

## Концентрационная зависимость частот фононных мод и коэффициенты Грюнайзена в твердых растворах $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$

© В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 1 сентября 1996 г.)

Из спектров рамановского рассеяния света в твердых растворах  $BaTiO_3-SrTiO_3$  получены данные о зависимости частот фононных мод от концентрации компонент. Обсуждаются вклад в концентрационные зависимости частот, связанный с изменением объема кристаллической решетки через коэффициенты Грюнайзена и вклад, связанный непосредственно с составом твердого раствора.

Твердые растворы  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  являются классическим примером сегнетоэлектрических твердых растворов со структурой перовскита, свойства которых исследуются около 50 лет (см. монографии [1,2] и приведенные там ссылки). До недавнего времени, однако, система  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  изучалась лишь при относительно больших концентрациях  $BaTiO_3$  ( $x > 0.2$ ) и при температурах выше 77 К. Недавно были проведены более подробные исследования этой системы [3] при изменении  $x$  от нуля до единицы. Как хорошо известно, в чистом титанате бария при снижении температуры происходит три последовательных фазовых перехода: из кубической фазы  $m3m$  в тетрагональную  $4mm$ , затем в ромбическую  $mm2$  и, наконец, в тригональную (ромбоэдрическую)  $3m$ . В  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  температуры всех трех переходов понижаются при уменьшении  $x$ , и почти совпадают вблизи значений  $x = 0.15$  и  $T = 100$  К. Ниже этих значений  $x$  и  $T$  наблюдается лишь один фазовый переход в одну из трех перечисленных фаз:  $4mm$ ,  $mm2$  или  $3m$ . Установить симметрию сегнетоэлектрической фазы при  $x < 0.15$  пока не удалось [3]. При изменении  $x$  от 1.0 до примерно 0.15 наблюдается линейная зависимость температуры перехода  $T_c$  от  $x$ . Для перехода  $m3m-4mm$  такая зависимость может быть выражена приближенным соотношением  $T_c(K) = (360x + 40)$ . При  $0.035 < x < 0.15$  для температуры перехода выполняется соотношение  $T_c(K) = 300(x - x_c)^{1/2}$ , где  $x_c = 0.035$ . Для  $x < x_c$  в системе наблюдается стеклоподобное поведение [3].

Механизм фазовых переходов в рассматриваемой системе еще далеко не выяснен даже при больших  $x$ , при которых рассматривается вклад элементов перехода как типа смещения, так и типа порядок-беспорядок. Метод комбинационного (рамановского) рассеяния света известен как один из тонких методов изучения динамики решетки и фазовых переходов, однако работы по рамановскому рассеянию света в системе  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  практически отсутствуют. Вместе с тем имеется большое количество интересных работ, посвященных другим кристаллам со структурой перовскита. Римаи и др. [4], Дидоменико и др. [5], Скалабрия и др. [6] и Шавес и др. [7] изучали спек-

тры Рамана в тетрагональной фазе титаната бария, провели классификацию фононных мод и обсуждали поведение мягкой моды. Лабиди и др. [8] исследовали рассеяние Рамана во всех трех сегнетоэлектрических фазах титаната бария и сделали вывод о преобладании механизма смещения при фазовых переходах. Бернс и Скотт [9,10] и Бернс [11] выполнили измерения спектров Рамана в твердых растворах  $BaTiO_3-PbTiO_3$  и  $PbTiO_3-PbZrO_3$ , используя образцы главным образом в виде порошков. Подробные исследования сегнетоэлектрических перовскитов  $PbTiO_3$  и  $KNbO_3$  выполнены в [12-14]. Детально изучались спектры Рамана и в  $SrTiO_3$  [15-18].

