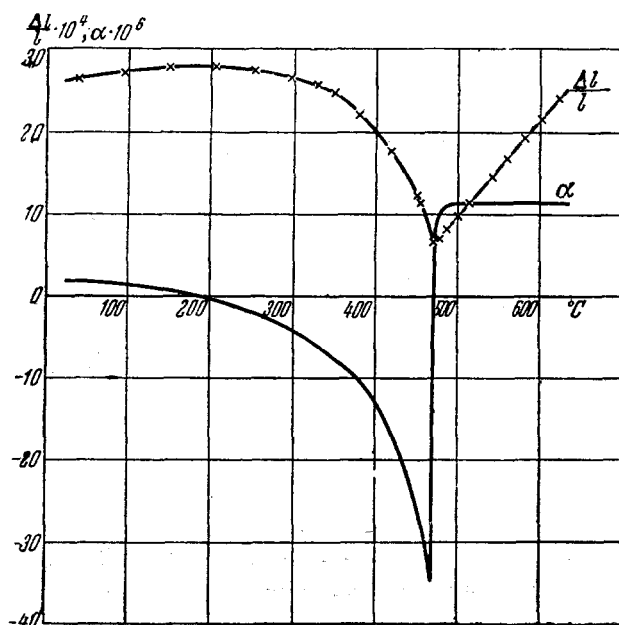


Рис. 3. Зависимость относительного изменения длины¹ и коэффициента линейного расширения² поликристаллического образца титаната свинца от температуры⁴.

как в данном случае, но может и увеличиваться (отрицательная объемная электрострикция).

Следует отметить, что в титанате бария объемная спонтанная электрострикция также больше нуля. Однако электрострикция в титанате свинца много

Таблица 1

	Z_{O_I} *) предполагается равным $\frac{1}{2}c$ ($a = 3,904$; $c = 4,152 \text{ \AA}$)
$\delta Z_{O_I} (\text{\AA})$	0
$\delta Z_{Ti} (\text{\AA})$	0,30
$\delta Z_{Pb} (\text{\AA})$	0,47
*) Ионы кислорода, расположенные на линиях, параллельных оси спонтанной поляризации, обозначаются O_I .	

больше, чем в титанате бария. Это также непосредственно подтверждается нейтронографическими исследованиями по определению смещений ионов в элементарной ячейке титаната свинца¹⁰ (табл. I).

Рентгеноструктурные исследования^{8, 10} показали, что выше 500°C кристалл имеет кубическую структуру, ниже — тетрагональную. В титанате свинца, так же как и в титанате бария, происходит увеличение одной оси c , которая, очевидно, становится полярной осью, и уменьшение двух других; объем ячейки при этом увеличивается. Теплота фазового перехода титаната свинца значительно больше, чем титаната бария, и равняется $1150 \text{ кал/моль}^{11}$.

В титанате свинца двойное лучепреломление Δn аномально изменяется с температурой (рис. 4). Известно, что в титанате бария оно растет с уменьшением температуры.

На рис. 2 и 3 показаны температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения, полученные в процессе нагревания образцов со скоростью один градус в минуту. Из этих рисунков видно, что низкотемпературных фазовых переходов в титанате свинца при температурах до -195°C не наблюдается. Однако если изменять температуру образца очень медленно, то при -100°C наблюдается фазовый переход¹².

При исследовании поликристаллических образцов титаната свинца не удалось получить петель гистерезиса. Это объясняется тем, что при высоких температурах велика проводимость образцов, а при низких температурах, далеких от температуры перехода, домены уже не ориентируются в допустимых полях.

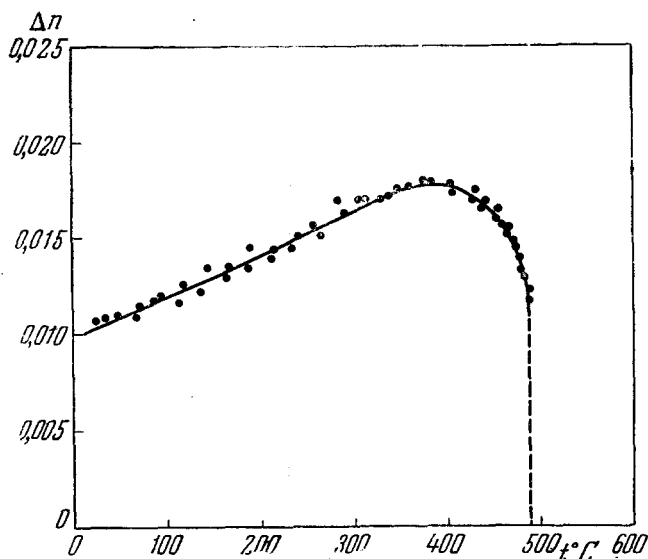


Рис. 4. Зависимость двойного лучепреломления титаната свинца от температуры¹⁰.

Монокристаллы титаната свинца были выращены и исследованы Беляевым и Ходаковым¹³. Фесенко удалось обнаружить доменную сетку монокристаллов титаната свинца¹⁴. Кроме того, Фесенко определил показатель преломления титаната свинца ($n = 2,65$).

Блохин, исследуя влияние температуры на рентгеновский K -спектр поглощения¹⁵, пришел к выводу, что титанат свинца представляет собой типичный электронный полупроводник.

3) Титанат кадмия

В отличие от многих сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита титанат кадмия имеет некубическую структуру в параэлектрической области. При комнатной температуре структура этого титаната является орторомбической. Эта особенность CdTiO_3 объясняется малыми размерами иона кадмия, что приводит к моноклинному смещению осей в несегнетоэлектрической области. По данным Нарай-Сабо аналогичную искаженную структуру имеет титанат кальция¹⁶.

Сегнетоэлектрические свойства титаната кадмия были обнаружены Смоленским⁴. На кривой $\epsilon = f(t)$ при $50-60^{\circ}\text{K}$ наблюдается максимум. Постоянные Кюри — Вейсса титаната кадмия при $T > \theta$ оказались значительно меньше, чем у титаната бария и не превышают $40\,000-55\,000^{\circ}\text{K}$. При температурах ниже $50-60^{\circ}\text{K}$ наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик изучен еще мало.

4) Цирконат свинца

Фазовый переход при 230°C в цирконате свинца был обнаружен Смоленским⁴ и Робертсом¹⁷ независимо друг от друга.

Цирконат свинца кристаллизуется в структуре типа перовскита, что было установлено Гофманом¹⁸, Нарай-Сабо¹⁶ и Мегау¹⁹.

Уеда и Ширанэ²⁰, а также Савагучи²¹ определили рентгенографически изменения параметров ячейки с температурой и подтвердили наличие фазового перехода при 230°C (рис. 5). При $T > \theta$ элементарная ячейка имеет кубическую симметрию типа перовскита; при $T < \theta$ образуется ромбическая пакетная структура, составленная из подъячеек тетрагональной симметрии. Параметры и объем ячейки изменяются в точке перехода скачком, причем объем ячейки при переходе в параэлектрическое состояние увели-

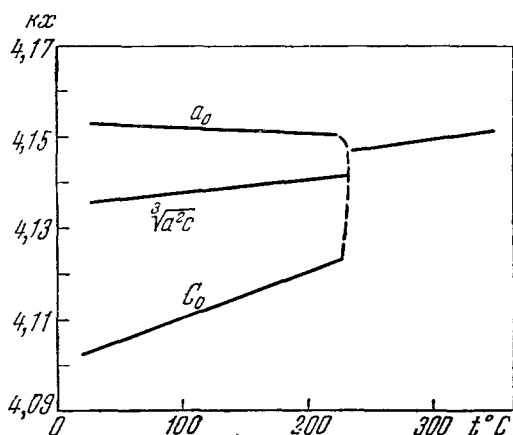


Рис. 5. Изменение параметров подъячейки цирконата свинца с температурой²¹.

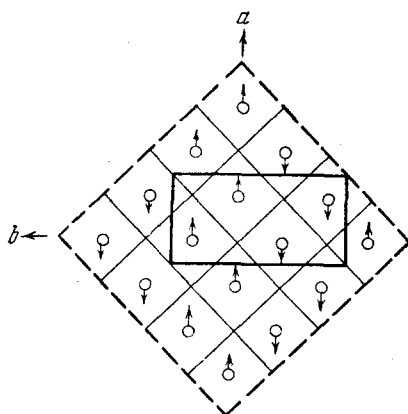


Рис. 6. Проекция на плоскость (001) моделей пакетных структур цирконата свинца: ромбической — сплошные жирные линии, псевдотетрагональной — пунктирные жирные линии².

чивается на $0,29\text{\AA}^3$, тогда как в BaTiO_3 объем ячейки при переходе уменьшается.

Савагучи, Манива и Хошино²² синтезировали малые по размерам монокристаллы цирконата свинца. Изучив оптические свойства и проведя рентгенографические исследования однодоменного кристалла, авторы показали, что цирконат свинца кристаллизуется при комнатной температуре в ромбической пакетной симметрии.

Эта структура имеет следующие параметры: $a_1 = a_0 \sqrt{2} = 5,87$; $b = a_0 2\sqrt{2} = 11,74$ и $c = 2c_0 = 8,20\text{\AA}$ и содержит восемь «молекул» PbZrO_3 . Пространственная группа полученной таким образом ячейки может быть D_{2h}^9 или C_{2v}^8 .

На рис. 6 показана в виде проекции на плоскость (001) модель пакетной структуры в соответствии с указанными пространственными группами. В случае пространственной группы D_{2h}^9 авторы предполагают, что ионы свинца смещаются вдоль ромбической оси a на $0,2\text{\AA}$ антипараллельно, как это показано на рис. 6. Во втором варианте — пространственная группа C_{2v}^8 — авторы считают, что ионы свинца, кроме того, незначительно смещаются параллельно друг другу по оси c . Таким образом, появление сверхструктурных линий на рентгенограммах PbZrO_3 авторы связывают с антипараллельным смещением ионов свинца. Небольшой пьезоэффект, обнаруженный Робертсом²³ в предвари-

тельно поляризованном поликристаллическом образце PbZrO_3 , показывает, что пространственная нецентросимметричная группа C_{2v}^8 более вероятна, чем группа D_{2h}^9 . Однако, как справедливо отмечает Веневцев²⁴, истинная пространственная группа пока неизвестна.

Сверхструктура PbZrO_3 может быть приближенно также описана с помощью псевдотетрагональной пакетной структуры с параметрами $4a_0 \times 4a_0 \times 2c_0$ или $4a_0 \times 4a_0 \times c_0$ ²². Проекция модели такой ячейки на плоскость (001) изображена на рис. 6.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и коэффициента линейного расширения поликристаллического цирконата свинца показаны на рис. 7 и 8. Выше точки перехода выполняется закон Кюри — Вейсса: $\epsilon = 1,15 \cdot 10^5 / (T - 228)$. Фазовый переход в цирконате свинца сопровождается отрицательной объемной спонтанной электрострикцией.

