

УДК 537.226.4

© 1991

## ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ И ОСОБЕННОСТИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ( $T < 15$ К) ПОВЕДЕНИЯ ПИРОКОЭФФИЦИЕНТА И СПОНТАННОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ТГС, $\text{LiTaO}_3$ и $\text{LiNbO}_3$

В. Н. Новиков, В. К. Новик, А. Б. Есенгалеев

Установлено общее для линейных пироэлектриков и сегнетоэлектриков явление — образование дополнительной компоненты  $P_{cн}$  спонтанной поляризации вследствие упорядоченной локализации примесных ионов (заряженных точечных дефектов) в поле исходной полярной матрицы. Дополнительная компонента в общем случае неколлинеарна вектору спонтанной поляризации матрицы  $P_{cм}$  и соотносится с ней по модулю как  $|P_{cн}|/|P_{cм}| \lesssim 10^{-1}$ .  $P_{cн}$ , несмотря на малость  $P_{cп}$ , ее температурное изменение при  $T < 7$  К дает основной вклад в значение пироэлектрического коэффициента. По итогам исследований монокристаллов ТГС,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  с различным содержанием точечных дефектов доказано присутствие следующего чередования механизмов, ответственных за температурное изменение спонтанной поляризации при понижении температуры из парафазы: для чистых кристаллов — механизм фазового перехода (упорядочение, смещение) → ангармонизм нескольких оптических мод; для кристаллов с примесями — механизм фазового перехода (упорядочение, смещение) → ангармонизм нескольких оптических мод → взаимодействие дефектов с электрическим полем спонтанной поляризации матрицы.

Изучение полярных свойств сегнетоэлектриков в области  $T \geq 1.5$  К в настоящее время только получает свое развитие.

Ранее проведенные исследования пироэлектрических свойств группы линейных пироэлектриков и сегнетоэлектриков в интервале от  $T \geq 4.5$  К позволили установить [1] фундаментальные причины отличия свойств этих двух классов полярных диэлектриков и указать физические механизмы температурного изменения спонтанной поляризации  $P_c(T)$ , характерные для этих классов. Вместе с тем уже при проведении этих ранних исследований стало ясно, что действие выявленных механизмов затухает вблизи  $T \simeq 4$  К, а при  $T < 4$  К эффективными оказываются другие механизмы, природа которых и стала объектом настоящего сообщения.

Величина пироэлектрического коэффициента  $\gamma^\circ$  для классических объектов ТГС,  $\text{LiTaO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$  и др. при  $T < 4$  К приблизительно на 5 порядков ниже, чем при комнатной температуре. Получение объективных экспериментальных закономерностей при работе со столь малыми сигналами требует, во-первых, специальных решений конструкции измерительного блока (описание см. в [2]) и, во-вторых, что особенно важно, предварительной оценки уровня совершенства (степени дефектности) образцов.

Нами изучались чистые и примесные монокристаллы ТГС,  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ . Выбор именно этих соединений был обусловлен следующими причинами.

Среди многочисленных сегнетоэлектрических монокристаллов, выращиваемых из водных растворов, в настоящее время лишь монокристаллы ТГС (триглицинсульфат) выращиваются практически идеальными (значение диэлектрической проницаемости при фазовом переходе  $\epsilon \epsilon_0^{-1} \simeq$

$\approx 3 \cdot 10^5$ , коэрцитивное поле петли диэлектрического гистерезиса при комнатной температуре  $\leq 10 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ . С другой стороны, освоен рост этих монокристаллов с самыми разнообразными примесями.

Применительно к сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрического типа достаточно совершенными (с относительно малым числом дефектов) являются лишь образцы соединений  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ . Эти же соединения выращиваются с различными добавками.

Ниже приведены экспериментальные результаты и итоги сравнительного анализа зависимостей  $\gamma^\sigma(T)$  и  $P_c(T)$  для чистых и примесных монокристаллов.

## 1. Экспериментальные результаты

Объектами исследования являлись образцы диаметром 6—12, толщиной 1.5—2.5 мм с напыленными серебряными электродами толщиной 1000 Å. В держателе образцов на них не накладывалось никаких механических связей, препятствующих свободному термическому расширению во всех направлениях. Образцы чистого ТГС и ТГС+ $\text{Cr}^{3+}$  поляризовались внешним полем  $\approx 100 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$  при охлаждении из парафазы до азотных температур. Остальные типы образцов ТГС с примесями были выращены монокристаллическими. Чистые и примесные образцы  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  были поляризованы по промышленной технологии с последующим старением, так что никаких токов термодеполяризации в интервале 1.5—80 К на этих образцах не наблюдалось.

