

Особенности пирозлектрических свойств реальных монокристаллов RbTiOPO_4 в интервале 4.2–300 К

© Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik*, M. Tseitlin**, M. Roth***

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
119333 Москва, Россия

* International Laboratory of High Magnetics Fields and Low Temperatures,
53-421 Wroclaw, Poland

** Research Institute College Judea and Samaria,
44837 Ariel, Israel

*** School of Applied Science, Hebrew University Jerusalem,
91094 Jerusalem, Israel

E-mail: yuri1999@rambler.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 20 ноября 2007 г.)

В области температур от 4.2 до 300 К измерены пирозлектрические свойства образцов раствор-расплавных монокристаллов RbTiOPO_4 , вырезанных из различных секторов роста. По данным экспериментов при 280 К установлен значительный разброс величин коэффициентов от -1.3 до $-4.6 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$. На образцах из сектора (100) при 85 и 275 К обнаружены четко выраженные аномалии, которые, на наш взгляд, могут быть обусловлены вкладом ассоциатов, образованных координационными тетраэдрами PO_4 (1) и PO_4 (2) с участием междоузельного рубидия Rb. Во всех исследованных образцах при $T > 280 \text{ K}$ начинает проявляться суперионная проводимость, что свидетельствует о распаде дипольных комплексов с повышением температуры. По данным измерений пирозлектрического коэффициента и двупреломления вдоль полярного направления рассчитана спонтанная поляризация титанила рубидия, которая оказалась равной 0.5 C/m^2 при 250 К и сравнимой по величине со спонтанной поляризацией танталата лития.

PACS: 77.70.+a, 77.84.-s

1. Введение

Многочисленные представители семейства кристаллов типа MTiOXO_4 , где X — P, As, а M — K, Rb, Tl или Cs, представляют значительный интерес в связи с практическими применениями в качестве активных элементов преобразователей оптического излучения и модуляторов света [1–3]. Такой интерес продиктован рядом, казалось бы, незначительных преимуществ перед другими нелинейными кристаллами (например, перед ниобатом лития). Однако оптимальное сочетание ряда физических свойств с высоким значением нелинейной (квадратичной) восприимчивости позволяет рассматривать титанил рубидия как наиболее перспективный материал при разработке активных элементов преобразователей оптического излучения. Поэтому всестороннее изучение физических, в частности пирозлектрических, свойств кристаллов данного семейства крайне необходимо.

Существенным недостатком всех кислородсодержащих нелинейных (а их большинство) кристаллов является их нестехиометрия по кислороду, характеризующаяся наличием вакансий V_O . Их присутствие в объеме монокристаллов в условиях сильных внешних воздействий приводит к возникновению центров окраски и, как следствие, к потере прозрачности и последующему разрушению [4]. С другой стороны, нестехиометрия по кислороду в кристаллах типа KTiOPO_4 (KTP) сопровождается резким уменьшением удельного электросопротивления в

направлении оси симметрии второго порядка, что интерпретируется в ряде работ как результат возникновения структурообусловленной суперионной проводимости по щелочному металлу [5].

Как и в случае калиевого аналога, структура кристалла RbTiOPO_4 (RTP) традиционно представляется как трехмерный каркас, собранный из двух типов тетраэдров PO_4 и октаэдров TiO_6 [6]. Элементарная ячейка сегнетофазы RTP содержит восемь формульных единиц. Низкотемпературная фаза RTP относится к нецентросимметричной точечной группе $mm2$ (пространственная группа $Pna2_1$). Ионы рубидия локализованы в полостях основного каркаса структуры, строго располагающихся в направлении полярной оси. В этом же направлении выявлены так называемые геликоидальные каналы в структуре [7], обеспечивающие при определенной температуре дрейф ионов Rb, т.е. суперионную проводимость [1].

В [8] предложен принципиально иной взгляд на структуру кристаллов типа KTP , основанный на представлении структуры в виде двух типов мезотетраэдров. Последние „сконструированы“ авторами из $\text{Ti}(2)$ и двух типов координационных тетраэдров PO_4 и образуют две поляризованные в противоположных направлениях подрешетки [9,10]. Сами мезотетраэдры связаны между собой ионами $\text{Ti}(1)$, стабилизирующими подобные образования. При таком взгляде на структуру RTP ионам рубидия отводится второстепенная роль в формировании спонтанной поляризации кристалла.