Скачкообразное изменение объема ячейки, значительная электрострикция достаточно большая теплота перехода (440 кал/моль)²⁵, резкое изменение диэлектрической проницаемости и температурный гистерезис ее (4°С) в точке перехода, а также линейная зависимость поляризации от напряженности поля выше точки перехода показывают, что при 230°С PbZrO_3 происходит фазовый переход первого рода.

Цирконат свинца имеет ряд особенностей по сравнению с титанатом бария: 1) отсутствует петля гистерезиса, 2) имеется сверхструктура, 3) объем кристалла уменьшается при охлаждении в точке перехода (отрицательная объемная электрострикция), 4) точка перехода смещается в область низких температур при наложении постоянного электрического поля, 5) реверсивная диэлектрическая проницаемость увеличивается в области фазового перехода с увеличением напряженности смещающего поля, 6) при больших напряжениях поля наблюдаются аномальные для сегнетоэлектриков петли гистерезиса и 7) разрядный ток в области фазового перехода при нагревании образца, к которому предварительно было приложено постоянное напряжение, отсутствует.

Ширанэ, Савагучи и Такаги²⁶, указывая на эти особенности, высказали предположение о том, что цирконат свинца с минимальным содержанием примесей являются антисегнетоэлектриком. Кроме того, эти авторы считают, что в твердых растворах $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{ZrO}_3$ и $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ при понижении температуры вначале происходит переход из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, а затем в антисегнетоэлектрическое, а в твердых растворах $(\text{Pb}, \text{Sr})\text{ZrO}_3$ — из параэлектрического непосредственно в антисегнетоэлектрическое.

До сих пор при рассмотрении сегнетоэлектриков и, в частности, титаната бария мы считали, что ответственным за возникновение фазового перехода из неупорядоченного в упорядоченное поляризованное состояние являются силы дальнего действия. Однако на примере кристаллов, в которых имеет место ориентационное плавление, видно, что в этих случаях фазовые переходы

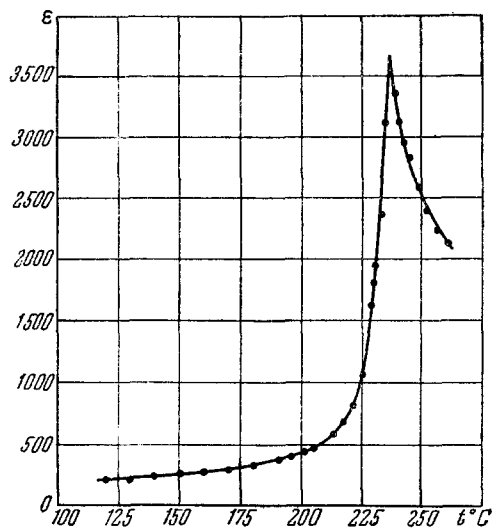


Рис. 7. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического цирконата свинца от температуры⁴.

обусловлены силами близкого действия. Совершенно очевидно, что и в некоторых сегнетоэлектриках роль сил близкого действия может быть велика и это внесет значительную специфику в поведение такого сегнетоэлектрика в электрическом поле. Не исключена возможность того, что это справедливо и для цирконата свинца. Для окончательного решения вопроса о природе фазового

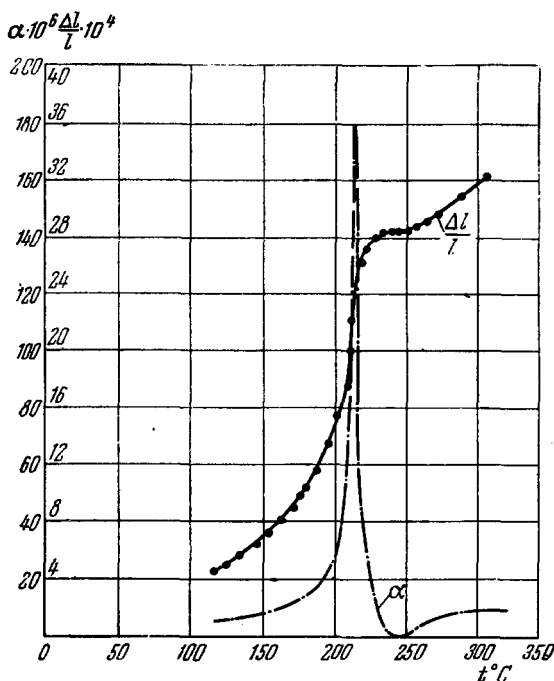


Рис. 8. Зависимость относительного изменения длины $\frac{\Delta l}{l}$ и коэффициента линейного расширения α поликристаллического образца цирконата свинца от температуры ⁴.

перехода в PbZrO_3 необходимо провести тщательные нейтронографическое и спектроскопическое исследования монокристаллов цирконата свинца, а также привлечь для решения этого вопроса методику ядерного резонанса.

5) PbHfO_3

Ширанэ и Пепинский обнаружили, что в поликристаллическом PbHfO_3 со структурой типа перовскита наблюдается два фазовых перехода — при 163°C и 215°C ²⁷.

Зависимость диэлектрической проницаемости поликристаллического образца от температуры показана на рис. 9. Поляризация во всем интервале температур при $T < \theta$ практически не зависит от напряженности поля. При комнатной температуре элементарная ячейка является псевдотетрагональной. Авторы не смогли точно установить симметрию решетки (тетрагональная с отношением $c/a < 1$ или орторомбическая). В интервале $163\text{—}215^\circ\text{C}$ PbHfO_3 имеет тетрагональную решетку с отношением $c/a = 0,997$, выше 215°C — кубическую. При нагревании объем элементарной ячейки в точках фазовых переходов увеличивается, т. е. оба фазовых перехода характеризуются отрицательной объемной спонтанной электрострикцией. На рентгенограммах PbHfO_3 , полученных при температурах ниже 215°C , наблюдаются сверхструктурные линии. Авторы предполагают, что PbHfO_3 является антисегнетоэлектриком при температурах ниже 215°C .

6) Твердые растворы (Ba, Pb)SnO₃

Станнат свинца, в отличие от цирконата и титаната свинца, не существует как химическое соединение^{24, 28}. Однако при определенной концентрации (не менее 30%) станната бария удается получить твердые растворы (Ba, Pb)SnO₃ со структурой типа перовскита. Параметры элементарных ячеек этих твердых растворов, по данным Калининой, приводятся в таблице II.

Таблица II

Состав твердо- го раствора (в мол. %)	BaSnO ₃	100	90	75	50	30
	«PbSnO ₃ »	0	10	25	50	70
Параметр элементарной ячейки (Å)		4,1164	4,1130	4,1048	4,0991	4,0320

Сегнетоэлектрические свойства этих твердых растворов были обнаружены Смоленским и Аграновской^{29, 30}. Зависимость диэлектрической проницаемости твердых растворов (Ba, Pb)SnO₃ от температуры показана на рис. 10.

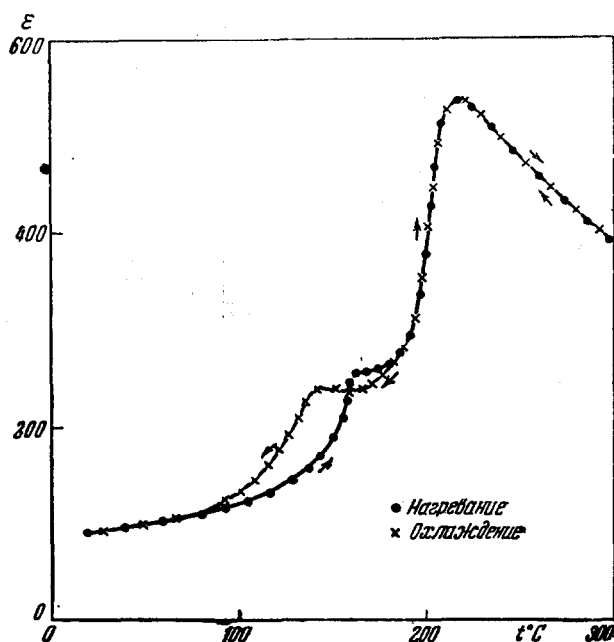


Рис. 9. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца PbNiO₃ от температуры²⁷.

Температура фазовых переходов, точнее температура максимума диэлектрической проницаемости, уменьшается по мере увеличения концентрации станната бария, который не является сегнетоэлектриком.

В области температур, соответствующих наибольшим значениям диэлектрической проницаемости, наблюдается изменение коэффициента линейного расширения, что свидетельствует о наличии фазового перехода. Правда, как и в ряде других твердых растворов, этот переход «размыт».

Спонтанная поляризация твердого раствора $(\text{Ba}_{0,3}, \text{Pb}_{0,7})\text{SnO}_3$ при температуре -120°C достигает $13 \cdot 10^{-6}$ кул/см².

Смоленским и Мыльниковой недавно было обнаружено, что в твердых растворах $(\text{Sr}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ также наблюдаются фазовые переходы.

7) Трехокись вольфрама

Сегнетоэлектрические свойства WO_3 были обнаружены Маттиасом в 1949 г.³¹ С тех пор было опубликовано значительное количество работ, посвященных исследованию свойств и структуры трехокиси вольфрама³²⁻⁴¹.

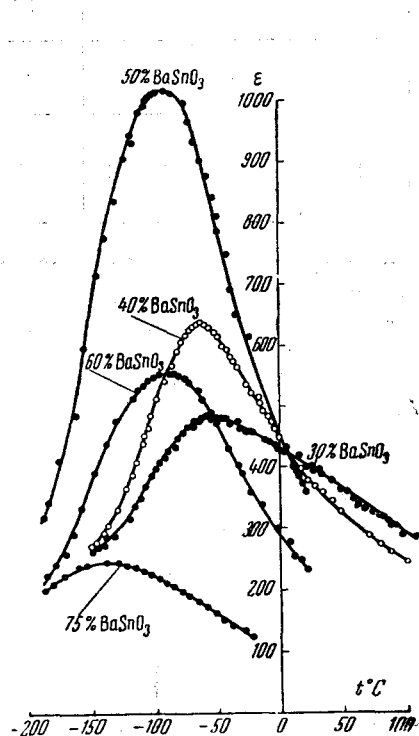


Рис. 10. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Pb})\text{SnO}_3$ от температуры. Цифры указывают содержание стannата бария в молекулярных процентах²⁰.

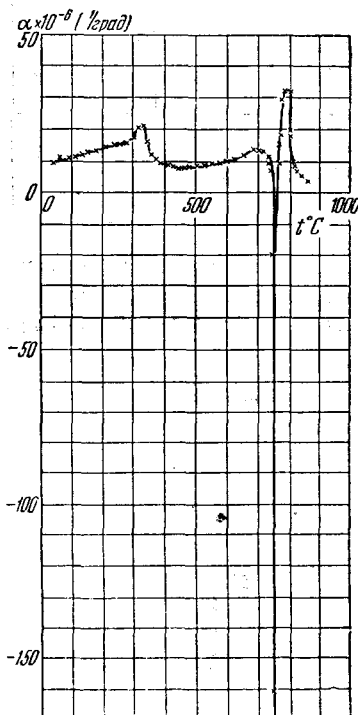


Рис. 11. Зависимость коэффициента линейного расширения поликристаллического образца трехокиси вольфрама от температуры³⁰.