На рис. 1, 2 представлены в интервале 1.5—15 К фрагменты зависимостей  $\gamma^\sigma(T)$  чистых и примесных монокристаллов ТГС,  $\text{LiNbO}_3$  и  $\text{LiTaO}_3$ , измеренных в диапазоне 1.5—80 К.

Для совершенных монокристаллов ТГС, выращенных из дважды перекристаллизованного сырья методом отбора конденсата при 60 °С, характерна (рис. 1, а, кривая 1) монотонно возрастающая зависимость  $\gamma^\sigma(T)$ , описываемая соотношением

$$\gamma^\sigma(T) = -14.3 \cdot 10^{-13} E (14.5 \text{ К}) - 47.3 \cdot 10^{-11} E (68 \text{ К}) - \\ - 10.7 \cdot 10^{-10} E (222 \text{ К}) \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

где  $\gamma^\sigma$  — пироккоэффициент при постоянном механическом напряжении,  $E$  — функция Эйнштейна [1]. Присутствие незначительного числа неконтролируемых дефектов, характерных для так называемых технически чистых кристаллов ТГС, деформирует исходную зависимость  $\gamma^\sigma(T)$  (рис. 1, а, кривая 2). Искусственное увеличение числа дефектов посредством введения примесей усиливает эту деформацию (рис. 1, а, кривые 3—7) вплоть до образования пика пироккоэффициента обратного знака при  $T \approx 2 \text{ К}$  со значением  $\gamma^\sigma$ , превышающим пироккоэффициент совершенного монокристалла при этой температуре на два порядка (ср. кривые 1 и 7 на рис. 1, а). Вместе с тем по мере повышения температуры зависимости  $\gamma^\sigma(T)$  кристаллов с дефектами сближаются с кривой 1 и выше 15 К практически сливаются с ней.

Легирование матрицы ТГС ионами  $\text{Cr}^{3+}$  обуславливает максимальную из наблюдаемых аномалий  $\gamma^\sigma(T)$  (кривая 7, рис. 1, а) и для выяснения возможного изменения симметрии кристалла с дефектами нами была измерена зависимость  $\gamma^\sigma(T)$  на срезе [101], параллельной полярной оси матрицы ТГС (кривая 1, рис. 1, б), и построена соответствующая зависимость (кривая 2, рис. 1, б) компоненты спонтанной поляризации.

На рис. 1, в показаны низкотемпературные участки температурной зависимости компоненты спонтанной поляризации в направлении [010], построенные по данным рис. 1, а.

Низкотемпературные фрагменты зависимостей  $\gamma^\sigma(T)$  и  $P_c(T)$  чистых и примесных монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  представлены на рис. 2.