Полагая, что вклады двух подрешеток в суммарную поляризацию RTP аддитивны, можно записать, как и в случае KTP [8], что

$$P_s(T) = \{P_2^0(A) - P_2^0(B)\} + \Delta P_s(T) + 0(\varepsilon).$$

Здесь P_2^0 — спонтанные поляризации подрешеток A и B при $T = 0$, $\Delta P_s(T)$ — температурно-зависимая часть суммарной поляризации кристалла, $0(\varepsilon)$ — вклады в P_s других структурных параметров следующего порядка малости. Так как величина спонтанной поляризации RTP , как показано далее, весьма значительна, можно считать, что вклады мультипольных моментов для собственных сегнетоэлектриков по сравнению с псевдосегнетоэлектриками [11–13] будут весьма малы. Такое представление структуры кристаллов типа KTP также подтверждается результатами изучения нелинейной оптической восприимчивости, величина которой при замещении K на Rb или Tl в пределах ошибки измерений практически не меняется [1].

Так как при температурных исследованиях спонтанной поляризации применяются образцы конечных размеров, необходимо учитывать их состояние: механически свободное (термические деформации отличны от нуля) или механически зажатое (последние равны нулю). В рамках термодинамического подхода неоднократно было показано, что суммарный пирозлектрический коэффициент γ_s^σ , определяемый как производная $\partial P_s / \partial T$ при электрическом поле на образце $E \sim 0$, можно представить как сумму вкладов первичного $\gamma_s^\sigma(T)$ и вторичного $\gamma_s^d(T)$ пирозэффектов, последний из которых определяется через коэффициенты тензоров пьезоэлектрического эффекта e_{ijk} и термического расширения a_{jk} . В дальнейшем приводятся данные только для механически свободного состояния образца RTP и индекс σ опущен.

A priori очевидно, что получаемые в процессе выращивания кристаллы RTP дефектны. Возникающие в объеме растущего монокристалла кислородные вакансии могут привести к образованию ассоциатов с Rb_i , слабо связанных с мезоструктурой RTP . Об этом свидетельствуют данные структурных исследований [7,14], указывающие на наличие вдоль полярного направления дополнительных позиций для атомов рубидия. Интенсивность образования ассоциатов можно значительно уменьшить, добиваясь того, чтобы концентрации вакансий по кислородной подрешетке были незначительны, а излишние атомы рубидия распределялись бы более равномерно по девяти дополнительным позициям [14]. Возникающие в этом случае ассоциаты могут (при определенной концентрации) образовывать при понижении температуры дефектную подсистему кристалла, обладающую собственным дипольным моментом и вносящую существенные коррективы в поведение суммарного пирозлектрического коэффициента, как это имеет место в других, не менее сложных по составу сегнетоэлектриках [15–19].

Анализ данных измерений для кристаллов KTP , полученных в различных условиях [15,16,20], сопротивление которых было $\lesssim 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$, указывает на наличие аномалий в поведении как температурно-зависимой части спонтанной поляризации $\Delta P_s(T)$, так и пирозкоэффициента $\gamma_s(T)$. Дальнейшие шаги по модернизации раствор-расплавного метода [21] позволили получить объемные образцы монокристаллов KTP , удельное сопротивление которых достигает величин порядка более $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$. Результаты измерений пирозлектрического коэффициента в интервале 4.2–300 К подобных образцов KTP [8] показали, что в пределах ошибки метода аномалии в области низких температур отсутствуют, а сама температурная зависимость пирозкоэффициента хорошо описывается в рамках модели Борна–Эйнштейна при следующих (по нашим уточненным данным) значениях параметров аппроксимации: температура Дебая $T_D = 199 \text{ K}$, эффективное значение частоты Эйнштейна $\Omega_E \sim 930 \text{ cm}^{-1}$.

И хотя монокристаллы KTP и RTP изоморфны друг другу, их индивидуальность начинает проявляться уже в процессе выращивания: существенно меняется габитус выращенных монокристаллов. По-видимому, данный факт связан с существенным различием ионных радиусов K^+ и Rb^+ . Несомненно, что изменение морфологии определяется различием скоростей роста граней, обусловленным вариациями химического потенциала как за счет анизотропии RTP , так и из-за собственных дефектов растущих поверхностей. На оптическом уровне спектры поглощения практически идентичны, однако на „электрическом“ уровне из-за дифференциального характера пирозлектрических методов наличие структурных дефектов может быть обнаружено. Поэтому привлечение пирозлектрических методов [22] как одной из разновидностей методов дефектоскопии нелинейных кристаллов весьма актуально.

В настоящей работе приводятся результаты измерений температурно-зависимой части спонтанной поляризации и пирозкоэффициента в области 4.2–300 К, установлена их зависимость от условий роста монокристаллов и термических воздействий, обнаруженные аномалии интерпретируются в рамках известной модели „кристалл+дефект“ [23,24], внося существенные коррективы в описание дефектных подсистем RTP .