Однако до настоящего времени не получены достаточно проверенные данные о фазовых переходах и расположении ионов в решетке WO_3 при различных температурах. Это отчасти объясняется значительной проводимостью WO_3 , затрудняющей исследование некоторых свойств трехокиси вольфрама. Изучение трехокиси вольфрама производилось как на монокристаллах, так и на поликристаллических образцах.

Структура WO_3 представляет собой несколько деформированную структуру ReO_3 . Эту структуру можно рассматривать как структуру перовскита, в которой удален ион кальция. При комнатной температуре элементарная ячейка WO_3 является моноклинной и содержит четыре «молекулы». Некоторые исследователи считают, что при комнатных температурах WO_3 обладает сегнетоэлектрическими свойствами³¹, другие утверждают, что при этих температурах трехокись вольфрама является антисегнетоэлектриком⁴¹.

При 740°C имеется фазовый переход, в результате которого решетка из моноклинной становится тетрагональной³². В области фазового перехода в процессе нагревания наблюдается резкое уменьшение объема элементарной ячейки — положительная объемная спонтанная электрострикция (рис. 11), при этом скрытая теплота перехода достигает 450 кал/моль (рис. 12). В работах³⁵ указывается, что доменная структура исчезает при нагревании

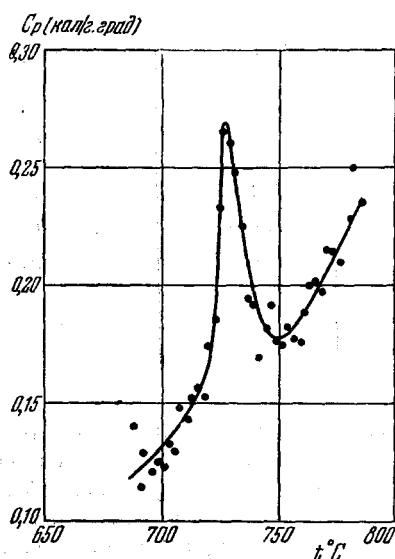


Рис. 12. Зависимость истинной теплоемкости поликристаллической трехокиси вольфрама от температуры³⁶.

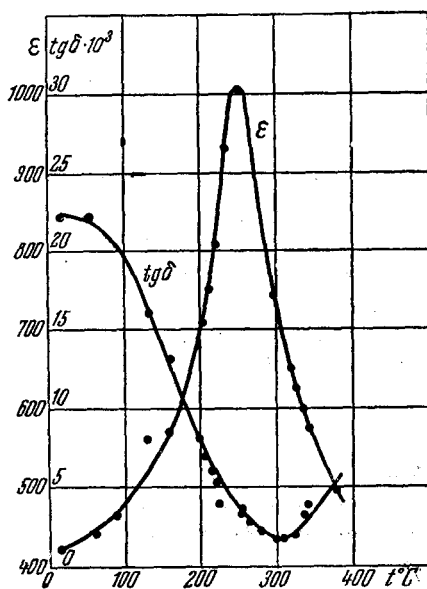


Рис. 13. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры⁴².

кристалла выше 710°C . В статье³³ на основании рентгенографических исследований делается предположение, что в тетрагональной области трехокиси вольфрама является антисегнетоэлектриком.

По данным Маттиаса и Вуд, при -50°C в WO_3 наблюдается также фазовый переход из моноклинной в более симметричную фазу, которая является сегнетоэлектрической³⁷. Диэлектрическая проницаемость монокристалла при температуре жидкого воздуха достигает 300 ³¹.

8) Метаниобат и метантат свинца

В 1953 г. Гудманом было показано, что метаниобат свинца (PbNb_2O_6) является сегнетоэлектриком с точкой фазового перехода 570°C ⁴².

На основании рентгенографических исследований мелких монокристаллов автор утверждает, что элементарная ячейка является орторомбической, содержит 40 «молекул» и имеет следующие размеры: $a = 25$, $b = 25$ и $c = 7 \text{ Å}$. По всей вероятности, ион ниобия октаэдрически окружен ионами кислорода, но расположение кислородных октаэдров отличается от расположения их в перовските.

Зависимости диэлектрической проницаемости и относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры показаны на рис. 13 и 14. При $T > \theta$ диэлектрическая проницаемость зависит от температуры по закону Кюри — Вейсса: $\epsilon = \frac{2,95 \cdot 10^6}{T - 530}$. Метаниобат свинца имеет

положительную спонтанную электрострикцию. Низкотемпературных фазовых переходов до -195°C в $\text{Pb}(\text{NbO}_3)_2$ не имеется.

Автор наблюдал петли гистерезиса, но насыщения поляризации достичь не удалось. При комнатной температуре и $E=60 \text{ кВ/см}$ остаточная поляризация равна $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$ и коэрцитивная сила -17 кВ/см .

Метаниобат свинца отличается интересными в техническом отношении свойствами. Он может быть использован для изготовления пьезоэлементов,

Таблица III

Свойства	PbNb_2O_6	BaTiO_3
Удельный вес (г/см^3)	6,33	5,7
Диэлектрическая проницаемость в слабых полях при 25°C	280	1700
Пьезомодуль d_{33} (кул/кГ)	$8,1 \cdot 10^{-10}$	$19,4 \cdot 10^{-10}$
Модуль Юнга (дин/см^2)	$6,2 \cdot 10^{11}$	$9,4 \cdot 10^{11}$
Коэффициент электромеханической связи при колебаниях по толщине	0,26	0,21

работающих при повышенных температурах. В таблице III приводятся некоторые свойства поликристаллического $\text{Pb}(\text{NbO}_3)_2$ по сравнению со свойствами поликристаллического титаната бария по данным Гудмена. Образцы

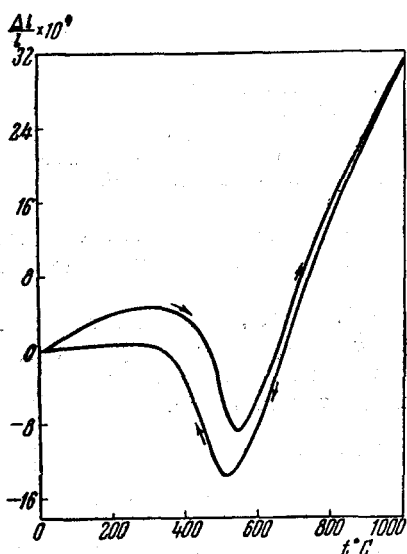


Рис. 14. Зависимость относительного изменения длины поликристаллического образца метаниобата свинца от температуры ⁴².

PbNb_2O_6 поляризовались постоянным полем $E=20 \text{ кВ/см}$ при $200-250^{\circ}\text{C}$ в течение 0,5 часа.

После открытия сегнетоэлектрических свойств у метаниобата свинца, Смоленским и Аграновской было показано, что в метатанталате свинца (PbTa_2O_6) также возникает спонтанная поляризация ²⁹. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях показана на рис. 15. Переход из неполярного состояния в полярное происходит при 260°C . Спонтанная поляризация метатанталата свинца при комнатной температуре равна $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$. Структура этого соединения еще не определена.

9) Пирониобат кадмия и пиротанталат стронция

В результате исследования свойств ряда ниобатов и танталатов двухвалентных металлов Вайнер и Вентвортсом ⁴³ было установлено, что поликристаллический пирониобат кадмия ($\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$) отличается сравнительно высокой диэлектрической проницаемостью (примерно 500 при комнатной температуре) и большим отрицательным коэффициентом диэлектрической проницаемости.

Последующие измерения Кука и Яффе ^{44, 45} показали, что пирониобат кадмия является сегнетоэлектриком с точкой фазового перехода -90°C . Это

соединение кристаллизуется в кубической структуре E8, типа пироклора ($\text{NaCaNb}_2\text{O}_6\text{F}$). Структурный тип имеет сходство со структурой искаженного флюорита. Однако вместо состава $(\text{A}, \text{B})_4\text{X}_8$, которой соответствовал бы в флюорите отношение AX_2 , формула имеет вид $(\text{A}, \text{B})_4\text{X}_7$, так что один из восьми анионов в структуре типа флюорита удален и оставшиеся ионы кислорода значительно сдвинуты. На ячейку приходится восемь «молекул».

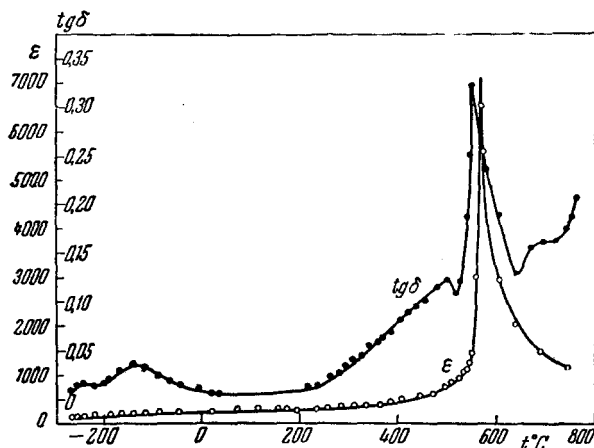


Рис. 15. Зависимость диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в слабых полях поликристаллического метатантата свинца от температуры ²⁹.

Остов структуры состоит из трехмерных цепочек октаэдров, соединенных углами. Седьмой ион кислорода и ионы А занимают свободные пространства между октаэдрами. Конфигурация октаэдров, спроектированная на плоскость (010), показана на рис. 16. В отличие от перовскита цепочки $\text{O} - \text{B} - \text{O}$ расположены зигзагообразно вдоль направления $[111]$. В структуре пироклора ионы А и седьмые анионы могут отсутствовать так же, как и ионы А в структуре перовскита, поскольку они не существенны для стабильности сетки, если, конечно, соблюдается электрическая нейтральность.

Детальное рентгеноструктурное и оптическое изучение пирониобата кадмия и ряда твердых растворов на его основе было выполнено Джона, Ширанэ и Пепинским ⁴⁶. Авторы вырастили малые монокристаллы ($0,03 \times 0,03 \times 0,10$ мм) из расплава чистого $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. При комнатной температуре постоянная решетки у этих кристаллов такая же, как и для поликристаллических образцов: $a = 10,372 \pm 0,001$ Å. Оптические исследования обнаруживают фазовый переход из кубической в некубическую фазу при -90°C . Ниже температуры фазового перехода не наблюдается четких доменов. Рентгенограммы монокристаллов при -150°C показывают малое искажение решетки, но определить структуру в сегнетоэлектрической области не удастся. Авторы полагают, что должен наблюдаться сдвиг ионов кадмия по отношению к ионам ниобия.

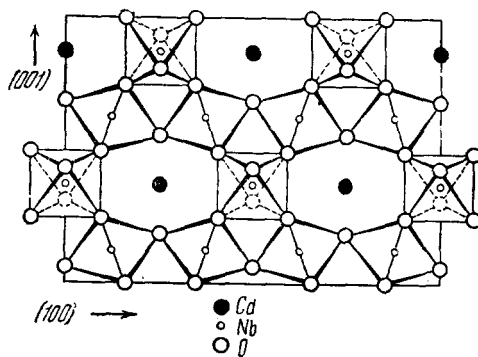


Рис. 16. Конфигурация октаэдров в пирониобате кадмия, спроектированных на плоскость $(1\ 0\ 1)$ ⁴⁶.

