

В отличие от феноменологич. теории, микроскопич. теория конкретизирует механизм фазового перехода и рассматривает взаимодействие частиц, составляющих кристаллич. решётку, с учётом её трансляц. симметрии. Как и в случае сегнетоэлектриков, различают С. типа смещения и типа порядок — беспорядок.

С. — многочисл. класс кристаллов, претерпевающих структурные фазовые переходы. Кристаллохим. классификация С. группирует их по типу пространственной укладки «эластоактивных» высокосимметричных (октаэдрических или тетраэдрических) анионных или катионных комплексов, повороты или деформация к-рых могут привести к понижению симметрии кристалла. Структурная классификация С. обычно указывает структурный тип «родоначальника» семейства изоморфных кристаллов (интернациональное назв. минерала). Семейства С. образуют пальмиериты $[Pb_3(PO_4)_2]$, фергюсониты $(BiVO_4)$, тейлориты (K_2CO_3) , тридимиты $(CsLiSO_4)$, лангбейниты $(K_2Cd_2SO_4)$, двойные тригональные молибдаты и вольфраматы $[KFe(MoO_4)_2]$, редкоземельные пентафосфаты (LaP_5O_{14}) , фресониты $(Ba_2TiGe_2O_8)$, дителлуриды $(SrTe_2O_8)$, семейства $K_2Zn(MoO_4)_3$, С. с водородными связями H_3BO_3 , $KH_3(SeO_3)_2$, перовскиты $(KMnF_3)$ и альпасолиты $(Cs_2NaNdCl_6)$, каломель (Hg_2Cl_2) .

Свойства С., и особенно С.-сегнетоэлектриков, обуславливают их применение. Напр., на основе редкоземельных молибдатов, в частности молибдата гадолиния, разработаны акустоэлектронные устройства, в к-рых используется взаимодействие распространяющейся акустич. волны с одиночной доменной стенкой или с регулярной полидоменной структурой. Они управляют электрич. полем или механич. напряжением. С. обладают высокой акустооптич. эффективностью (см. *Акустооптика*). Сегнетоэластич. фазовые переходы испытывают многие кристаллы — высокотемпературные сверхпроводники, а также ионные суперпроводники.

Лит.: Aizu K., Possible species of ferroelastic crystals and of simultaneously ferroelectric and ferroelastic crystals, *J. Phys. Soc. Japan*, 1969, v. 27, p. 387; Жаповец В., Двоřак В., Петzelt J., Symmetry classification and properties of equi-transition structural phase transitions, *Czech. J. Phys.*, 1975, v. B25, p. 1362; Фазовые переходы в кристаллах галогенидных соединений АВХ₃. Кристаллохимия, структурные и магнитные превращения, Новосиб., 1981; Изюмов Ю. А., Сыромятников В. Н., Фазовые переходы и симметрия кристаллов, М., 1984; Материалы I—IV Всесоюзных семинаров по физике сегнетоэлектриков, «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1979, т. 43, № 8, с. 1553; 1983, т. 47, № 3, с. 417; 1986, т. 50, № 2, с. 310; 1989, т. 53, № 7, с. 1233.

Н. Р. Иванов.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ — кристаллич. диэлектрики

(полупроводники), обладающие в определённом диапазоне темп-р спонтанной поляризацией, к-рая существует или изменяется под влиянием внеш. воздействий. Структуру С. можно представить как результат фазового перехода кристалла с искажением структуры (понижением симметрии) из неполярной структуры (параэлектрич. фазы) в полярную (сегнетоэлектрич. фазу). В большинстве случаев это искажение структуры такое же, как и при воздействии электрич. поля на кристалл в неполярной (параэлектрич.) фазе. Такие С. наз. собственными, а искажение неполярной структуры связано с появлением спонтанной электрич. поляризации. В ряде С. поляризация возникает как вторичный эффект, сопровождающий перестройку структуры, к-рая не связана непосредственно с поляризацией и не может быть вызвана электрич. полем. Такие С. наз. несобственными.