2. Кристаллы RTP

Выращивание монокристаллов RTP осуществлялось на затравки различной ориентации методом top-seeded solution growth (TSSG) [21]. Для оптимизации условий выращивания изменялась стехиометрия расплава за счет изменения отношения концентрации рубидия к концентрации фосфора. Полученные монокристаллы весом не менее 400 г имели практически совершенную огранку и обладали хорошо выраженной спайностью по одной из плоскостей симметрии. Исследования образцов

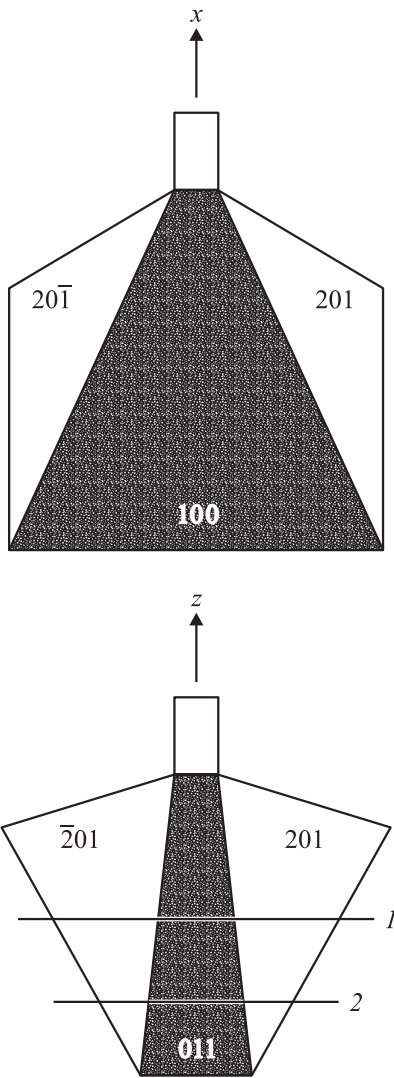


Рис. 1. Гониометрия выращенных на затравках x - и z -срезов раствор-расплавных монокристаллов RTP , из секторов которых вырезались образцы z -среза. Цифры 1, 2 соответствуют двум разным образцам.

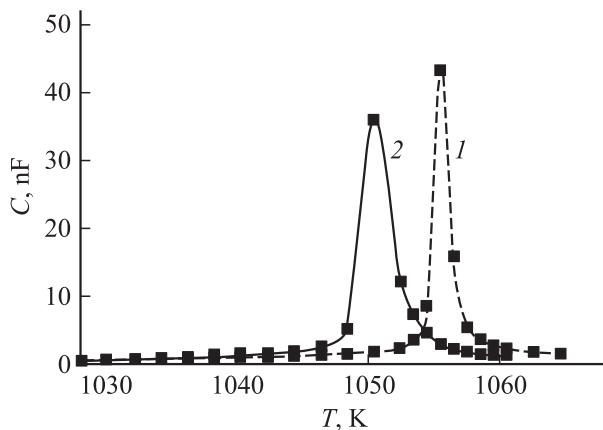


Рис. 2. Температурные зависимости емкости двух образцов RTP z -среза (сектор $\{110\}$), демонстрирующие изменение температуры фазового перехода в зависимости от положения вырезанного образца относительно затравки (см. рис. 1).

Концентрация примесей в исходном реактиве Rb_2CO_3 и выращенных методом TSSG монокристаллах титанила рубидия (в единицах ppm)

Состав	Cs	K	Si	Li	Na	Ba	Fe
Rb_2CO_3	375	440	85	24	14	10	5
$RbTiOPO_4$	5	325	10	< 1	~ 1	~ 1	2.5

Примечание. Northern Analytical Lab. Inc. Merrimack, NH, USA.

RTP в поляризованном свете показали, что последние оптически однородны и монодоменны. Химический состав исходного реактива Rb_2CO_3 и данные изучения вхождения примесей в состав самих кристаллов приведены в таблице.

Образцы для исследований пьезоэффекта приготавливались в виде прямоугольных пластинок z -среза. Секторы роста исходных монокристаллов, из которых вырезались образцы, приведены на рис. 1. Выполненные нами исследования температуры фазового перехода на образцах сектора $\{110\}$, вырезанных из верхней и нижней частей монокристалла (рис. 2), указывают на различие температур перехода, что согласуется с выводами феноменологической теории [23,24] о влиянии собственных дефектов решетки на температуру фазового перехода. Проблема влияния дефектов на величину спонтанной поляризации в этих работах не ставилась.

Для исследования пьезоэлектрических коэффициентов как функции T были приготовлены образцы толщиной ~ 1.3 mm из всех трех секторов одного из выращенных монокристаллов. Остальные параметры образцов следующие:

- 1) сектор $\{201\}$ — температура фазового перехода 1039.6 К, удельное электросопротивление $2 \cdot 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$, площадь образца 34.0 mm^2 ;
- 2) сектор $\{100\}$ — соответственно 1066.6 К, $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 47.0 mm^2 ;
- 3) сектор $\{110\}$ — 1058 К, $\sim 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 30.0 mm^2 .

