

образований, остаются в нек-ром числе и в полярной фазе (как долгоживущие неравновесные образования) и их смещения под действием поля обеспечивают высокую  $\epsilon$ . После выдержки в полярной фазе число доменных стенок уменьшается (в идеальном случае оно должно было бы стать равным 0), и при нагревании в полярной фазе новые стенки не появляются вплоть до темп-р, когда становится выгодным их рождение.

В несоизмерной фазе при повышении темп-ры расстояние между доменными стенками уменьшается и в конце концов становится сравнимым с шириной стенки. Распределение поляризации в пространстве становится синусоидальным, а при дальнейшем увеличении  $T$  амплитуда синусоиды уменьшается и обращается в 0 в точке фазового перехода из несоизмерной в неполярную фазу.

**Микроскопическая теория.** Изменение структуры неполярной фазы, переводящее её в полярную фазу, может быть описано как смещение ионов, сопровождающееся деформацией их электронных оболочек, или упорядочение нек-рых ионных групп, занимающих в неполярной фазе нек. эквивалентных положений. В первом случае принято говорить о фазовых переходах (системах) типа смещения, во втором — типа порядка — беспорядка. Чёткой границы между этими двумя типами систем не существует, поскольку в любом случае речь идёт об усреднённой по времени структуре. Фактически системы типа порядка — беспорядка можно выделить тем, что в них имеются ионы, для к-рых среднеквадратичное отклонение от ср. положения аномально велико.

Свойства двух предельных типов систем отличаются количественно; различны и механизмы сегнетоэлектрич. фазовых переходов в них. Для кристаллов типа смещения характерно наличие в спектре колебаний кристаллич. решётки «мягкой моды» — предельного оптич. колебания, частота к-рого  $\omega_0$  сильно уменьшается при приближении к точке перехода неполярная — полярная фаза.

**Системы типа смещения.** В системах типа смещения изменение параметра порядка  $\eta$  (компоненты  $\mathcal{P}$ ) может быть приближённо описано ур-нием:

$$\ddot{\eta} + L\dot{\eta} = -\partial\Phi/\partial\eta, \quad (6)$$

где  $\ddot{\eta}$  — эфф. масса осциллятора (колеблющейся подрешётки),  $L$  — кинетич. коэффициент. Учитывая ур-ние (1), получаем:

$$\ddot{\eta} + g\dot{\eta} + \omega_0^2 \eta = 0, \quad (7)$$

где  $g = L/\ddot{m}$  — эфф. коэффициент трения,  $\omega_0$  — собств. частота осциллятора, равная

$$\omega_0^2 = \alpha(T - T_K)/\ddot{m} \quad \text{при } T > T_K; \quad (8)$$

$$\omega_0^2 = -2\alpha(T - T_K)/\ddot{m} \quad \text{при } T < T_K. \quad (9)$$

Наличие мягкой моды в спектре колебаний решётки С. типа смещения, для к-рого справедливо ур-ние (6), следует из теории Ландау: собств. частота осциллятора  $\omega_0$ , соответствующая параметру порядка  $\eta$ , обращается в 0 в точке фазового перехода. Зависимости типа (8), (9) наблюдались в колебат. спектрах многих С. для оптич. мод. Однако в большинстве случаев наблюдается более сложная картина эволюции колебат. спектра вблизи  $T_K$ , т. к. ур-ние (6) является приближённым.

Причины неустойчивости кристаллич. решётки относительно смещений ионов, приводящей к спонтанной электрич. поляризации, сложны, т. к. связаны с учётом всех сил, действующих между ионами. Для ионных кристаллов особую роль играют кулоновские силы; в частности, диполь-дипольные взаимодействия ионов могут давать отрицательный, стабилизирующий вклад в суммарную потенциальную энергию кристаллич. ре-

шётки. Поле, действующее на ион, смещённый из положения равновесия так, что образуется точечный диполь, можно представить в виде:

$$E = E_{\text{макро}} + E_{\text{микро}}, \quad (10)$$

где  $E_{\text{макро}}$  — макроскопич. деполаризующее поле, обусловленное связанными зарядами на поверхности кристалла (его можно устранить, покрыв кристалл проводящей плёнкой),  $E_{\text{микро}}$  — часть поля, не зависящая от формы кристалла. Как показал Лоренц,  $E_{\text{микро}} = \beta\mathcal{P}$ , где  $\beta$  — коэф., зависящий от структуры кристалла и от точки внутри элементарной ячейки, в к-рой определяется  $E$ . В центре ячейки простого кубич. кристалла  $\beta = 4\pi/3$ . Т. о., энергия электростатич. взаимодействия, приходящаяся на один диполь, равна:

$$U_{\text{эл.ст}} = -\frac{1}{2} E_{\text{микро}} \mathcal{P} = -\frac{1}{2} \beta \mathcal{P}^2. \quad (11)$$

Если в отсутствие кулоновского диполь-дипольного взаимодействия устойчива симметричная конфигурация атомов, то потенциальная энергия, приходящаяся на элементарную ячейку, обусловлена др. короткодействующими силами:

$$U_{\text{кор}} \approx \frac{1}{2} a \eta^2, \quad a > 0, \quad (12)$$

где  $\eta$  — относит. смещение атомов разного типа из симметричных положений,  $a$  — коэф., описывающий короткодействующие силы некулоновского происхождения.

При наличии кулоновской составляющей к (12) необходимо добавить (11) и с учётом того, что  $\mathcal{P} = e\eta/v_{\text{яч}}$ , полный потенциал равен

$$U_{\text{полн}} \approx \frac{1}{2} \left( a - \beta e^2 / v_{\text{яч}}^2 \right) \eta^2. \quad (13)$$

Из ф-лы (13) видно, что диполь-дипольное взаимодействие даёт дестабилизирующий вклад и, если  $a < \beta e^2 / v_{\text{яч}}^2$ , то центр. положение подрешётки рассматриваемых ионов энергетически невыгодно, так что при  $T = 0$  К кристалл находится в менее симметричной конфигурации с  $\eta \neq 0$ .

**Системы типа порядок — беспорядок.** Для систем типа порядок — беспорядок характерно существование для определённых ионных подрешёток или молекулярных комплексов потенциального рельефа с двумя минимумами (рис. 5). Для обычных кристаллов со сла-

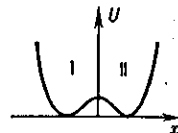


Рис. 5. Потенциальный рельеф, в котором происходит движение ионов разупорядоченной подрешётки в системах типа порядок — беспорядок.

бым ангармонизмом колебаний кристаллической решётки такая ситуация невозможна вплоть до темп-ры плавления. Выше точки фазового перехода каждый атом неупорядоченной подрешётки находится с равной вероятностью  $W_I = W_{II}$  в одном из двух положений равновесия; при  $T = 0$  К все атомы находятся в одинаковых «правых» или «левых» минимумах. Темп-ре сегнетоэлектрич. фазового перехода отвечает ситуация, когда благодаря взаимодействию между упорядочивающимися частями  $W_I \neq W_{II}$ .

Система может быть приближённо описана гамильтонианом (см. *Изинга модель*):

$$\mathcal{H} = -\frac{1}{2} \sum_{R, R'} J_{RR'} \sigma_R \sigma_{R'}, \quad (14)$$

где  $\sigma_R, \sigma_{R'}$  — величины, принимающие значения  $+1$  (положение I) или  $-1$  (положение II), набор к-рых даёт полную картину положений атомов в неупорядоченной подрешётке,  $J_{RR'}$  — постоянная, описывающая взаимодействие частиц, находящихся в положениях,