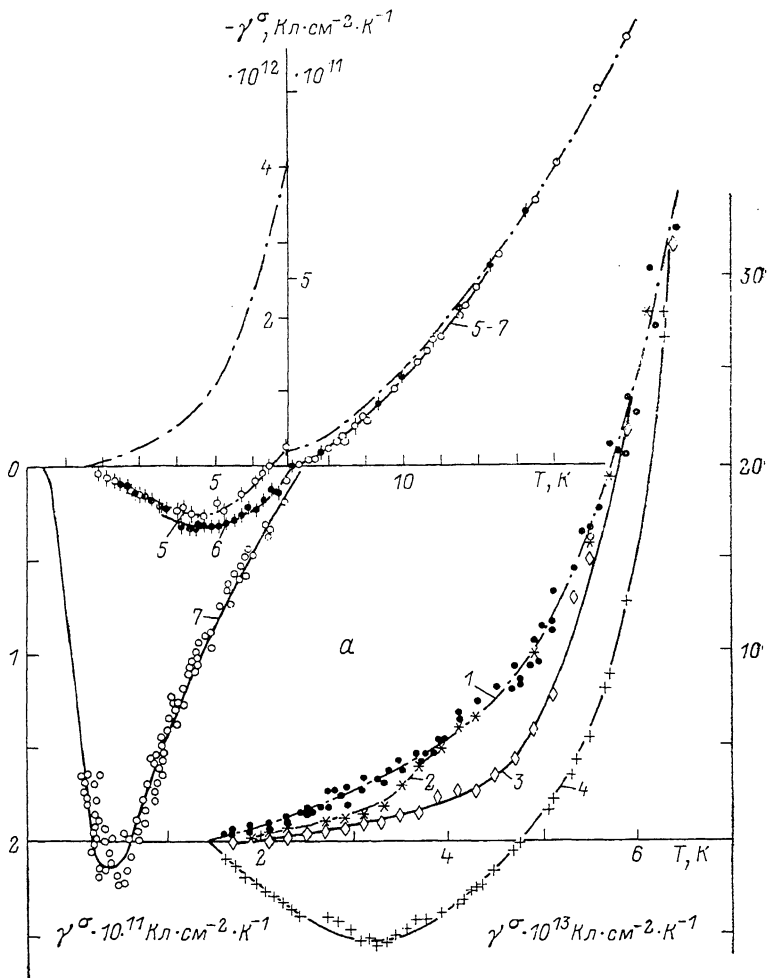


Рис. 1. Температурные зависимости пирокоэффициента и спонтанной поляризации чистых и примесных монокристаллов ТГС.

*a* — зависимости  $\gamma^\sigma(T)$  полярных срезов монокристаллов. 1 — совершенный монокристалл, 2 — технически чистый монокристалл, 3 — ТГС+L,  $\alpha$ -аланин ( $\approx 0.02$  вес.%), 4 — ТГС+L,  $\alpha$ -аланин ( $\approx 0.08$  вес.%) +  $\text{Cr}^{3+}$  ( $\approx 0.08$  вес.%), 5 — ТГС+L,  $\alpha$ -аланин ( $\approx 0.06$  вес.%) +  $\text{Cu}^{2+}$  (0.04 вес.%), 6 — ТГС+L,  $\alpha$ -аланин ( $\approx 0.06$  вес.%) +  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\approx 0.04$  вес.%), 7 — ТГС+ $\text{Cr}^{3+}$  ( $\approx 0.03$  вес.%). Штрихпунктирная кривая — теоретическая аппроксимация суммой эйнштейновских функций; б — монокристалл ТГС+ $\text{Cr}^{3+}$  ( $\approx 0.03$  вес.%), неполярный срез [101]. 1 — температурная зависимость пироэлектрического коэффициента неполярного среза, принятая как зависимость  $\gamma^\sigma(T)$  в целом примесной компоненты пирокоэффициента, поскольку  $K_{\pm 1}^{-1} \sim 1$ ; 2 — зависимость  $P_{\text{сп}}(T)$ , полученная интегрированием  $\gamma^\sigma(T)$ . Штрихпунктирная линия — расчетная кривая, определенная по теории [10]; в — низкотемпературные участки общей температурной зависимости спонтанной поляризации. Нумерация кривых соответствует обозначениям рис. 1, а. Кривые построены относительно значения спонтанной поляризации при  $T=0$  К.

Для чистых образцов поведение  $\gamma^\sigma(T)$  в интервале 1.5—80 К описывается соответственно для  $\text{LiNbO}_3$

$$\gamma^\sigma(T) = -2.41 \cdot 10^{-10} E (118 \text{ K}) - 3.39 \cdot 10^{-9} E (231 \text{ K}) \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1},$$

для  $\text{LiTaO}_3$

$$\gamma^\sigma(T) = -1.84 \cdot 10^{-9} E (123 \text{ K}) - 4.25 \cdot 10^{-9} E (287 \text{ K}) \text{ Кл} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{К}^{-1}.$$

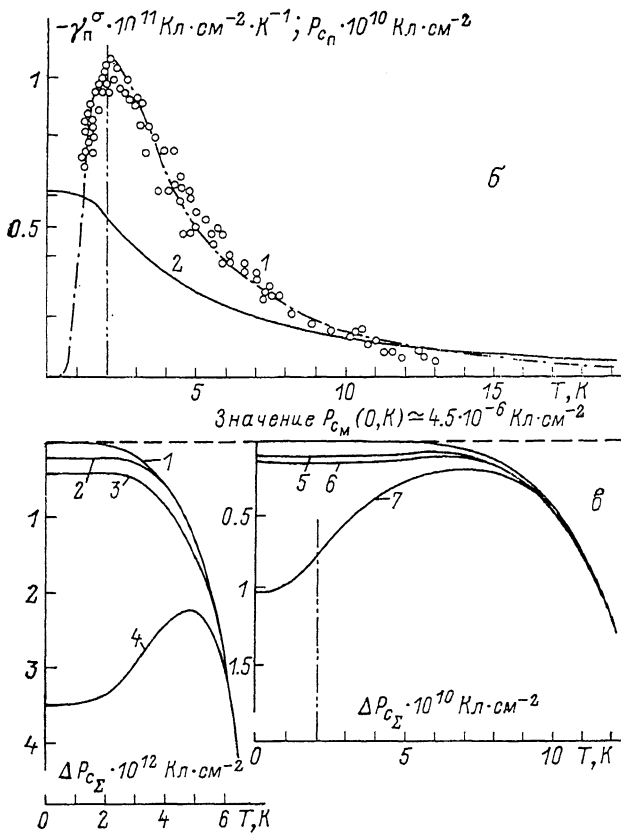


Рис. 1. (продолжение).