Один из образцов площадью 24.8 mm^2 , вырезанный из сектора $\{201\}$, был отожжен при $T = 1000$ К в течение 10 h.

Материалом для электродов служила серебряная паста, наносимая на предварительно очищенные поверхности образцов. Токоподводы к образцам приклеивались той же пастой. Ориентировка образцов относительно полярного направления была не хуже $30'$.

3. Особенности методики эксперимента

Исследования пьезоэлектрических свойств образцов, вырезанных из различных секторов монокристаллов RTP , проводились модифицированным статическим методом. В эксперименте использовался продувной гелиевый криостат, температура в котором изменялась с точностью до ± 0.001 К. Образцы монтировались в

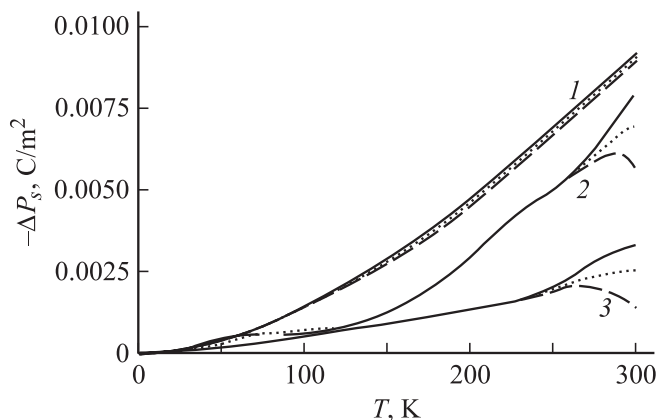


Рис. 3. Температурные зависимости изменения спонтанной поляризации ΔP_s образцов, вырезанных из секторов $\{201\}$ (1), $\{100\}$ (2) и $\{110\}$ (3), в интервале от 4.2 до 300 К. Сплошные кривые без воздействия поляризующего поля, штриховые и пунктирные кривые — после снятия поля $\pm 10^3$ В/см при 4.2 К.

кристаллодержателе, размещенном на конце вставки, на уровне термометра типа Setox-1050CD. Измерения величины заряда, генерируемого образцами в процессе изменения температуры, проводились универсальным электрометром типа 617 Keithly, имеющим цифровой выход.

Техника эксперимента и ее особенности описаны детально в ряде работ [8,11,12]. В нашем случае следует обратить внимание на одну особенность, связанную с возможной систематической ошибкой за счет возникновения суперионной проводимости. Для учета этой ошибки к монодоменным образцам при комнатной температуре прикладывалось электрическое поле (значительно меньше коэрцитивного) напряженностью $\sim 10^3$ В/см разной полярности, которое снималось при достижении гелиевой температуры. Поскольку часть измеряемого заряда, связанная с термическим возбуждением ионов рубидия, зависит от знака поляризующего поля, полусумма величин измеряемых зарядов будет давать истинное значение пирозаряда, связанное с изменением спонтанной поляризации образцов, а их полуразность будет прямо пропорциональна суперионной проводимости титанила рубидия.

Все измерения величины заряда как функции T были выполнены в процессе повышения температуры образцов. Температурные зависимости изменения поляризации $\Delta P_s(T)$ для всех трех образцов приведены на рис. 3. Хотя общая тенденция, присущая всем сегнетоэлектрикам, сохраняется, экспериментальные зависимости характеризуются рядом аномалий в области как низких (~ 80 К), так и высоких (> 220 К) температур. По этим данным были рассчитаны температурные зависимости пирокэффициентов $\gamma_s(T) = \partial P_s / \partial T$ для всех образцов, приготовленных из различных секторов монодоменных монокристаллов.

Влияние термических воздействий на температурную зависимость спонтанной поляризации было изучено на ряде образцов. Так как объем полученных экспериментальных данных весьма значителен, далее приведены только те результаты, которые, на наш взгляд, с высокой степенью достоверности характеризуют особенности поведения пирозффекта в наиболее совершенном образце RTP.