Монокристаллы, выращенные из расплава $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ с добавкой фтористого натрия в качестве флюса, имеют, по-видимому, следующую формулу: $\text{Cd}_{1,6}\text{Na}_{0,4}\text{Nb}_2\text{O}_{6,6}\text{F}_{0,4}$. Температура фазового перехода этого кристалла по сравнению с чистым $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ уменьшается до -120°C . При -140°C решетка является тетрагональной ($a = 10,378 \text{ \AA}$ и $c/a = 1,0011$).

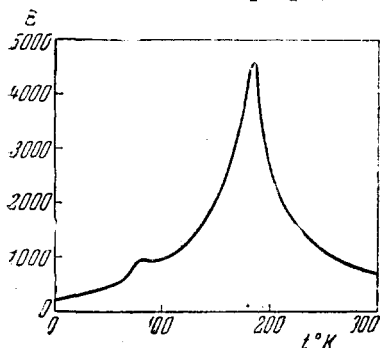


Рис. 17. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пирониобата кадмия от температуры при 10^3 гц ⁴⁷.

была исследована Даннером и Пепинским ⁴⁹. Из кривой $C_p = f(t)$ была определена энергия перехода: $\Delta E = \int \Delta C_p dT = 18 \pm 2 \text{ кал/моль}$, что соответствует изменению энтропии

$$\Delta S = \int \frac{\Delta C_p}{T} dT = 0,09 \pm 0,01 \text{ кал/град} \cdot \text{моль}.$$

Джона, Ширанэ и Пепинский изучали также некоторые твердые растворы с пирониобатом кадмия. В системе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ образуется непрерывный ряд твердых растворов кубической структуры; в системе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7 - \text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ образуются твердые растворы, по-видимому, при содержании $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ до 90% (мол). $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ растворяется в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ только до 20% (мол).

В структуре типа пирохлора кристаллизуется также пирониобат свинца ($\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$). Однако при комнатной температуре $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ имеет в отличие от $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ромбоэдрическую структуру: $a = 10,570 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 15'$ ⁴⁶. В температурном ходе диэлектрической проницаемости поликристаллических образцов этого соединения обнаружен максимум при $14-15^\circ\text{K}$ ^{47, 48}. Однако ниже этой температуры при напряженности поля до $10-15 \text{ кВ/см}$ петли гистерезиса не наблюдались. По мнению авторов, вопрос о фазовом переходе из неполяризованного состояния в поляризованное для пирониобата свинца остается нерешенным.

Недавно Смоленским, Исуповым и Аграновской ⁵⁰ было показано, что поликристаллический пиротанталат стронция является сегнетоэлектриком. Факт возникновения спонтанной поляризации в пиротанталате стронция весьма неожиданный, так как Хульм не обнаружил

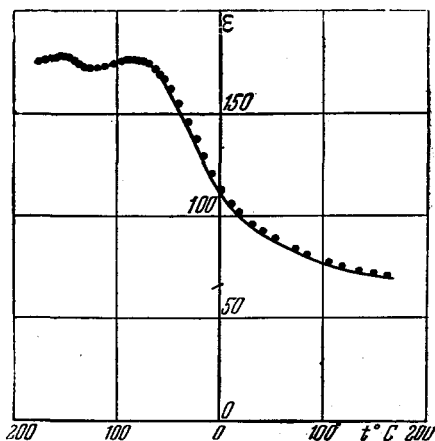


Рис. 18. Зависимость начальной диэлектрической проницаемости поликристаллического образца пиротанталата стронция от температуры ⁵⁰.

сегнетоэлектрических свойств у $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ и $\text{Pb}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ ⁴⁸. По аналогии с титанатами следовало бы ожидать появления сегнетоэлектрических свойств в первую очередь у танталатов свинца и кадмия, а не у танталата стронция.

Температурная зависимость ϵ поликристаллического образца $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ показана на рис. 18. При -180°C наблюдается второй максимум ϵ , очевидно, соответствующий низкотемпературному фазовому переходу. При температурах ниже первого максимума наблюдаются петли гистерезиса. Этот сегнетоэлектрик отличается малым значением диэлектрической проницаемости. Структура пиротанталата стронция не известна.

10) Танталаты и ниобаты щелочных металлов

Сегнетоэлектрические свойства танталата и ниобата лития были открыты Маттиасом и Ремейка⁵¹. Авторы считают, что эти соединения кристаллизуются в структуре типа ильменита (ромбоэдрическая решетка). Эта структура лучше всего представляется как слегка искаженная, гексагональная плотная упаковка ионов кислорода. Одна треть октаэдрических положений в танталате (ниобате) лития заполнена ионами тантала (ниобия), одна треть — ионами лития и одна треть не заселена. В каждой элементарной ячейке имеется две «молекулы». В структуре ильменита октаэдры касаются друг друга ребрами и гранями и симметрия ниже, чем у перовскита.

Точка перехода из поляризованного состояния в неполяризованное у этих соединений находится при температурах выше 450° .

В интервале температур от -100 до $+450^\circ\text{C}$ диэлектрическая проницаемость, спонтанная поляризация и коэрцитивная сила монокристалла танталата лития увеличиваются при возрастании температуры. Спонтанная поляризация ниобата лития аналогичным образом зависит от температуры. Такого рода зависимость привела Маттиаса к мысли о том, что в этих сегнетоэлектриках имеется нижняя точка фазового перехода⁵².

Спонтанная поляризация в танталатах и ниобатах натрия и калия со структурой типа перовскита была обнаружена Маттиасом⁵³. Монокристаллы KTaO_3 и NaTaO_3 выращивались из расплава Ta_2O_5 с KOH и Ta_2O_5 с NaOH ⁵⁴. При комнатной температуре решетка танталата калия имеет кубическую симметрию, а танталата натрия — орторомбическую. Фазовый переход в KTaO_3 из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое происходит при очень низких температурах⁵⁵. Диэлектрическая проницаемость монокристаллов танталата калия достигает максимального значения при $13,2^\circ\text{K}$. Ниже этой температуры наблюдаются петли гистерезиса. В интервале $50-85^\circ\text{K}$ диэлектрическая проницаемость изменяется по закону Кюри — Вейсса: $\epsilon = (6-8) 10^4 / (T - \theta')$.

В NaTaO_3 переход из орторомбической структуры в кубическую происходит при 475°C ⁵⁶. Однако этот переход, по данным Исупова, не связан, по-видимому, с переходом из параэлектрического состояния в антисегнетоэлектрическое или сегнетоэлектрическое, а обусловлен изменением положений октаэдров. Аналогичные переходы наблюдаются в твердых растворах $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ при определенном содержании титаната кальция. При высоких температурах оси октаэдров направлены параллельно друг другу, и кристалл имеет кубическую структуру. При понижении температуры октаэдры немного поворачиваются вокруг ионов титана и симметрия кристалла понижается, возникает нарай-сабовская пакетная структура моноклинной симметрии. В NaTaO_3 при 475°C происходит, по-видимому, обычное полиморфное превращение, при котором в элементарной ячейке с понижением температуры не возникает электрического момента.

В настоящее время существование в NaTaO_3 фазового перехода, ниже которого элементарная ячейка приобретала бы электрический момент, нельзя считать доказанным.

Монокристаллы KNbO_3 выращивались из расплава K_2CO_3 и Nb_2O_5 или KOH и Nb_2O_5 ^{51, 57, 58}. Изучение температурной зависимости ϵ и $\text{tg } \delta$ монокристаллов KNbO_3 ^{51, 57, 58, 59, 60}, а также рентгенографические и оптические исследования этих кристаллов показали наличие трех фазовых переходов при 435, 225 и -10°C . Структура KNbO_3 в процессе охлаждения изменяется так же, как и в титанате бария: из кубической в тетрагональную, из тетрагональной

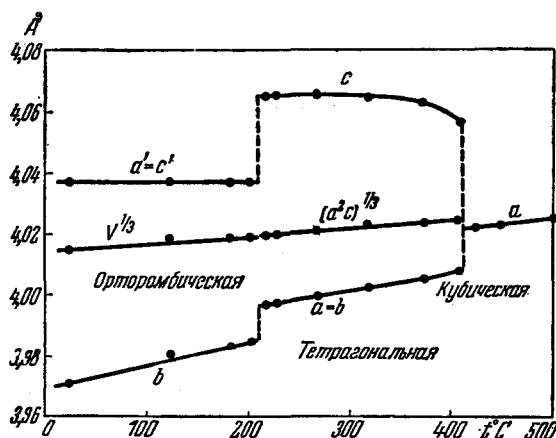


Рис. 19. Изменение параметров элементарной ячейки KNbO_3 с температурой⁶⁰.

в орторомбическую и из орторомбической в ромбоэдрическую (рис. 19). Элементарная ячейка, по данным Вуда, имеет следующие параметры: $a = 4,024 \text{ \AA}$ при 500°C ; $a = 4,00 \text{ \AA}$ и $c = 4,072 \text{ \AA}$ при 260°C ; $a = 4,045 \text{ \AA}$, $b = 3,984 \text{ \AA}$, $c = 4,045 \text{ \AA}$ и $\beta = 90^\circ 21'$ (в моноклинных осях) или $a = 5,702 \text{ \AA}$, $b = 5,739 \text{ \AA}$ и $c = 3,984 \text{ \AA}$ (орторомбическая ячейка, содержащая две «молекулы») при 25°C .

Теплоты переходов ΔQ (кал/моль) и изменение энтропии при фазовых переходах (кал/град·моль) поликристаллического ниобата калия и для сравнения титаната бария приводятся в таблице IV⁵⁹.

Таблица IV

Сегнетоэлектрик	Исследуемые величины	Переход из кубической фазы в тетрагональную	Переход из тетрагональной фазы в орторомбическую	Переход из орторомбической фазы в ромбоэдрическую
BaTiO_3	ΔQ	$47 \div 50$	$16 \div 26$	$8 \div 14$
	ΔS	$0,12 \div 0,13$	$0,06 \div 0,09$	$0,04 \div 0,07$
KNbO_3	ΔQ	190 ± 15	85 ± 10	32 ± 5
	ΔS	$0,28$	$0,17$	$0,12$

Трибассер и Хальперн^{61, 62} показали, что при $T > \theta$ выполняется закон Кюри — Вейсса: $\epsilon = \frac{2,68 \cdot 10^5}{T - 350}$. Спонтанная поляризация вблизи перехода равна $26 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$. Коттс и Найт⁶³ исследовали ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс Nb^{93} в монокристалле KNbO_3 в магнитном поле 5250 эрстед.

В таблице V приводятся температуры переходов, определенные с помощью рентгеновских, оптических и электрических методов исследования, а также при использовании метода ядерного резонанса⁶³.