## 2. Обсуждение результатов

Полученные экспериментальные данные позволяют установить низкотемпературные механизмы температурного изменения спонтанной поляризации в совершенных (идеальных) и реальных (с точечными дефектами) собственных сегнетоэлектриках.

В совершенных монокристаллах при  $T \geq 1.5$  К температурная зависимость пьезокоэффициента описывается суммой Эйнштейновских функций, что свидетельствует [1] об участии лишь поперечных оптических мод (причем их небольшого числа) в формировании зависимости  $P_c(T)$ . Обращает на себя внимание близость нижайших полярных мод в  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , соответственно  $85.2$  и  $82$   $\text{см}^{-1}$ . Значение  $\nu = 85.2$   $\text{см}^{-1}$  для  $\text{LiTaO}_3$ , установленное нами, практически совпадает с модой  $\nu = 81$   $\text{см}^{-1}$ , вычисленной из пьезоэлектрических измерений ранее [3].

Отметим, что для более сложной структуры ТГС характерно влияние на  $P_c(T)$  моды с очень малым волновым числом  $\nu = 10$   $\text{см}^{-1}$ .

Успешная аппроксимация зависимостей  $\gamma^\sigma(T)$  изученных сегнетоэлектриков эйнштейновскими функциями, начиная с самых низких температур, уже сама по себе исключает возможность вклада акустических колебаний в температурное изменение спонтанной поляризации для этого типа полярных диэлектриков. Тем не менее, поскольку такая возможность была показана теорией [1, 4], приведем зависимости  $P_{r,E} = f(\gamma^\sigma)$  (рис. 3) для совершенных монокристаллов ТГС (а) и группы линейных пьезоэлектриков (б).

Для построения кривой (рис. 3, а) использованы данные рис. 1, а (кривая 1) и наши результаты [5] прецизионного измерения удельной теплоемкости совершенных монокристаллов ТГС в интервале 2—30 К.

В низкочастотной области 2—12 К  $C_{P,E}(T)$  прекрасно описывается классической зависимостью с температурой Дебая  $\Theta_D=372$  К. Естественно ожидать, что присутствие вклада акустических колебаний в зависимость  $\gamma^\sigma(T)$  должно было бы дать линейный участок в зависимости  $C_{P,E}=f(\gamma^\sigma)$ , чего на рис. 3, а не наблюдается даже для самых низких температур. Для линейных же пьезоэлектриков пропорциональное соотношение между  $C_{P,E}$  и  $\gamma^\sigma$  зримо выполняется в весьма широком температурном диапазоне.

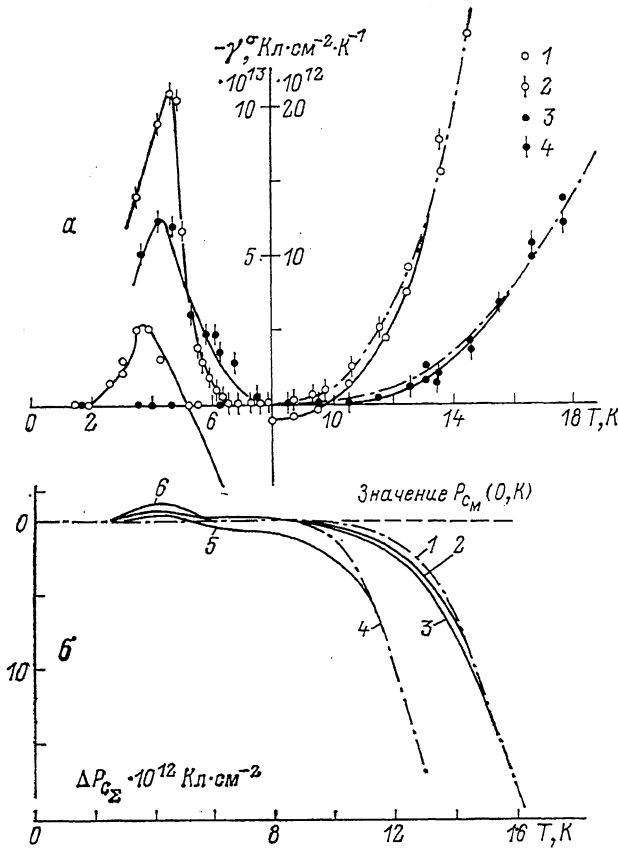


Рис. 2. Температурные зависимости пьезокоэффициента и спонтанной поляризации чистых и примесных монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$  (полярные срезы).