Приступая к исследованиям фазовых переходов в твердых растворах  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  с помощью рассеяния Рамана, мы прежде всего поставили задачу проследить за эволюцией спектров во всем интервале составов от  $x = 1.0$  до 0. Для решения этой задачи все измерения проводились при температуре 6 К, когда твердые растворы при любых  $x$  находятся в низкотемпературной фазе и а priori не претерпевают никаких фазовых переходов. Детали этих исследований изложены в [19], в настоящей же работе будет рассмотрен вопрос о концентрационной зависимости частот фононных мод для системы  $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  и будет дана оценка коэффициентов Грюнайзена.

### 1. Правила отбора и спектры Рамана в $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$

Рассмотрим кратко правила отбора для рамановского рассеяния [20,21] в кристаллах  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$ . Для кристаллов со структурой перовскита обычно принято начинать рассмотрение с кубической фазы  $m3m$ . При одной формульной единице в примитивной ячейке для перовскита  $ABO_3$  имеются двенадцать оптических мод, которые преобразуются по  $3F_{1U} + F_{2U}$  неприводимым представлениям кубической группы  $m3m$ . Эти моды не активны в рамановском рассеянии. Кроме того, мода  $F_{2U}$  не активна в ИК-поглощении (слепая (silent) мода).

В тетрагональной фазе  $4mm$  моды  $F_{1U}$  и  $F_{2U}$  расщепляются на  $(A_1 + E)$  и  $(B_1 + E)$  соответственно,

а в ромбической фазе  $mm2$  возникают моды  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$ . В интересующей нас тригональной фазе  $3m$  моды  $F_{1U}$  и  $F_{2U}$  расщепляются соответственно на моды  $(A_1 + E)$  и  $(A_2 + E)$ , из которых активными в рамановском рассеянии являются полярные моды  $A_1$  и  $E$ . Известно, что дальнедействующее электростатическое взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению на поперечные  $TO$ - и продольные  $LO$ -моды. Для  $A_1$ -фононов поляризация направлена вдоль оси  $z$ , и волновой вектор  $\mathbf{q}$  параллелен оси  $z$  для  $LO$ -фононов и лежит в плоскости  $xy$  для  $TO$ -фононов. Вектор поляризации  $E$ -фононов лежит в плоскости  $xy$  с волновым вектором  $q$  в плоскости  $xy$  для  $LO$ -фононов и вдоль оси  $z$  для  $TO$ -фононов.

Для полярных мод, как известно, рассеяние света определяется тензором третьего ранга

$$e_{2i} = \alpha_{ikl} e_{1k} \kappa_l, \quad (1)$$

где  $\mathbf{e}_1$  и  $\mathbf{e}_2$  — единичные векторы вдоль направления поляризации падающего (1) и рассеянного (2) света,  $\boldsymbol{\kappa}$  — единичный вектор вдоль направления поляризации фононов.

Для тригональной фазы  $3m$  с осями  $x$ ,  $y$ ,  $z$  вдоль направлений  $[1\bar{1}0]$ ,  $[11\bar{2}]$ ,  $[111]$ , соответственно, имеем следующие отличные от нуля компоненты тензора  $\alpha_{ikl}$  (ось  $x$  перпендикулярна плоскости симметрии):

$$\begin{aligned} A_1(z) & \quad xx = yy, & \quad zz, \\ E(x) & \quad xy = yx, & \quad xz = zx, \\ E(y) & \quad xx = -yy, & \quad yz = zy. \end{aligned}$$

Третий индекс, обозначающий поляризацию фононов, приведен в скобках.

Спектры Рамана в титанате бария состоят из ряда сильных линий с частотами в области 180, 270, 310, 520 и 720  $\text{cm}^{-1}$  и более слабой линии с частотой около 480  $\text{cm}^{-1}$ .