Таблица V

Метод	Температура перехода из кубической в тетрагональную фазу	Температура перехода из тетрагональной в орторомбическую фазу	Температура перехода из орторомбической в ромбоэдрическую фазу
Рентгеновский и оптический	435	225	—
Электрический	410 ÷ 435	210 ÷ 220	—55 ÷ —10
Ядерного резонанса . . .	426 ÷ 431	207 ÷ 222	—52 ÷ —27

В таблице даны температуры перехода при нагревании и охлаждении кристалла. Коттс и Найт считают, что фазовые переходы в KNbO_3 являются переходами первого рода, так как во всех фазовых переходах наблюдается резкое изменение частоты квадрупольного резонанса, и, следовательно, величины квадрупольного взаимодействия. Кроме того, в этой работе установлена большая величина квадрупольного взаимодействия, что объясняется влиянием ковалентных связей.

Авторы отмечают, что модель Мэзона и Маттиаса с шестью положениями равновесия для центрального иона не согласуется с большим квадрупольным взаимодействием в тетрагональной фазе и наличием отдельных магнитных резонансных линий в кубической фазе.

Монокристаллы NaNbO_3 выращивались из расплава Na_2CO_3 и Nb_2O_5 , причем в качестве флюса применялся фтористый натрий⁵⁸. В монокристаллах NaNbO_3 оптически наблюдается четыре фазовых перехода при 360, 470, 518 и 640°С⁶⁴. Ниже 360°С структура кристалла орторомбическая, выше 640°С — кубическая. В интервале температур 360—640°С структура псевдотетрагональная. Не все фазовые переходы удается обнаружить рентгенографическим методом. На рентгенограммах имеются сверхструктурные линии. Структура NaNbO_3 довольно подробно изучалась также Вузендом, который показал, что ионы ниобия при комнатной температуре смещаются в противоположном направлении вдоль оси «а» на 0,11 Å⁶⁵.

В точках фазовых переходов Кросс и Никольсон наблюдали изменения в монокристаллах: при 360°С диэлектрическая проницаемость изменяется скачком, при 518 и 640°С — весьма незначительно. Вначале у NaNbO_3 не удавалось обнаружить петель гистерезиса и поэтому ниобат натрия относили к антисегнетоэлектрикам. Кросс и Никольсон показали, что в зависимости от направления и величины поля в определенном интервале температур могут наблюдаться как обычные петли гистерезиса, так и двойные петли, характерные для антисегнетоэлектриков. Таким образом, ниобат натрия обладает сегнетоэлектрическими и антисегнетоэлектрическими свойствами. Весьма малые искажения структуры и незначительные изменения при 518 и 640°С не исключают возможности предположения, что выше 360°С ниобат натрия становится параэлектриком.

Наблюдаемые переходы в NaNbO_3 при 518 и 640°С, по-видимому, аналогичны переходам в $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{TiO}_3$ и связаны с малым размером иона натрия. Эта точка зрения была недавно высказана Крайник.

В таблице VI приводятся температуры фазовых переходов, структура и параметры ячеек новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

Таблица VI

Химическая формула	Тип структуры	Параметры решетки в Å (при 20° С)	Температура фазовых переходов в °С
CdTiO_3	Перовскит	$a = c = 3,784$ $\beta = 91^\circ 10'$ $b = 3,800$	—210
PbTiO_3	Перовскит	$a = 3,896$ $c/a = 1,063$	500
PbZrO_3	Перовскит	$a = 4,150$ $c/a = 0,998$	235
$(\text{Pb}, \text{Ba}) \text{SnO}_3$	Перовскит	—	—
NaTaO_3	Перовский	$a = 5,5239$ $b = 3,8831$ $c = 5,4778$	475?
KTaO_3	Перовскит	$a = 3,9885$	—260
NaNbO_3	Перовскит	$a = 2 \cdot 3,921$ $\beta = 90^\circ 10'$ $b = 4 \cdot 3,885$ $c = 2 \cdot 3,921$	640? 518? 480? 360
KNbO_3	Перовскит	$a = 4,045$ $\beta = 90^\circ 21'$ $b = 3,984$ $c = 4,045$	435, 225, —10
PbHfO_3	Перовскит	$a = 4,136$ $c/a = 0,991$	215, 163
LiTaO_3	Ильменит	$a = 5,49$ $\alpha = 56^\circ 30'$	>450
LiNbO_3	Ильменит	$a = 5,47$ $\alpha = 55^\circ 43'$	>450
WO_3	Трехокись рения	$a = 7,274$ $\beta = 89^\circ 56'$ $b = 7,501$ $c = 3,824$	740, —50
$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	Пирохлор	—	—90, —190
$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	—	—	—90, —190
PbNb_2O_6	—	—	570
PbTa_2O_6	—	—	260

III. К ВОПРОСУ ВОЗНИКНОВЕНИЯ СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ

Гинзбургом⁶⁶ был высказан в общем виде критерий возникновения сегнетоэлектричества, заключающийся в том, что образующаяся при смещении ионов поляризационная энергия должна по абсолютному значению превышать упругую энергию.

В работе⁶⁷ было показано, что кристалл становится сегнетоэлектриком только в том случае, если сила электростатического взаимодействия, возникающая при смещении ионов одной трансляционной решетки из положения равновесия, больше упругой составляющей возвращающих сил, т. е. если

$$e^*As > cs, \quad (1)$$

где e^* — эффективный заряд смещающегося иона, A — константа внутреннего поля, зависящая от структуры кристалла, параметров решетки, зарядов и поляризуемостей, образующих решетку ионов, s — среднее смещение ионов, c — коэффициент упругой связи. При этом рассмотрении авторы предполагали, что движение ангармонически колеблющихся ионов при отсутствии поляризации происходит статистически независимо друг от друга. В действительности существует большая корреляция в движении ионов в кристаллах. Козловский⁶⁸ рассмотрел другой предельный случай, когда сегнетоактивные ионы образуют жесткую решетку. Им показано, что спонтанная поляризация в кристалле может возникнуть, если даже нет условия для спонтанного смещения для отдельного иона. Это определяется тем, что ион, смещаясь и поляризуя кристалл, создает благоприятные условия для смещения соседних с ним ионов. Однако для качественного рассмотрения можно использовать неравенство, полученное в работе⁶⁷. Это условие возникновения сегнетоэлектричества является наиболее «жестким», так как оно получено из модельных представлений, в которых не учитывается корреляция в движении ионов в кристалле.

Из неравенства (1) следует, что возникновению спонтанной поляризации способствует большая константа внутреннего поля в кристалле, большой эффективный заряд и малый коэффициент упругой связи смещающегося иона. Константа внутреннего поля тем больше, чем больше электронная поляризуемость и заряды ионов в кристалле, а также чем больше его плотность. Кроме того, она существенно зависит от структуры кристалла. Если предполагать, что смещается центральный катион в октаэдрах, то коэффициент упругой связи этого иона будет тем меньше, чем больше размер октаэдра и чем меньше размер смещающегося иона. Коэффициент упругой связи зависит также от характера связей. Эти выводы полностью совпадают с высказанными ранее соображениями, сделанными на основании обобщения опытных данных⁶⁹.

Существенно заметить, что в случае, когда $c < 0$, т. е. когда ионы имеют несколько локальных минимумов потенциальной энергии в ячейке, то при достаточно низкой температуре всегда должна возникнуть спонтанная поляризация, так как $e^*As - cs > 0$ при сколь угодно малом e^*As .

В работе⁶⁷ предполагалось, что сегнетоактивным ионом, ответственным за возникновение спонтанной поляризации, является центральный ион. Сравнительно недавно Веневцев и Жданов⁷⁰ высказали предположение, что сегнетоактивным ионом в соединениях со структурой типа перовскита ABO_3 могут быть как ионы B , так и ионы A .

В настоящее время, не зная характера движения ионов в сегнетоэлектриках нельзя с уверенностью говорить о том, что тот или другой ион является сегнетоактивным. По-видимому, необходимо учитывать ангармоничность колебаний всех ионов в решетке, т. е. ионы всех трансляционных решеток являются в какой-то мере сегнетоактивными*). Правда, не исключена возмож-

*) Случай, когда все ионы кристаллической решетки колеблются ангармонически, был рассмотрен Пасынковым.

ность того, что в силу особенности данной структуры ангармоничность колебаний ионов одной трансляционной решетки выражена в большей степени, чем у ионов других трансляционных решеток. Такое предположение было сделано для ионов титана в титанате бария. Известно, что сумма радиусов ионов титана и кислорода меньше расстояния от центра до вершины октаэдра в элементарной ячейке титаната бария и поэтому ион титана совершает достаточно выраженные ангармонические колебания.

Рентгенографическое и нейтронографическое исследования показывают, что в сегнетоэлектриках (BaTiO_3 , PbTiO_3) смещаются фактически все ионы, только одни больше, а другие меньше. Однако из того факта, что ион титана в титанате бария и ион свинца в титанате свинца смещаются на большую величину, чем остальные ионы, нельзя сделать вывода о том, что именно они являются сегнетоактивными ионами в данных сегнетоэлектриках.

При рассмотрении критерия сегнетоэлектричества нельзя забывать, что возникновение спонтанной поляризации может быть обусловлено не только самопроизвольным неупругим смещением ионов, но и самопроизвольным смещением электронных оболочек ионов. Как известно, в электронной теории Джейнса и Вигнера^{71, 72} самопроизвольное смещение электронных оболочек ионов и определяет возникновение спонтанной поляризации в титанате бария.

Однако если считать, что за возникновение сегнетоэлектричества ответственны самопроизвольно смещающиеся ионы, то сегнетоактивные ионы должны колебаться ангармонически, в частном случае они должны «перескакивать» в пределах элементарной ячейки из одной потенциальной ямы в другую. Такое своеобразие в колебаниях сегнетоактивных ионов может быть объяснено за счет частично гомеоплярного характера связи ионов в кристаллах или «рыхлостью» структуры кристалла при существенно ионных связях.

Первая точка зрения высказывается рядом авторов. Однако различные авторы по-разному оценивают роль частично ковалентных связей в этих кристаллах. В работах^{67, 73} указывается, что в такого рода полуполярных соединениях коэффициент упругой связи, по всей вероятности, сравнительно мал, а ангармоничность колебаний достаточно выражена. Мегоу⁷² полагает, что спонтанная поляризация возникает из-за резкого усиления ковалентного характера связей в точке Кюри. Эту точку зрения критикуют Веневцев и Жданов, которые считают, что укороченные расстояния $\text{Ti}-\text{O}$ в титанате бария объясняются не значительным взаимодействием этих частиц, а большими внутренними полями, действующими на эти ионы. Мегоу, рассматривая вопрос о фазовом переходе из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое, не объясняет поведение кристалла в параэлектрической области (увеличение поляризации с понижением температуры).

Вторая точка зрения высказана Веневцевым и Ждановым⁷⁴. Первоочередное условие сегнетоактивности иона в кристаллах со структурой типа перовскита, по мнению авторов, заключается в том, чтобы такому иону было

«свободно» в ячейке. Они считают, что при $t = \frac{R_A + R_O}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} > 1$ (R_i —

радиусы соответствующих ионов) сегнетоактивным катионом является катион B , при $t < 1$ — катион A . Для сегнетоэлектриков наблюдается значение t как больше, так и меньше единицы, для антисегнетоэлектриков значение t только меньше единицы, для антисегнетоэлектриков значение t всегда меньше единицы.