а: экспериментальные точки 1, 2 получены соответственно на технически чистых и примесных ( $R_h \approx 0.3$  вес.%) монокристаллах  $\text{LiTaO}_3$ ; экспериментальные точки 3, 4 получены соответственно на технически чистых и примесных ( $\text{MoO}_3 \approx 5$  вес.%) монокристаллах  $\text{LiNbO}_3$ . Штрихпунктирные кривые — теоретическая аппроксимация суммой эйнштейновских функций; б: низкотемпературные участки общей температурной зависимости спонтанной поляризации  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ . Кривые построены относительно значения спонтанной поляризации матрицы при  $T=0$  К.  $P_{c1}(0 \text{ К}) \approx 5.1 \cdot 10^{-8}$  для  $\text{LiTaO}_3$  и  $\approx 7.2 \cdot 10^{-8}$  К·см $^{-2}$  для  $\text{LiNbO}_3$ . Монокристалл  $\text{LiNbO}_3$ : 1 — расчетная аппроксимация по теоретической аппроксимации  $\gamma^\sigma(T)$ , 2 — технически чистый образец, 3 —  $\text{LiNbO}_3 + \text{MoO}_3$ . Монокристалл  $\text{LiTaO}_3$ : 4 — расчетная аппроксимация по теоретической аппроксимации  $\gamma^\sigma(T)$ , 5 — технически чистый образец, 6 —  $\text{LiTaO}_3 + R_h$  (при  $T > 6.5$  К зависимость совпадает с расчетной аппроксимацией).

Отсюда можно заключить, что для сегнетоэлектриков вклад акустических колебаний в зависимость  $P_c(T)$  если и существует, то крайне малый и косвенный, например обусловленный взаимодействием оптических и акустических ветвей. При этом отсутствие необходимого вклада акустических колебаний в  $\gamma^\sigma(T)$  через вторичный пьезоэффект и линейное расширение можно объяснить значительным уменьшением доли вторичного пьезокоэффициента в суммарной  $\gamma^\sigma$  при  $T \rightarrow 0$ , незначительного для собственных сегнетоэлектриков и при комнатной температуре [6].

Смена знака пьезоэлектрического коэффициента в области  $T < 15$  К является достаточно общим явлением, наблюдавшимся на образцах как линейных пьезоэлектриков, так и сегнетоэлектриков [1, 7-9]. В работах [7-9] попытки объяснить и описать это явление предпринимаются

с позиций привлечения тех или иных особенностей динамики решетки конкретных полярных монокристаллов. По нашему мнению, это общее явление, характерное для монокристаллов различного химического состава, симметрии и отличной природы спонтанной поляризации, имеет и общую причину — взаимодействие (его конкретный вид еще предстоит уточнить) точечных дефектов с полем спонтанной поляризации исходной матрицы, возникающее при понижении температуры.

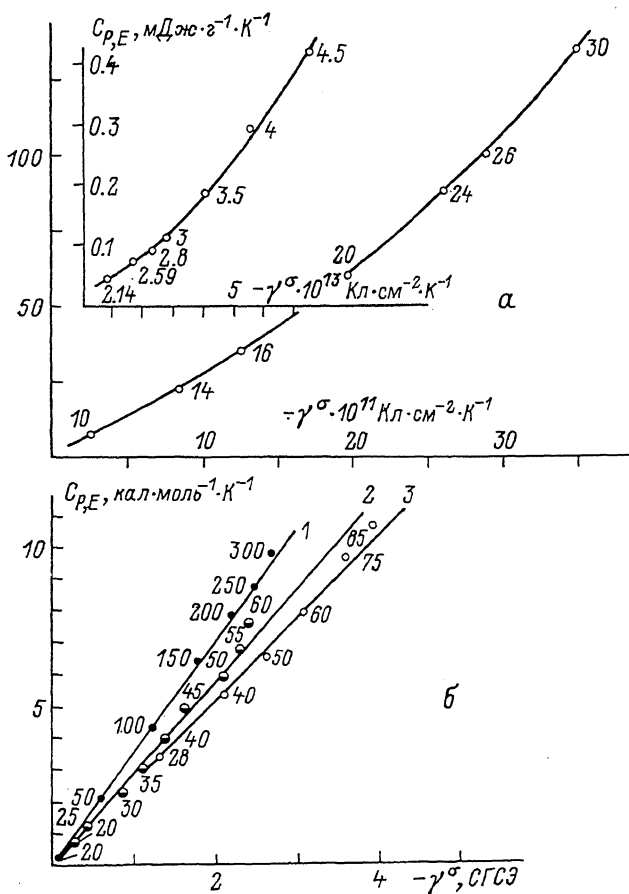


Рис. 3. Зависимости  $C_{P,E} = f(\gamma^2)$  монокристаллов ТПС (а) и группы линейных пьезоэлектриков (б).