4. Результаты экспериментов и их обсуждение

Для большей наглядности результаты обработки данных экспериментов, характеризующих температурные зависимости пирокэффициентов для образцов, вырезанных из всех трех секторов, приведены на рис. 4. Полученные зависимости существенно различны. Обращают на себя внимание аномалии как в области 85 К, так и свыше 220 К, зависящие от знака поляризующего

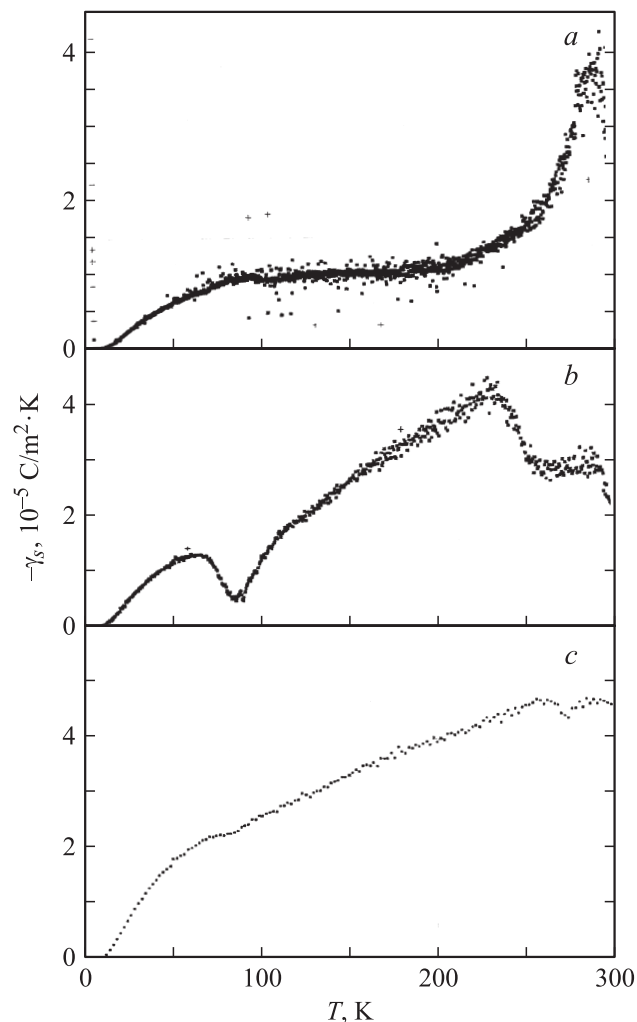


Рис. 4. Температурные зависимости пирокэффициента для механически свободного образца RTP в области 4.2–300 К. a — сектор $\{110\}$, b — сектор $\{100\}$, c — сектор $\{201\}$.

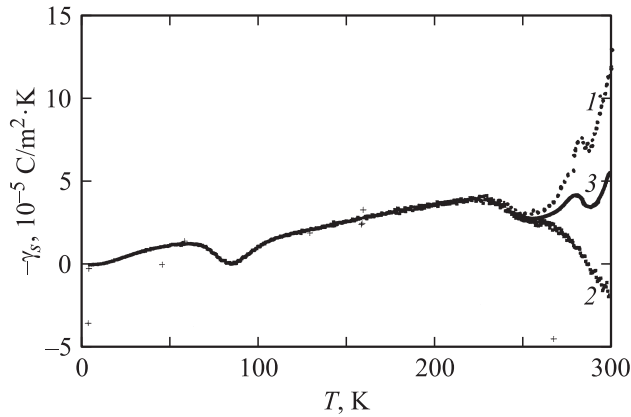


Рис. 5. Температурные зависимости пироккоэффициента для механически свободного образца *RTP* (сектор {100}) после снятия поля $\pm 10^3$ В/см (1,2) при 4.2 К. 3 — их полусумма.

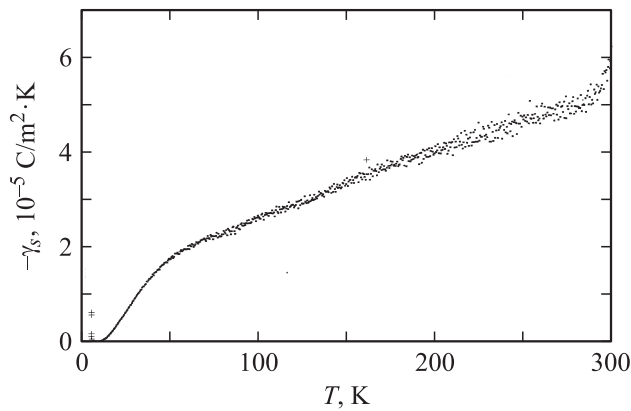


Рис. 6. Температурная зависимость пироккоэффициента в области от 4.2 до 300 К для механически свободного образца *RTP* (сектор {201}), подвергнутого термическому воздействию в течение 10 h при $T \sim 1000$ К.

поля и обусловленные, как показано далее, суперионной проводимостью по рубидиевой подрешетке, обсуждение природы которой выходит за рамки настоящей работы. Аномалия в области 85 К (рис. 4, *b*) наиболее четко проявляется на образце *RTP* (сектор {100}). Обе аномалии наиболее слабо выражены в образце из сектора {201}, что свидетельствует о значительном уменьшении концентрации дефектов.