Сформулированные Веневцевым и Ждановым условия не выполняются для некоторых соединений. Авторы полагают, что в NaNbO_3 , у которого геометрический фактор t заметно меньше единицы ($t = 0,86$), должны антипараллельно смещаться ионы Na . Тогда как из рентгенографических данных Вуздена⁶⁵ следует, что антипараллельно смещаются ионы Nb . По классификации сегнето- и антисегнетоэлектриков, предложенной Веневцевым и Ждановым

вым, титанат кадмия должен быть антисегнетоэлектриком. Однако Смоленский⁴ и Оделевский наблюдали гистерезис диэлектрической поляризации от напряженности поля в титанате кадмия.

Недавно Крайник⁷⁵ рассмотрела вопрос об относительной стабильности сегнетоэлектрической и антисегнетоэлектрической фаз в кристаллах со структурой типа перовскита, учитывая электростатическую энергию кристаллической решетки и используя работы Зауэра⁷⁶ и Такаги⁷⁷. Из этого качественного рассмотрения следует, что нельзя переоценивать роль геометрического фактора. Ею показано, что относительное повышение стабильности антисегнетоэлектрического состояния по сравнению с сегнетоэлектрическим при уменьшении геометрического фактора является общей закономерностью для ряда твердых растворов с большим содержанием PbZrO_3 ($t = 0,90$). Однако в CdTiO_3 , несмотря на меньшую величину геометрического фактора ($t = 0,87$), реализуется не антисегнетоэлектрическое состояние, а сегнетоэлектрическое. Это объясняется Крайник тем, что электронная поляризуемость иона Cd^{2+} меньше, чем у иона Pb^{2+} , а также тем, что гомеополарный характер связи $\text{Cd} - \text{O}$ выражен, по-видимому, в меньшей степени, чем у связи $\text{Pb} - \text{O}$. Благодаря этому дипольный момент, связанный со смещением иона Cd (угловой момент), мал по сравнению с центральным дипольным моментом. В этом случае, как следует из работ Зауэра и Такаги, абсолютный минимум электростатической энергии наблюдается при параллельном расположении диполей.

Кроме того, как справедливо отмечает Крайник, при достаточно малых значениях геометрического фактора t нельзя считать, что иону A свободно в ячейке. Известно, что CdTiO_3 кристаллизуется выше температуры Кюри в орторомбической структуре. В результате малых размеров иона (Cd^{2+}) происходит искажение идеальной кубической структуры за счет попеременного наклона кислородных октаэдров, и ион Cd^{2+} может оказаться в «зажатом» состоянии.

Совершенно очевидно, что для выяснения вопроса о сегнетоактивности того или другого иона в решетке необходимо учитывать все виды взаимодействия между ионами. В связи с этим целесообразно указать, что Девоншир⁷⁸ и Сыркин⁷⁹ исследовали форму потенциального рельефа для ионов в титанате бария. Сыркин вычислил коэффициенты разложения потенциальной энергии иона в кристалле по малому смещению, исходя из элементарных законов взаимодействия, без каких-либо априорных предположений о форме потенциального рельефа. Из расчетов следует, что только ионы кислорода имеют несколько локальных минимумов потенциальной энергии в ячейке. Положение иона титана является устойчивым в центре элементарной ячейки. Это еще в большей степени относится к иону Ba^{2+} . Данные расчеты справедливы для чисто ионного кристалла. Определение формы потенциального рельефа для ионов в кристаллах с частично гомеополарной связью, к которым, по-видимому, относится титанат бария, представляет большие трудности.

Таким образом вопрос о том, все ли ионы в решетке или ионы одной трансляционной решетки являются сегнетоактивными, остается не решенным. Однако на основании обобщения экспериментальных данных можно сформулировать некоторые условия, которым должны удовлетворять сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. В работах^{69, 73} было показано, что все известные сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики кристаллизуются в структурах, в которых достаточно малые по размерам катионы, находящиеся в кислородном октаэдре, т. е. центральные ионы имеют электронное строение атома благородного газа после отдачи s - и d -электронов; ионы такого рода образуются из атомов с незаполненной предпоследней оболочкой, причем предполагается, что связь между ионами кислорода и центральным ионом не является чисто ионной, а в той или иной степени промежуточ-

ной. Поэтому в действительности некоторые из этих электронов обобщены. По всей вероятности, в такого рода полуполярных соединениях коэффициент упругой связи мал, а ангармоничность колебаний ионов отчетливо выражена.

В таблице VII приведены катионы с электронным строением атома благородного газа и ион водорода, а также их ионные радиусы (в ангстремах) для координационного числа шесть. В рамке расположены ионы с электронным строением благородного газа, возникшем из атомов после отдачи *s*- и *d*-электронов. Жирным шрифтом даны центральные ионы известных в настоящее время сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков.

Таблица VII

Ряд	Группа						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
	Валентность						
	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
1	(H)						
2	Li 0,68	Be 0,34	B 0,20				
3	Na 0,98	Mg 0,74	Al 0,57	Si 0,39			
4	K 1,33	Ca 1,04	Sc 0,83	Ti 0,64	V 0,4	Cr 0,35	Mn 0,46
5	Rb 1,49	Sr 1,20	Y 0,97	Zr 0,82	Nb 0,66	Mo 0,65	Tc
6	Cs 1,65	Ba 1,38	La 1,04	Hf 0,82	Ta 0,66	W 0,65	Re 0,52
7	Er	Ra 1,44	Ac 1,11	Th 0,95	Pa	U	
Лантаниды (+3)							
Ce 1,02	Pr 1,00	Nd 0,99	Pm 0,98	Sm 0,97	Eu 0,97	Gd 0,94	Tb 0,89
Dy 0,88	Ho 0,86	Er 0,85	Tm 0,85	Yb 0,81	Lu 0,80		

Исключение из указанного выше условия составляют некоторые кристаллы, содержащие ионы Pb^{2+} . В этих кристаллах спонтанная поляризация может возникнуть и при заполнении кислородных октаэдров ионами, не имеющими электронного строения атома благородного газа, например, ионами Sn^{4+} . Это исключение в работе ⁷³ объясняется влиянием сильно поляризуемых ионов свинца на характер связей в таких кристаллах. Веневцев и Жданов ⁷⁴ объясняют это тем, что в данных кристаллах сегнетоактивными ионами являются не центральные ионы, а ионы Pb^{2+} .

Изложенные выше соображения справедливы не только для сегнетоэлектриков, но и для кристаллов с высокой диэлектрической проницаемостью, не являющихся сегнетоэлектриками. Действительно только те кристаллы имеют диэлектрическую проницаемость более 40 и отрицательный температурный коэффициент диэлектрической проницаемости, у которых при достаточных размерах октаэдра центральный ион обладает электронной структурой благородного газа после отдачи *s*- и *d*-электронов. На основании этих сооб-

ражений представляется возможным изыскивать материалы с высокой диэлектрической проницаемостью.

Определенное строение электронной оболочки центрального иона сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков обуславливает в известной степени и определенный характер связей в этих кислородных соединениях. Однако по вопросу о природе связей в сегнетоэлектриках нет единого мнения. Маттиас⁸⁰ считает, что замкнутая оболочка центрального иона обуславливает ионные связи в этих кристаллах. Веневцев и Жданов⁷⁴ предполагают, что сегнетоэлектрики со структурой типа перовскита являются соединениями с преимущественно ионным характером связей. Смоленский, Мегоу и Вузден, как уже отмечалось выше, утверждают, что сегнетоэлектрики представляют собой ионные соединения с определенной долей ковалентных связей. Последняя точка зрения подтверждается работами Блохина⁸¹, исследовавшего рентгеновский k -спектр поглощения титаната бария и титаната свинца. Коттс и Найт⁶³ пришли к аналогичному выводу, исследуя ядерный магнитный резонанс и ядерный квадрупольный резонанс Nb^{93} в монокристалле $KNbO_3$.

Мегоу установила, что существенную роль в образовании гомеополярных связей играют d -электроны. Поэтому температуры фазовых переходов ниобатов щелочных металлов значительно больше температур переходов танталатов. Атомы ниобия и тантала в основном состоянии имеют электронную конфигурацию $4d^{45}s$ и $5d^{36}s^2$ соответственно. Следовательно, у ниобия имеется большая возможность образования связей d -электронами, чем у тантала.

Рассматривая вопрос о природе связей в кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриках, полезно коснуться вопроса о природе водородной связи, с наличием которой связывается возникновение спонтанной поляризации в некоторых соединениях, содержащих водород. Существует также две точки зрения на природу водородной связи. Ранее было распространено мнение, что водородная связь определяется простым электростатическим притяжением диполей или остаточных зарядов взаимодействующих групп. В ряде работ^{82, 83} убедительно показано, что указанные силы хотя и играют существенную роль, но принципиально недостаточны для объяснения многих особенностей водородной связи. Из квантово-механической трактовки следует, что в комплексе $A-H\cdots B$ происходит образование слабой донорно-акцепторной связи, обусловленной неподеленными электронами атома B .

Таким образом, во всех сегнетоэлектриках как содержащих водород, так и не содержащих водород, связи не являются чисто ионными.

Дальнейшее накопление опытных фактов и развитие теории сегнетоэлектрических явлений должно привести к уточнению и развитию наших представлений об условиях возникновения спонтанной поляризации в кристаллах.

IV. НОВЫЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ И АНТИСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ С ВОДОРОДНОЙ СВЯЗЬЮ

Сегнетоэлектрики, содержащие водород, исследовались менее интенсивно, чем сегнетоэлектрики кислородно-октаэдрического типа. Несмотря на это за последние годы были открыты сегнетоэлектрические и антисегнетоэлектрические свойства у ряда кристаллов с водородной связью.

1) $NH_4H_2PO_4$ и $ND_4D_2PO_4$

Мэзон и Маттиас⁸⁴, исследуя диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства дигидрофосфата аммония и дейтерий замещенного дигидрофосфата аммония, высказали предположение, что оба соединения являются

антисегнетоэлектриками. Эти кристаллы имеют тетрагональную структуру при комнатной температуре, а ниже температуры перехода — орторомбическую. В точках перехода при -125°C для $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и при -31°C для

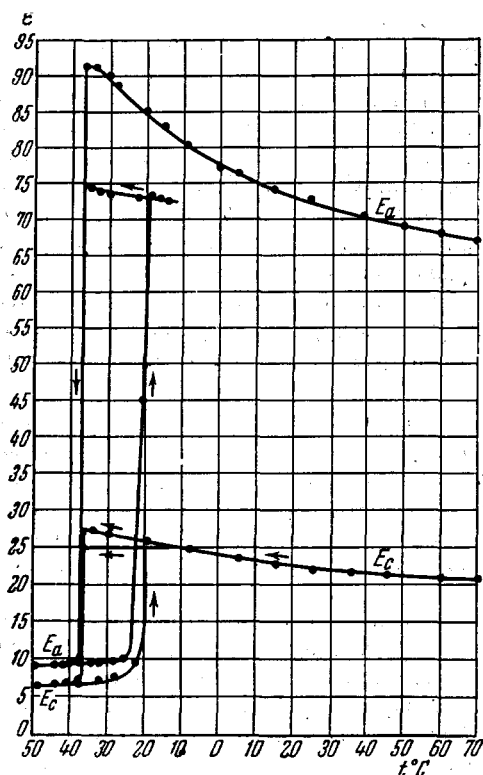


Рис. 20. Температурная зависимость начальной диэлектрической проницаемости по осям a и c монокристалла $\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ ⁸⁴.