1 — ZnO, 2 —  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , 3 — резорцин. Среднее значение  $\partial\gamma^2/\partial C_{P,E} = 0.35 \pm 0.05$  CGCZ (резорцин — 0.384,  $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  — 0.356, ZnO — 0.315, CdS — 0.310, BeO — 0.305). Цифрами у экспериментальных точек указана абсолютная температура.

Если пространственное расположение заряженного дефекта (примесного иона) соответствует многоявному потенциалу с высотой барьеров  $\approx 1$  мэВ и разностью в глубине ям  $\sim 10^{-2}$  мэВ, то всегда найдется достаточно низкая температура, при которой дефект, ранее статистически однородно размещавшийся во всех ямах, локализуется в самой глубокой яме и изменяет состояние спонтанной поляризации. Отметим (рис. 1, в), что это максимальное в наших наблюдениях изменение составляет всего  $\approx 10^{-4}$   $P_c$  ( $T=1$  К).

Такая модель «заторможенной диффузии дипольных элементов структуры» была развита в [10] до аналитических выражений для температурной зависимости компоненты суммарного пьезокоэффициента, соответствующей такому механизму температурного изменения спонтанной поляризации:

$$\gamma^\sigma = \frac{N_p (\cos \xi_1 - \cos \xi_2) \left[ \ln \left( \frac{1-w}{w} \right) \right]^2}{b \ln \left( \frac{1-w}{w} \right) + \frac{bw-a}{w(1-w)}}, \quad T = \frac{bw-a}{\ln \left( \frac{1-w}{w} \right)},$$

где

$$a = \frac{1}{k} \left[ \frac{8\pi}{3} \dot{p} (\cos \xi_2 - \cos \xi_1) (N_p \cos \xi_2 \pm P_k) + S \right],$$

$$b = \frac{8\pi}{3} N_p^2 (\cos \xi_1 - \cos \xi_2)^2,$$

$N$  — концентрация одинаковых изолированных друг от друга полостей структуры, содержащих по одной молекуле;  $\mathbf{p}$  — дипольный момент молекулы;  $\xi_1, \xi_2$  — углы, составляемые вектором  $\mathbf{p}$  с  $\mathbf{P}$ , спонтанной поляризацией кристалла;  $w$  — вероятность заполнения самой глубокой ямы;  $S$  — разность энергий связи упорядочиваемой молекулы с кристаллическим каркасом в различных ямах.

Основным допущением теории является посылка «слабой связи» мигрирующего элемента структуры с остовом решетки или, другими словами, что пространственное расположение элемента определяется только абсолютной температурой.

В нашей попытке описать температурную зависимость  $\gamma^\sigma(T)$  примесных сегнетоэлектриков в интервале  $T < 15$  К мы исходили из того, что спонтанная поляризация решетки  $\mathbf{P}_{e_2}$  является суммой двух компонент — исходной спонтанной поляризации  $\mathbf{P}_{c_m}$  и новой полярной компоненты  $\mathbf{P}_{c_n}$ , обусловленной наличием примесей или точечных дефектов другого происхождения, т. е.  $\mathbf{P}_{e_2}(T) = \mathbf{P}_{c_m}(T) + \mathbf{P}_{c_n}(T)$ . В отсутствие дефектов, естественно,  $\mathbf{P}_{e_2} = \mathbf{P}_{c_m} = \mathbf{P}_c$ . Тогда для случая температурно-независимого пространственного положения  $\mathbf{P}_{c_n}$  и  $|\mathbf{P}_{c_n}| \ll |\mathbf{P}_{c_m}|$  пироккоэффициент в направлении полярной оси матрицы

$$\gamma^\sigma(T) = \partial P_{e_2}(T) / \partial T = \gamma_m^\sigma(T) + K_1 \gamma_n^\sigma(T),$$

а в любом другом ортогональном направлении  $\gamma^\sigma(T) = K_2 \gamma_n^\sigma(T)$ . Здесь  $\gamma_m^\sigma$  — пироккоэффициент исходной матрицы;  $\gamma_n^\sigma$  — пироккоэффициент примесной компоненты;  $K_1, K_2$  — коэффициенты, соответствующие проекции  $\mathbf{P}_{c_n}$  на направления среза образцов.