Влияние электрического поля разной полярности на эффективные значения пироккоэффициентов демонстрируют данные, приводимые на рис. 5. Отметим, что обе аномалии по интенсивности возрастают. Однако аномалия при 85 К от знака поля не зависит. Аналогичный результат должен иметь место и при $T \sim 275$ К, но он завуалирован более сильным эффектом суперионной проводимости (кривые 1 и 2 на рис. 5) и отчетливо проявляется на суммарной кривой (3) этого рисунка. Аналогичные результаты получены и для образцов *RTP* других секторов.

Термическое воздействие влияет также на особенности проявления аномалий. При отжиге образцов в вакууме в течение нескольких часов при $T \sim 1000$ К аномалии возрастают. Отжиг в тех же условиях, но в атмосфере кислорода не меняет характера температурных зависимостей пироккоэффициентов, за исключением случая образца *RTP*, вырезанного из сектора {201} (рис. 6). Аномалии при $T > 220$ К пропадают, а сама величина пироккоэффициента возрастает до $-5.2 \cdot 10^{-5} \text{ C/m}^2 \cdot \text{K}$, что уже сопоставимо с нашими (полученными в тех условиях) данными для ниобата лития.

Анализируя результаты экспериментов, можно предположить, что а) различие температурных зависимостей пироккоэффициентов в образцах, вырезанных из разных секторов роста, свидетельствует о вариациях стехиометрии расплава из-за различия химического потенциала поверхностей, соответствующих граням {110}, {100} и {201}; б) проблема получения совершенных образцов *RTP* осложняется также и тем обстоятельством, что стехиометрия расплава может меняться в процессе роста; в) наличие аномалий на температурных зависимостях пироккоэффициента при 85 и 275 К определяется присутствием в объеме нестехиометрического кристалла слабо связанных с мезоструктурой ассоциатов, образованных двумя типами координационных тетраэдров PO_4 с вакансиями по кислороду и междуузельным рубидием; г) аномалии в поведении пироккоэффициентов в области свыше 220 К вызваны термическим возбуждением ионов рубидия и их последующим дрейфом в поле кристаллической решетки.

Часть сделанных выше предположений относится, скорее, к кристаллохимическому аспекту общей проблемы роста кристаллов и заслуживает отдельного рассмотрения. Что касается собственно данных о температурной зависимости пирозлектрических коэффициентов, следует выделить три температурных интервала: 1) область температур до ~ 40 К, где зависимости $\gamma_s(T)$ практически идентичны; 2) от 40 до 280 К, где поведение пироккоэффициентов образцов вносит весьма индивидуальный характер; 3) от 280 К и выше, когда начинает явно сказываться суперионная проводимость, зависящая от параметров нестехиометричности образцов.

В области низких температур обработка результатов измерений пироккоэффициентов в системе координат $\gamma_s/T^2 - T$ показывает, что данные хорошо укладываются на линейную зависимость (рис. 7), ограниченную снизу только аппаратными возможностями нашей установки, а сверху — возрастающим вкладом пирозлектрически активных оптических колебаний решетки титанала рубидия. Результаты аппроксимации тем самым подтверждают универсальный характер зависимости $\gamma_s \sim T^3$ для номинально совершенных (даже сложных по составу) сегнетоэлектриков [25].

В самой интересной промежуточной области температур от 40 до 280 К, т.е. там, где должен проявиться индивидуальный характер колебательного спектра решетки *RTP*, значительные расхождения величин пирокко-

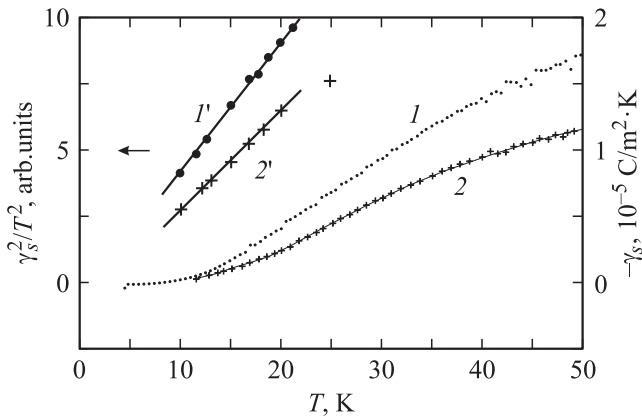


Рис. 7. Температурные зависимости пирокоэффициента образцов *RTP* из секторов {100} (1), {201} (2) и их аппроксимация законом T^3 в области низких температур (1', 2').

эффицентом и возникновение аномалий при 85 и 275 К на наш взгляд, обусловлены разной концентрацией дефектов и их особенностью объединения в ассоциаты. В такой ситуации аппроксимация температурных зависимостей в рамках модели Дебая–Эйнштейна вряд ли целесообразна.