Спектры Рамана в титанате стронция также хорошо известны [15–18]. В кубической фазе рассеяние запрещено, однако экспериментально наблюдается ряд широких полос, связанных с процессами второго порядка. При температурах ниже точки структурного фазового перехода  $T_a = 110 \text{ K}$  в тетрагональной фазе  $D_{4h}$  активными становятся фононы с симметрией  $A_{1g}$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  и  $E_g$  и возникают пять новых линий с частотами 15, 48, 146, 235 и 460  $\text{cm}^{-1}$  (частоты указаны для температуры 15 K). Кроме того, при низких температурах остаются широкие полосы, связанные с рассеянием второго порядка [17], и наблюдается еще ряд слабых линий в области частот 170, 550 и 790  $\text{cm}^{-1}$  [14,16,17].

В керамических образцах отдельные зерна имеют случайную ориентацию кристаллографических осей по отношению к волновому вектору света и соответственно к волновому вектору фононов  $\mathbf{q}$ . При

слабой анизотропии, когда расщепление  $A_1$ - и  $E$ -фононов меньше, чем  $LO$ - $TO$ -расщепление (что в общем случае выполняется для сегнетоэлектрических перовскитов), фононы остаются чисто продольными и чисто поперечными, но имеют смешанную ( $M$ ) симметрию  $A_1$  и  $E$ . Частоты фононов определяются следующими выражениями [10,20,21]:

$$\begin{aligned} \omega_{M,TO}^2 &= \omega_{E,TO}^2 \cos^2 \theta + \omega_{A_1,TO}^2 \sin^2 \theta, \\ \omega_{M,LO}^2 &= \omega_{A_1,LO}^2 \cos^2 \theta + \omega_{E,LO}^2 \sin^2 \theta, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\theta$  — угол между волновым вектором фононов  $\mathbf{q}$  и осью  $z$ .

Уравнения (2), таким образом, определяют ширину и форму линии в спектре Рамана для керамических образцов при случайной ориентации осей в отдельных зернах. Если различие между  $\omega_{A_1,TO}$  и  $\omega_{E,TO}$ , а также между  $\omega_{A_1,LO}$  и  $\omega_{E,LO}$  относительно невелико, то спектральные линии (полосы) в рамановских спектрах керамики не должны претерпевать значительного уширения по сравнению с монокристаллом. Кроме того, все линии в спектрах керамики должны иметь в основном смешанную симметрию  $M = A_1 + E$ . Вместе с тем спектры Рамана в керамике должны быть существенно богаче, чем в монокристалле определенной ориентации, отражая сразу все возможные ориентации монокристалла [10].

## 2. Методика эксперимента и экспериментальные результаты

Все эксперименты проводились в основном на керамических образцах и лишь в отдельных случаях использовались монокристаллы [19]. Для приготовления образцов применялась обычная керамическая технология. В качестве исходных материалов использовались  $\text{BaCO}_3$  марки ХЧ,  $\text{SrCO}_3$  марки ОСЧ 7-2 и  $\text{TiO}_2$  марки ОСЧ 7-3. Соответствующая смесь исходных материалов подвергалась предварительному обжигу на воздухе в течение 2h при температуре 1000°С. Из вновь растертой шихты прессовались таблетки диаметром около 10 mm и толщиной 2 mm. Окончательный обжиг проводился при температурах до 1480°С. По данным рентгеноструктурного анализа, все образцы были однофазными со структурой перовскита. Измерения параметра решетки показали, что параметр как функция от  $x$  следует почти точно линейному закону Вегарда.

Измерения спектров Рамана проводились с помощью аргонового лазера на длине волны 514.5 и 488 nm в геометрии обратного рассеяния. Лазерный луч фокусировался на образец до диаметра  $10^{-2}$  cm. Использовались два модифицированных спектрометра на базе двойных монохроматоров ДФС-24 и У-100. Спектры регистрировались в режиме многократного сканирования с шагом  $1 \text{ cm}^{-1}$ . Время накопления

в диапазоне от 10 до  $1000\text{ cm}^{-1}$  составляло от 5 до 30 min. В качестве фотодетектора использовался охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-79.

Конкретные спектры Рамана для образцов с разными значениями  $x$  приведены в [19]; здесь же дадим лишь общее описание спектров.