В теории [10] формула зависимости  $\gamma_n^\sigma(T)$  содержит две константы  $a$  и  $b$ , рассчитываемые для конкретного экспериментального объекта и учитывающие (применительно к терминологии данной работы) значение  $|\mathbf{P}_{c_m}|$ , число дефектов, их эффективный заряд (дипольный момент), разность энергии связи между остовом матрицы и дефектом в различных положениях его локализации, пространственную реориентацию дипольного вклада дефекта.

Мы не имели возможности рассчитать константы  $a$  и  $b$  и использовали их как подгоночные параметры.

Теория [10] позволяет удивительно точно описать низкотемпературное поведение пироккоэффициента монокристаллов ТГС+Cr<sup>3+</sup>, АТГС+Fe<sup>3+</sup> (АТГС — ТГС+L,  $\alpha$ -аланин), АТГС+Cu<sup>2+</sup> (рис. 1, а, б), т. е. случаи, когда сам ион примеси (Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) или протон, связывающий примесный кластер с решеткой, слабо с ней связан [11].

Кривая 1 (рис. 1, б) дает с точностью до коэффициента зависимость  $\gamma_n^\sigma(T)$  монокристалла ТГС+Cr<sup>3+</sup>. Она рассчитана по теории [10] со значениями констант  $a=5.2$  К,  $b=0$ . Вычитание определенной таким образом зависимости  $\gamma_n^\sigma(T)$  с подгоночным коэффициентом из аналитической аппроксимации (см. выше) кривой 1 дает кривую 7 (рис. 1, а). Подобным же образом были получены (рис. 1, а) кривые 5 ( $a=13.5$  К,  $b=0$ ) и 6 ( $a=15$  К,  $b=0$ ).

Теория [10], успешно примененная к монокристаллам  $\text{TGS} + \text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{ATGS} + \text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{ATGS} + \text{Cu}^{2+}$ , не описывает, к сожалению, в ее настоящем виде случай сильной связи примеси (дефекта) с матрицей — образцы  $\text{ATGS}$ ,  $\text{ATGS} + \text{Cr}^{3+}$  (кривые 3, 4, рис. 1, а).

Не представляется возможным также описать низкотемпературное ( $T < 10 \text{ K}$ ) поведение  $\gamma^\sigma(T)$  монокристаллов  $\text{LiTaO}_3$  и  $\text{LiNbO}_3$ , демон-

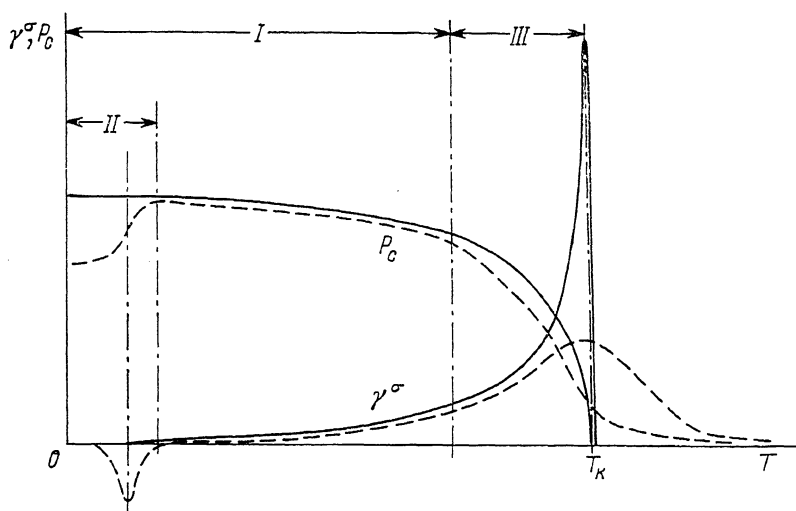


Рис. 4. Качественный вид зависимостей  $\gamma^\sigma(T)$  и  $P_c(T)$  для чистых и примесных собственных сегнетоэлектриков и доминирующие механизмы температурного изменения спонтанной поляризации.

*I* — ангармонизм поперечных оптических мод, *II* — механизм взаимодействия дефектов с электрическим полем спонтанной поляризации, *III* — механизм фазового перехода типа «порядок—беспорядок» или смещения.  $T_k$  — точка Кюри. Сплошная линия — чистый монокристалл, штриховая линия — легированный монокристалл.