Теоретические расчеты модельных систем „кристалл + дефект“ позволяют сделать лишь качественные выводы о характере поведения реальных сегнетоэлектриков, в основном базирующиеся на утрате средой симметрии относительно трансляций [23]. В общем случае каждый нарушающий трансляционную симметрию дефект приводит к делокализации (в большей или меньшей степени) волновых функций атомов, сгруппированных в решетку-матрицу. В рамках такой модели следует, на наш взгляд, рассмотреть три возможных сценария. Первый, когда концентрация основных дефектов V_0 и Rb незначительна, что приводит к возникновению только уровней в запрещенной зоне и значительному уменьшению удельного сопротивления, как это имеет место в *KTP* [14]; второй, когда дальнейшее увеличение концентрации дефектов может спровоцировать их объединение в газ ассоциатов, обладающих дипольным моментом; третий, когда индуцированные ассоциатами статические искажения решетки сравниваются по величине со среднеквадратичным значением тепловых флуктуаций координат атомов основной решетки, что может способствовать образованию дефектной подсистемы в структуре кристаллов, как это имеет место, например, в менее совершенных кристаллах LiNbO_3 [13], SbNbO_4 [22] и KTiOPO_4 [14].

Возникновение двух аномалий при 85 и 275 К и их зависимость от приложенного поля указывают на наличие в структуре двух типов дипольных ассоциатов с участием междоузельного рубидия и двух неэквивалентных тетраэдров PO_4 с дефектами по кислороду, которые, ориентируясь в изменяющемся с температурой поле кристаллической решетки, ведут себя как релаксоры.

Вклад каждого релаксора в температурно-зависимую часть спонтанной поляризации *RTP* и, следовательно, в изменение пирокоэффициента можно описать при помощи функции Ланжевена [26] и ее производной по T

$$\begin{aligned} \gamma_i^d &= \partial \Delta P_s / \partial T \\ &= \sum_i p_i^d(0)^2 E_i^l / kT^2 \{ \text{sh}^{-2} p_i^d(0) E_i^l / kT - k^2 / p_i^d(0) E_i^l \}, \end{aligned}$$

где $p_i^d(0)$ — дипольный момент i -го релаксора при $T = 0$, E_i^l — локальное поле для i -го релаксора, k — постоянная Больцмана. Экстремальное значение этой функции соответствует условию $T_i \sim p_i^d E_i^l / k$. Исходя из минимума потенциальной энергии „кристалл + ассоциат“ вклады релаксоров в суммарное значение пирокоэффициента должны быть противоположны по знаку γ_s . Как следует из приведенных выше данных, при воздействии внешнего поля вклад дипольных ассоциатов увеличивается за счет дополнительной ионизации междоузельного рубидия. В более высокоомных образцах *RTP*, вырезанных из сектора {201}, аномалии значительно слабее из-за меньшей концентрации кислородных вакансий, а воздействие поляризующего поля на параметры аномалий незначительно. В этой области температур зависимости $\gamma_s(T)$ для образцов из секторов {100} и {201} подобны друг другу и на первый взгляд принципиально отличаются от поведения пирокоэффициента для образца из сектора {110}.

Причину такого различия мы видим в том, что в процессе роста атомам рубидия энергетически выгоднее располагаться в секторе {110} статистически более равномерно по девяти дополнительным позициям [7]. Таким образом, концентрация релаксоров может возрасти на порядок и, следовательно, приближение изолированных ассоциатов нарушается. В результате ассоциаты должны объединяться в более крупные структурные образования. В первом приближении возникает дальний порядок, обеспечивающий максимальный выигрыш по энергии за счет возникновения квазикристаллической решетки с участием ассоциатов, которой соответствуют другие значения макроскопических параметров. Для обеспечения выигрыша по энергии необходимо предположить, что спонтанная поляризация такого структурного образования должна быть противоположна по знаку P_s идеального кристалла. Данные измерений ΔP_s и γ_s для образца из сектора {110} не противоречат предложенному выше сценарию. Таким образом, анизотропия проявления пироэффекта в кристаллах *RTP* обусловлена одним и тем же механизмом образования обладающих дипольным моментом ассоциатов, концентрация которых в сложных по составу соединениях является функцией химического потенциала растущей поверхности.

Анализ аномалий, имеющих место при $T > 220$ К, затруднен из-за начинающегося процесса дрейфа рубидия по геликоидальным каналам структуры *RTP*. В этом

дрейфе существенную роль должны играть вакансии кислорода, исследование динамики которых в процессе внешних воздействий будет продолжено.