Как правило, наблюдается фазовый переход непосредственно между сегнето- и параэлектрической (более симметричной) фазами. Однако есть кристаллы, в к-рых между этими фазами осуществляется промежуточная фаза с особыми свойствами — т. н. несообразная фаза (см. ниже).

Особенностью всех С. является относит. близость структур пара- и сегнетоэлектрич. фаз. Изменения ср. положений ионов при возникновении спонтанной по-

ляризации обычно гораздо меньше, чем межионные расстояния. Поэтому спонтанная поляризация С. легко изменяется под влиянием внеш. воздействий — электрич. полей, упругих напряжений, изменений темп-ры и др. С этим связаны весьма высокие (по сравнению с обычными диэлектриками) значения диэлектрич. проницаемости, пьезоэлектрических (см. *Пьезоэлектрики*) и пирозоэлектрических (см. *Пирозоэлектрики*) постоянных.

Сегнетоэлектрич. свойства были впервые обнаружены у кристаллов сегнетовой соли $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ (1921), а затем у дигидрофосфата калия KH_2PO_4 (1935). Интенсивные исследования С. начались в 1945, когда были обнаружены сегнетоэлектрич. свойства керамики $BaTiO_3$ — родоначальника обширного семейства С. кислородно-октаэдрич. типа. В 60-х гг. начались исследования несобств. С., в сер. 70-х гг. — С. с несообразной фазой. К 1990 известно неск. сотен С.; характеристики нек-рых из них приведены в табл.

Характеристики некоторых сегнетоэлектриков (С — собственный, Н — несобственный, НС — с несообразной фазой)

Вещество	Формула	Тип	$T_K, ^\circ C$	Спонтанная поляризация на смещение ($T < T_K$) мКл/см ²	Группа симметрии в неполярной фазе	Группа симметрии в полярной фазе
Титанат бария	$BaTiO_3$	С	133	25	$m\bar{3}m$	$4mm$
Сегнетовая соль	$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	С	-18,24	0,25	222	2
Триглицинсульфат	$(CH_2NH_2CO \cdot OH)_3 \cdot H_2SO_4$	С	49	2,8	$2/m$	2
Дигидрофосфат калия	KH_2PO_4	С	-150	5,1	$\bar{4}2m$	$mm2$
Молибдат гадолиния	$Gd_2(MoO_4)_3$	Н	159	0,18	$\bar{4}2m$	$mm2$
Фторбериллат аммония	$(NH_4)_2BeF_6$	НС	-98	0,15	mmm	$mm2$

Феноменологическая теория. Фазовые переходы в

С. — переходы 2-го рода или 1-го рода, близкие ко второму. Для описания свойств С. в области фазовых переходов обычно используется теория Ландау, конкретизированная В. Л. Гинзбургом применительно к С. Теория исходит из факта существования фазового перехода при понижении темп-ры до $T = T_K$; характерной особенностью перехода является исчезновение нек-рых элементов симметрии, связанное со смещением из симметричных положений определённых типов атомов в кристаллич. решётке. Совокупность этих смещений связана с параметром порядка η , к-рый равен 0 при $T > T_K$. В собств. С. параметром порядка являются одна (одноосный С.) либо 2, 3 (многоосный С.) компоненты вектора поляризации P . В одноосном собств. С. $P = a\eta$, где a — пост. коэффициент. В несобств. С. η является многокомпонентной величиной, связанной со смещениями атомов при переходе в несимметричную фазу.

В феноменологич. теории термодинамич. потенциал Φ кристалла рассматривается как ф-ция компонент параметра порядка. Для собственного одноосного С., свободного от механич. напряжений, в электрич. поле E имеем:

$$\Phi = \Phi_0(T) + \frac{1}{2} \alpha (T - T_K) \mathcal{P}_2^2 + \frac{1}{4} \beta \mathcal{P}_2^4 - E_z \mathcal{P}_z. \quad (1)$$

Здесь E_z, \mathcal{P}_z — компоненты векторов поляризации \mathcal{P} и электрич. поля E вдоль полярной оси кристалла z . Для несобственного одноосного С. (один из случаев):