В спектрах керамики  $\text{BaTiO}_3$  наблюдаются семь четких линий: узкие линии при  $173, 188$  и  $312\text{ cm}^{-1}$ , широкие полосы (ширина на половине высоты около  $20\text{ cm}^{-1}$ ) при  $263, 533$  и  $715\text{ cm}^{-1}$  и небольшой, но четкий пик при  $488\text{ cm}^{-1}$ .

При изменении  $x$ , т. е. при изменении состава твердых растворов, наблюдаются определенные изменения частот  $\omega$  фононных мод. Кроме того, в интервале значений  $x$  примерно от 0.9 до 0.1 в спектре появляется широкая и практически бесструктурная полоса в области от  $100$  до  $120\text{ cm}^{-1}$ . На рис. 1, 2 приведены зависимости частот отдельных линий в спектрах Рамана от состава твердых растворов при температуре 6 К.

Эволюция частот фононных мод при изменении  $x$  сводится к следующему.

Частоты низкочастотных линий  $173$  и  $188\text{ cm}^{-1}$  при уменьшении  $x$  понижаются с одновременным уменьшением интенсивности линий, так что в области значений  $x$  около 0.5 эти линии исчезают. При концентрациях от 0.3 до 0.65 возникают три новых линии со смещенными вниз частотами. Самая низкочастотная из этих линий, имеющая при  $x = 0.55$  частоту  $100\text{ cm}^{-1}$ , при дальнейшем уменьшении  $x$  продолжает смещаться вниз и при  $x = 0$  отвечает, по-видимому, мягкой фононной моде с  $E_g$ -симметрией. Со второй мягкой модой с  $A_{1g}$ -симметрией связана, возможно, другая ветвь зависимости  $\omega(x)$  с частотой  $100\text{ cm}^{-1}$  при  $x = 0.25$ . Показанная пунктирной

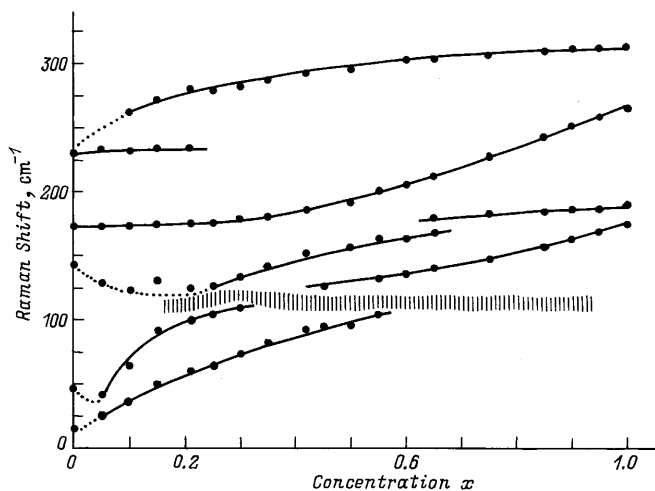


Рис. 1. Концентрационная зависимость фононных частот в твердых растворах  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  для низкочастотных фононных мод. Заштрихованная область обозначает полосу в спектре, которая связана с рассеянием первого порядка, обусловленным беспорядком в твердом растворе.

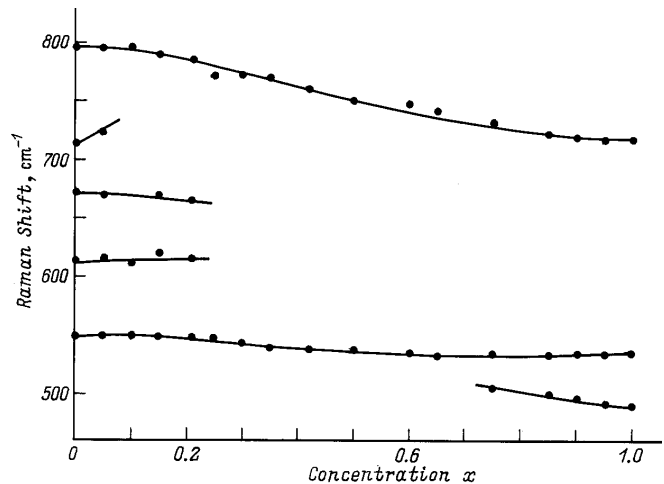


Рис. 2. Концентрационная зависимость фононных частот в твердых растворах  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  для высокочастотных фононных мод.