электрическая проницаемость. В таблице VIII приводятся температуры фазовых переходов в фосфатах и арсенатах.

3) $(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$

В тетрагональном двузамещенном периоде аммония происходит по данным Баертши ⁸⁷ в интервале температур от -20 до -30° фазовый переход, связанный с выраженной диэлектрической аномалией. Скрытая теплота перехода достигает 350 кал/моль . Однако петли гистерезиса при $T < \theta$ обнаружены не были, потому Буш, Кенциг и Мейер ⁸⁸ высказали предположение о том, что это соединение является антисегнетоэлектриком. Данное соображение подтверждается тем, что при $T < \theta$ на рентгенограммах появляются сверхструктурные линии. Периоды идентичности в направлении, перпендикулярном к тригональной оси, удваиваются.

4) $\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$

Гренихером, Майером и Петтером ⁸⁹ было обнаружено, что двузамещенный периодат серебра также является антисегнетоэлектриком.

$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$ наблюдается резкое изменение свойств кристаллов по оси a (рис. 20) и выделяется при охлаждении большая скрытая теплота перехода ⁸⁵, но при $T < \theta$ петель гистерезиса не обнаружено. Авторы предполагают, что антисегнетоэлектрическая ось лежит вдоль одной из кристаллографических осей a . Эти кристаллы целесообразно использовать в электроакустических преобразователях.

2) CsH_2AsO_4

О сегнетоэлектрических свойствах всех тетрагональных дигидрофосфатов и дигидроарсенатов K , Rb и Cs было известно ранее, за исключением дигидроарсената цезия. В 1953 г. Фразер и Пелинский ⁸⁶ обнаружили, что дигидроарсенат цезия также является сегнетоэлектриком с точкой перехода -130°C . При $T < \theta$ наблюдаются типичные петли гистерезиса.

Рассмотрение свойств других сегнетоэлектрических дигидроарсенатов и дигидрофосфатов позволяет сделать некоторые обобщения. Чем больше щелочной катион, тем выше точка перехода и тем меньше ди-

Таблица VIII

Химическая формула	Температуры перехода в $^{\circ}\text{C}$
KH_2PO_4	-150
RbH_2PO_4	-125
KH_2AsO_4	-178
RbH_2AsO_4	-160
CsH_2AsO_4	-130

Авторы установили, что гексагональная элементарная ячейка этой соли серебра, содержащая одну «молекулу», имеет при 20°C следующие размеры: $a = 5,932$ и $c = 12,685 \text{ \AA}$. При температуре -46°C наблюдается фазовый переход, сопровождающийся «аномалиями» удельной теплоемкости и диэлектрической проницаемости. Однако диэлектрического гистерезиса и пьезо заряда обнаружено не было. На рентгенограммах наблюдаются сверхструктурные линии, которые показывают, что периоды идентичности как в направлении c , так и в направлении a удваиваются при охлаждении кристалла ниже температуры перехода.

5) $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Сегнетоэлектрические свойства литиево-аммониевого тартрата были обнаружены Мерцем⁹⁰, а также Маттиасом и Хульмом⁹¹. Эта соль имеет орторомбическую структуру при $t \sim 20^\circ\text{C}$. Диэлектрическая проницаемость при

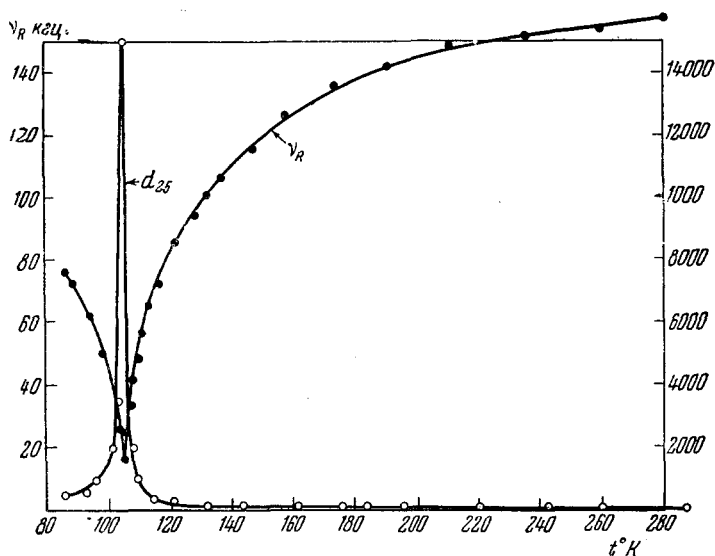


Рис. 21. Температурная зависимость резонансной частоты и пьезомодуля d_{25} монокристалла $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ⁹⁰.

комнатной температуре по всем трем осям мала. При понижении температуры ϵ_a и ϵ_c изменяются очень мало, а ϵ_b переходят через острый максимум при -167°C . Спонтанная поляризация при низких температурах равна $0,21 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$.

При комнатной температуре пьезомодуль достаточно велик $d_{25} = 20 \cdot 10^{-8} \text{ ед. CGSE}$, а в точке перехода увеличивается до $(10\,000 - 20\,000) 10^{-8} \text{ ед. CGSE}$ (рис. 21).

Литиево-аммониевый тартрат имеет некоторые особенности по сравнению с сегнетовой солью. Спонтанная поляризация в $\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ направлена по оси b , а в сегнетовой соли по оси a . В этом сегнетоэлектрике обнаружен только один фазовый переход. Вместо четырех «молекул» воды как у сегнетовой соли, в литиево-аммониевом тартрате имеется одна «молекула» воды.

Возникновение спонтанной поляризации при весьма низких температурах ($\sim 10^\circ\text{K}$) в $\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ было обнаружено Маттиасом и Хульмом⁹¹. Спонтанная поляризация в этом кристалле направлена по оси a и при $1,3^\circ\text{K}$ равна примерно $0,14 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$.

6) $(\text{CN}_3\text{H}_6)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Новый класс сегнетоэлектриков с водородной связью был недавно обнаружен Холденом, Маттиасом, Мерцем и Ремейка⁹². Гуанидин-алюминий-сульфат-гексагидрат является сегнетоэлектриком в широком интервале температур. Это первый сегнетоэлектрик с водородной связью, имеющий точку перехода в области высоких температур (> 200). Авторы отмечают, что выше 100° кристалл начинает терять кристаллизационную воду. Кристалл имеет тригональную структуру. Сегнетоэлектрическими осями являются тригональные оси. Пространственная группа $C_{3v}(2) - P31m$ и элементарная ячейка содержит три «молекулы». Этот сегнетоэлектрик легко выращивается из водных растворов обычным методом.

При комнатной температуре поляризация насыщения равна примерно $0,35 \cdot 10^{-6}$ кул/см², а коэрцитивная сила ~ 1500 в/см. С понижением температуры спонтанная поляризация и коэрцитивная сила увеличивается. Петли гистерезиса являются симметричными и прямоугольными, поэтому кристалл, очевидно, будет представлять технический интерес. Кристалл отличается малой диэлектрической проницаемостью ($\epsilon_{\parallel} = 15$, $\epsilon_{\perp} = 5$).

Авторы пишут, что могут быть получены изоморфные кристаллы, в которых Al^{3+} замещается на Ga^{3+} и Cr^{3+} , $(\text{SO}_4)^{2-}$ на $(\text{SeO}_4)^{2-}$ и H_2O на D_2O ⁹³.

7) $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и другие квасцы

О пике на кривых $\epsilon = f(t)$ аммониево-железных (-180°C) и аммониево-алюминиевых квасцов (-220°C) впервые сообщил Граньер⁹⁴.

Пепинский, Джона и Ширанэ⁹⁵, исследуя оптические и электрические свойства, а также структуру ряда квасцов, обнаружили, что они являются сегнетоэлектриками или антисегнетоэлектриками при низких температурах.

В частности, метиламмоний — алюминий — сульфат додекагидрат $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ обладает сегнетоэлектрическими свойствами. При $T > \theta$ соблюдается закон Кюри — Вейсса $\epsilon = \frac{C_w}{T - \theta}$, где $C_w = 1000^\circ\text{K}$. Пик диэлектрической проницаемости сопровождается острым пиком тангенса угла диэлектрических потерь. Коэрцитивная сила E_c очень быстро растет с понижением температуры: при -119°C $E_c = 5$ кВ/см, а при -142°C $E_c = 15$ кВ/см. Спонтанная поляризация при -127°C достигает $0,6 \cdot 10^{-6}$ кул/см².

Авторы синтезировали и исследовали большое количество квасцов $M_I [\text{Me}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где $M_I = \text{K}^{1+}$, NH_4^{1+} , $M_{II} = \text{Al}^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} и La^{3+} . Кроме того, SO_4 замещалось на SeO_4 и H_2O на D_2O .

8) $(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4$.

Сегнетоэлектрические свойства сульфата аммония были открыты недавно Маттиасом и Ремейка⁹⁶, хотя аномальная зависимость ϵ этого соединения от температуры была уже известна сравнительно давно⁹⁷.

Сульфат аммония имеет ромбическую слоистую решетку со следующими параметрами элементарной ячейки: $a = 5,97$; $b = 10,60$; $c = 7,76 \text{ \AA}$ ⁹⁸. Сегнетоэлектрической осью является ось a . Спонтанная поляризация возникает при -50°C и при -58°C достигает $0,25 \cdot 10^{-6}$ кул/см². При этой температуре коэрцитивная сила равна 2000 в/см.

В сульфате аммония нет кристаллизационной воды и поэтому в этом соединении осуществляется водородная связь типа $\text{N}-\text{H}-\text{O}$.

9) $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$.

Совсем недавно Джона и Пепинский⁹⁹ обнаружили сегнетоэлектрические свойства у $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$. Эта двойная соль кристаллизуется в структуре типа лангбейнита $[\text{K}_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3]$; выше температуры фазового перехода ($\theta = -184^\circ\text{C}$) она имеет кубическую решетку с параметром $a = 10,35 \text{ \AA}$. Ячейки содержат 4 «молекулы».

В отличие от большинства сегнетоэлектриков $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$ характеризуется малой диэлектрической проницаемостью в точке перехода. На рис. 22 показана зависимость ϵ монокристалла от температуры, измеренная в слабых полях вдоль направления $[111]$. Ниже температуры перехода наблюдаются гистерезисные петли. При -190°C спонтанная поляризация равна $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ кул/см}^2$ и коэрцитивная сила — 25 кв/см .