Поскольку результаты прямых измерений спонтанной поляризации RTP отсутствуют, величину P_s можно оценить по данным оптических и пироэлектрических измерений по методике, предложенной в [10]. И хотя приводимые в [1] оценки для величин двупреломления и его изменения с температурой недостаточно точны, расчеты дают оценку величины $P_s \sim 0.5 \text{ с/м}^2$, что не противоречит эмпирическому правилу Абрагамса [27]: чем выше температура фазового перехода, тем больше спонтанная поляризация для кислородооктаэдрических соединений: $T_c \sim P_s^2$.

Итак, в наших экспериментах впервые наблюдались особенности проявления пироэффекта в монокристаллах образцах z -среза титанила рубидия, вырезанных из секторов $\{110\}$, $\{100\}$, $\{201\}$ монокристалла. Для обнаруженных особенностей характерно различие величин пирокоэффициентов, наличие аномалий при температурах ~ 85 и 275 К , интенсивность которых не зависит от знака прикладываемого поля и определяется выбором сектора выращенного монокристалла. Такое поведение пироэффекта обусловлено не только анизотропией вхождения полярных дефектов, в объем кристалла, но и их способностью к самоорганизации. Фактически, в такой интерпретации данные эксперимента следует рассматривать как новую разновидность дефектоскопии пироэлектриков, находящих широкое применение в нелинейной оптике.

Список литературы

- [1] M.H. Satyanayan, A. Deepthy, H.L. Blat. Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **24**, 2, 103 (1999).
- [2] Н.И. Сорокина, В.И. Воронкова. Кристаллография **51**, 1067 (2006).
- [3] M. Roth, E. Samoka, V. Tseitlin, Yu. Shaldin, M. Rabadanov, S. Matyjasik. 4th Int. Symp. on Laser, Scintillator and Linears Mater. Prague, Czech. Republic (2006). P. 59.
- [4] S. Furusawa, H. Hayasi, Y. Ishibashi, A. Miyamoto, T. Sasaki. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 183 (1993).
- [5] M. Roth, N. Angert, M. Tseitlin, A. Александровский. Opt. Mater. **16**, 131 (2000).
- [6] J. Tordjman, R. Masse, J.C. Guitel. Z. Kristallographie **139**, 103 (1974).
- [7] P. Delarue, C. Lacomte, M. Jannin, G. Marnien, B. Menaer. Phys. Rev. B **58**, 5287 (1998).
- [8] Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, М.Х. Рабаданов, N. Angert, M. Roth, M. Tseitlin. ФТТ **48**, 858 (2006).
- [9] Я.А. Схоутен. Тензорный анализ для физиков. Наука, М. (1965). 456 с.
- [10] Ю.В. Шалдин. ФТТ **19**, 1580 (1977).
- [11] Ю.В. Шалдин, С. Матяясик, М.Х. Рабаданов. Кристаллография **48**, 350 (2003).
- [12] Ю.В. Шалдин, С. Матяясик. ДАН **409**, 467 (2006).
- [13] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981). 736 с.

- [14] S. Norberg, N. Ishizawa. Acta Cryst. **61**, 199 (2005).
- [15] Yu.V. Shaldin, R. Poprawski. J. Phys. Chem. Sol. **51**, 101 (2000).
- [16] Ю.В. Шалдин, Р. Поправски, С. Матяясик, В.В. Дозмаров, В.А. Дьяков. ФТТ **37**, 1160 (1995).
- [17] P. Urenski, G. Rosenman. J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 2006 (2000).
- [18] J.D. Bierlein, H. Vanherzeelle. J. Opt. Soc. Am. B **6**, 622 (1989).
- [19] M. Wang, J.Y. Wang, Y.G. Lin, J.Q. Wei. Ferroelectrics **115**, 113 (1991).
- [20] Ю.В. Шалдин, S. Matyjasik, М.Х. Рабаданов и др. Тез. докл. XI Нац. конф. по росту кристаллов. М. (2004). P. 303.
- [21] N. Angert, L. Kaplun, M. Tseitlin, E. Yashchin, M. Roth. J. Cryst. Growth **137**, 116 (1994).
- [22] Ю.В. Шалдин. Кристаллография **47**, 531 (2002).
- [23] А. Брус, Р. Каули. Структурные фазовые переходы. Мир, М. (1984). С. 407.
- [24] A.P. Levanyuk, A.S. Sigow. Defects and structural phase transitions. Gordon and BSP, N.Y. (1998). P. 208.
- [25] M. Born, K. Huang. Dynamical theory of crystal lattics. Claredon Press, Oxford (1954). P. 327.
- [26] И.Е. Тамм. Основы теории электричества. Наука, М. (1976). 616 с.
- [27] S. Abraham, S. Kurts, P. Jamienson. Phys. Rev. **172**, 551 (1968).