стрирующих в этом температурном интервале самые разнообразные, зависящие, в частности, от условий термоциклирования, виды кривых, даже с многократной сменой знака пироккоэффициента. По нашему мнению, эта метастабильность есть свидетельство именно процессов упорядочения дефектов, но, по-видимому, нескольких видов, сосуществующих в матрице

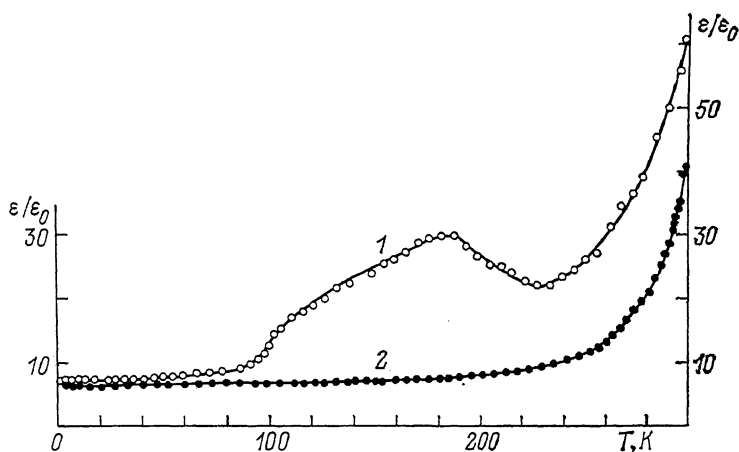


Рис. 5. Температурные зависимости низкочастотной (1 кГц) диэлектрической постоянной для особо чистых монокристаллов  $\text{TGS}$  (1) и монокристаллов  $\text{TGS} + L, \alpha$ -аланин  $\approx 0.08 \text{ вес. \%} + \text{Cr}^{3+} \approx 0.08 \text{ вес. \%}$  (2).

Область  $T \approx 200 + 240 \text{ K}$  — область начала процессов разупорядочения молекул глицина 1 при повышении температуры.



одновременно, без преобладающей в проявлениях роли какого-либо одного вида.

Результаты наших исследований позволяют составить схему физических механизмов температурного изменения спонтанной поляризации, доминирующих на отдельных участках температурной шкалы для идеальных и реальных (с дефектами) собственных сегнетоэлектриков (рис. 4).

Для ТГС начало разупорядочения дипольных элементов структуры, завершающегося фазовым переходом, можно связать с областью 200—220 К, где начинается резкий подъем диэлектрической постоянной (рис. 5) как в чистых, так и в примесных монокристаллах. Именно до этой области температур зависимость  $\gamma^s(T)$  успешно описывается суммой эйнштейновских функций [1].

#### Список литературы

- [1] Гаврилова Н. Д., Максимов Е. Г., Новик В. К., Дрождин С. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 9. С. 2597—2609.
- [2] Новиков В. Н., Новик В. К., Гаврилова Н. Д., Калева Г. М. // ПТЭ. 1988. № 6. С. 187—188.
- [3] Lines M. E., Glass R. M. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 39. N 21. P. 1362—1365.
- [4] Gavrilova N. D., Maksimov E. G., Novik V. K. Abstracts of the third Soviet—Japanese Symposium on ferroelectricity. Novosibirsk, 1984. P. 176—177.
- [5] Брандт Н. Б., Гаврилова Н. Д., Кузнецова Л. И., Новик В. К. и др. // Тез. докл. XI Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков (Черновцы, сентябрь 1986 г.). 1986. Т. 2. С. 192.
- [6] Bhalla A. S., Cross L. E. // Ferroelectrics, 1981. V. 38. P. 935—938.
- [7] Glass A. M., Lines M. E. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 1. P. 180—191.
- [8] Vieira S., de las Heras C., Gonzalo J. // Sol. St. Comm. 1979. V. 31. N 3. P. 175—177.
- [9] Бравина С. Л., Кременчугский Л. С., Морозовский Н. В., Строкач А. А. // УФЖ. 1988. Т. 33. № 7. С. 1065—1072.
- [10] Галицкий Р. Ю. // ФТТ, 1981. Т. 23. № 3. С. 815—818.
- [11] Юрин В. А., Вапляк С., Станковски Я. и др. // Кристаллография. 1976. Т. 21. № 2. С. 327—332.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
1 августа 1990 г.  
В окончательной редакции  
20 декабря 1990 г.