В таблице IX приводятся температуры фазовых переходов новых сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков с водородной связью.

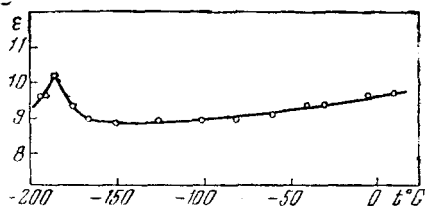


Рис. 22. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости монокристалла $(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2(\text{SO}_4)_3$, измеренная вдоль направления $[111]$ в слабом поле⁹⁹.

Таблица IX

Химическая формула	Температура фазовых переходов, °C
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	—125
$\text{ND}_4\text{D}_2\text{PO}_4$	— 31
CsH_2AsO_4	—130
$(\text{NH}_4)_2\text{H}_3\text{JO}_6$	—20 ÷ —30
$\text{Ag}_2\text{H}_3\text{JO}_6$	— 46
$\text{LiNH}_4\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—167
$\text{LiTiC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$	—263
$(\text{CN}_3\text{H}_6) \text{Al} (\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	>200
$(\text{CH}_3\text{NH}_2) \text{Al} (\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	—117
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	— 50
$(\text{NH}_4)_2\text{Cd}_2 (\text{SO}_4)_3$	—184

Таким образом, за последние годы открыто значительное количество новых сегнетоэлектриков. Обнаружены и исследованы некоторые антисегнетоэлектрики.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. И. В. Курчатов, Сегнетоэлектрики, ГТТИ, 1933.
2. Б. М. Вул и И. М. Гольдман, ДАН **46**, 154 (1945); **49**, 179 (1945); **51**, 21 (1946).
3. Б. М. Вул, Электричество **3**, 12 (1946).
4. Г. А. Смоленский, ДАН **70**, 405 (1950); **85**, 985 (1952); ЖТФ **20**, 137 (1950); **21**, 1045 (1951).
5. J. K. Hulm, Proc. Phys. Soc. **63**, 1184 (1950).
6. H. Gränicher, Helv. Phys. Acta **29**, 210 (1956).
7. H. D. Megaw, Trans. Faraday Soc. **42 A**, 224 (1956); Proc. Roy. Soc. **189A**, 261 (1947).

8. G. Shirane, S. Hoshino, K. Suzuki, *Phys. Rev.* **80**, 1105 (1950).
9. G. H. Jonker, J. van Santen, *Chemisch. Weekblad* **43**, 672 (1947).
10. G. Shirane, R. Pepinsky a. B. C. Frazer, *Acta Cryst.* **9**, 131 (1956).
11. G. Shirane a. E. Sawaguchi, *Phys. Rev.* **81**, 3, 458 (1951).
12. J. Kobayashi a. R. Ueda, *Phys. Rev.* **99**, 6, 1900 (1955).
13. И. Н. Беляев и А. Л. Ходаков, *ЖЭТФ* **22**, 376 (1952).
14. Е. Г. Фесенко, *ДАН СССР* **88**, 785 (1953).
15. М. А. Блохин, *ДАН СССР* **95**, 1165 (1954).
16. J. Naray-Szabo, *Naturwiss.* **31**, 202 (1943).
17. S. Roberts, *J. Amer. Cer. Soc.* **33**, 63 (1950).
18. A. Hoffman, *Zs. Phys. Chem.* **65**, 1328 (1935).
19. H. D. Megaw, *Proc. Phys. Soc.* **58**, 133 (1946).
20. R. Ueda a. G. Shirane, *J. Phys. Soc. Japan* **63**, 209 (1951).
21. E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Japan* **7**, 1, 110 (1952); **8**, 5, 615 (1953).
22. E. Sawaguchi, H. Maniva a. S. Hoshino, *Phys. Rev.* **83**, 5, 1078 (1951).
23. S. Roberts, *Phys. Rev.* **83**, 5, 1078 (1951).
24. Ю. Н. Веневцев, Диссертация, МИФИ, М., 1955.
25. G. Shirane, *Phys. Rev.* **84**, 854 (1951); **86**, 219 (1952).
26. G. Shirane, E. Sawaguchi, Y. Takagi, *Phys. Rev.* **84**, 476 (1951).
27. G. Shirane a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **91**, 812 (1953).
28. Г. Г. Уразов, Е. И. Сперанская, З. Ф. Гуляницкая, Тезисы докладов и выступлений на III Всесоюзном совещании по физико-химическому анализу, изд. АН СССР, М., 1955.
29. Г. А. Смоленский и А. И. Аграновская, *ДАН СССР* **97**, 237 (1954).
30. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, А. М. Калинина, Г. М. Федотова, *ЖТФ* **25**, 2134 (1955).
31. B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **76**, 430 (1949).
32. R. Ueda a. T. Ichinokawa, *Phys. Rev.* **80**, 1106 (1950).
33. R. Ueda a. T. Ichinokawa, *Phys. Rev.* **82**, 563 (1951).
34. R. Ueda a. T. Ichinokawa, *J. Phys. Soc. Japan* **6**, 122 (1951).
35. S. Sawada, R. Audo a. S. Nomura, *Phys. Rev.* **82**, 952 (1951).
36. S. Sawada, R. Audo a. S. Nomura, *Phys. Rev.* **84**, 1054 (1951).
37. B. T. Matthias a. E. A. Wood, *Phys. Rev.* **84**, 1255 (1951).
38. R. G. Rodes, *Nature* **4522**, 369 (1952).
39. W. L. Kehl, R. G. Hay a. D. Wahl, *J. Appl. Phys.* **23**, 282 (1952).
40. H. D. Megaw, *Acta Cryst.* **5**, 739 (1952).
41. R. Ueda a. J. Kobayashi, *Phys. Rev.* **91**, 1565 (1953).
42. G. Goodman, *J. Amer. Cer. Soc.* **56**, 368 (1953).
43. E. Wainer a. C. Wentworth, *J. Amer. Cer. Soc.* **35**, 207 (1952).
44. W. R. Cook a. H. Jaffe, *Phys. Rev.* **88**, 1426 (1952).
45. W. R. Cook a. H. Jaffe, *Phys. Rev.* **89**, 1297 (1953).
46. F. Jona, G. Shirane, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **93**, 903 (1955).
47. G. Shirane a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **92**, 504 (1953).
48. J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **92**, 504 (1953).
49. H. Danner a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **99**, 1215 (1955).
50. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов и А. И. Аграновская, *ДАН СССР* **108**, 2, 232 (1956).
51. B. T. Matthias a. J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **76**, 1886 (1949).
52. B. T. Matthias, *Science* **113**, 591 (1951).
53. B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **75**, 117 (1949).
54. P. Voudsen, *Acta Cryst.* **4**, 373 (1951).
55. J. K. Hulm, B. T. Matthias a. E. A. Long, *Phys. Rev.* **79**, 885 (1950).
56. B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949).
57. A. Pavlovic a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **93**, 672 (1954).
58. E. Wood, *Acta Cryst.* **4**, 353 (1951).
59. G. Shirane, H. Danner, A. Pavlovic a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **93**, 672 (1954).
60. G. Shirane, R. Newnham a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **96**, 581 (1954).
61. S. Triebwasser a. J. Halpern, *Phys. Rev.* **98**, 1562 (1955).
62. S. Triebwasser, *Phys. Rev.* **101**, 993 (1956).
63. R. M. Cotts a. W. D. Knight, *Phys. Rev.* **96**, 5, 1285 (1954).
64. L. E. Cross a. B. J. Nicholson, *Phil. Mag.* **46**, 376, 453 (1955).
65. P. Voudsen, *Acta Cryst.* **4**, 545 (1951).
66. В. Л. Гинзбург, *УФН* **33**, 490 (1949).
67. Г. А. Смоленский и В. Х. Козловский, *ЖТФ* **23**, 445 (1953).
68. В. Х. Козловский, *ЖТФ* **26**, 963 (1956).
69. Г. А. Смоленский и Н. В. Кожевникова, *ДАН* **76**, 519 (1951).
70. Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов, *Изв. АН СССР, серия физич.* **20**, 178 (1956).

71. E. T. Jaynes a. E. P. Wigner, *Phys. Rev.* **79**, 213 (1950).
 72. E. T. Jaynes, *Ferroelectricity*, Princeton University Press., 1953.
 73. Г. А. Смоленский, Диссертация, ФИАН, 1954; Изв. АН СССР, серия физич. **20**, 163 (1956).
 74. Ю. Н. Веневцев и Г. С. Жданов, Тезисы докладов совещания по сегнето-электричеству, 1956; Изв. АН СССР, серия физич., в печати.
 75. Н. Н. Крайник, Изв. АН СССР, серия физич., в печати.
 76. Sauer, *Phys. Rev.* **57**, 142 (1940).
 77. Y. Takagi, *Phys. Rev.* **85**, 315 (1952).
 78. A. F. Devonshire, *Phil. Mag.* **40**, 1040 (1949).
 79. Л. Н. Сыркин, *Кристаллография*, **1**, 3, 274 (1956).
 80. B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **75**, 1771 (1949); *Science* **113**, 591 (1951); *Helv. Phys. Acta* **23**, 167 (1950).
 81. М. Д. Блохин, *ДАН* **95**, 965 (1954); **95**, 1165 (1954).
 82. Н. Д. Соколов, *УФН* **57**, 205 (1955).
 83. A. R. Ubbelohde a. K. J. Gallagher, *Acta Cryst.* **8**, 2, 71 (1955).
 84. W. P. Mason a. B. T. Matthias, *Phys. Rev.* **88**, 477 (1952).
 85. C. C. Sheptenson a. A. C. Zettlemoyer, *J. Am. Chem. Soc.* **66**, 1405 (1944).
 86. B. C. Frazer a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **91**, 212 (1953).
 87. P. Baertschi, *Helv. Phys. Acta* **18**, 267 (1945).
 88. G. Bush, W. Känzig u. W. M. Meier, *Helv. Phys. Acta* **26**, 385 (1953).
 89. H. Gränicher, W. M. Meier u. W. Petter, *Helv. Phys. Acta* **27**, 216 (1954).
 90. W. J. Merz, *Phys. Rev.* **82**, 4, 562 (1951).
 91. B. T. Matthias a. J. K. Hulm, *Phys. Rev.* **82**, 1, 108 (1951).
 92. A. N. Holden, B. T. Matthias, W. J. Merz, J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **98**, 546 (1955).
 93. J. P. Remeika a. W. J. Merz, *Phys. Rev.* **102**, 1, 295 (1956).
 94. J. Granier, *Les Dielectriques* (Dunod., Paris, 1948).
 95. R. Pepinsky, F. Jona a. G. Shirane, *Phys. Rev.* **102**, 1181 (1956).
 96. B. T. Matthias a. J. P. Remeika, *Phys. Rev.* **103**, 262 (1956).
 97. R. Guillien, *Compt. Rend.* **208**, 980 (1939).
 98. Б. Ф. Ормонт, Структура неорганических веществ, Гостехиздат, 1950.
 99. F. Jona a. R. Pepinsky, *Phys. Rev.* **103**, 1127 (1956).
-