кривой ветвь проявляется сначала в виде плеча на сильной линии с более низкой частотой, а затем в виде очень слабого пика. Генетическую связь этой очень слабой линии с сильной линией  $145\text{ cm}^{-1}$  при  $x = 0$  нельзя считать установленной. Частота сильной линии  $263\text{ cm}^{-1}$  монотонно понижается при уменьшении  $x$ , при этом линия остается сильной и при  $x = 0$  соответствует, по-видимому, линии с частотой  $172\text{ cm}^{-1}$ . Аналогичным образом изменяется частота линии  $312\text{ cm}^{-1}$ , но интенсивность этой линии снижается при уменьшении  $x$ .

Частоты высокочастотных линий  $488, 533$  и  $716\text{ cm}^{-1}$  монотонно возрастают при уменьшении  $x$ , при этом слабая линия  $488\text{ cm}^{-1}$  исчезает при  $x = 0.7$ .

Интенсивность ряда линий, существующих в чистом  $\text{SrTiO}_3$ , при возрастании  $x$  уменьшается, и при некотором  $x$  они становятся ненаблюдаемыми. Это, например, имеет место для триплета широких линий с частотами  $615, 672$  и  $715\text{ cm}^{-1}$ .

### 3. Обсуждение результатов

Из сравнения спектров для керамики с литературными и нашими данными по поляризованным спектрам монокристаллов можно сделать вывод о том, что в чистом титанате бария частоты  $173, 263$  и  $533\text{ cm}^{-1}$  относятся к  $TO$ -фононам, частоты  $188$  и  $715\text{ cm}^{-1}$  — к  $LO$ -фононам, а в частоты  $312$  и  $488\text{ cm}^{-1}$  вносят вклад и  $TO$ - и  $LO$ -фононы.

Как следует из рис. 1, 2, в твердых растворах  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  по мере повышения содержания  $\text{SrTiO}_3$  (уменьшение  $x$ ) частоты низкочастотных фононных линий ( $\lesssim 300\text{ cm}^{-1}$ ) понижаются, а частоты высокочастотных фононов повышаются. Для низкочастотных фононов картина зависимости  $\omega(x)$  имеет достаточно сложный характер (рис. 1). Характер-

**Таблица 1.** Частоты  $\omega$ , производные  $d\omega/dx$  и коэффициенты Грюнайзена  $\gamma^*$  в  $\text{SrTiO}_3$ 

$\omega, \text{cm}^{-1}$	$d\omega/dx, \text{cm}^{-1}$	$\gamma^*$
15	100	-100
46	-80	20
143	-300	30
172	20	-2
550	-5	0.1
614	15	-0.3
672	-30	0.6
714	200	-4
796	-10	0.2

Примечание. Здесь и в табл. 2 коэффициенты  $\gamma^*$  получены с помощью соотношения (10), т. е. при предположении, что примесным вкладом  $(\partial\omega/\partial x)_V$  можно пренебречь.

ной особенностью низкочастотных спектров является, как уже отмечалось, возникновение в спектре рассеяния широкой и почти бесструктурной полосы в области примерно от 100 до 120  $\text{cm}^{-1}$ . Такую особенность в спектре можно объяснить рассеянием Рамана первого порядка, связанным с наличием беспорядка в твердом растворе [14]. В нашем случае это может быть рассеяние на акустических фононах с границы зоны Бриллюэна, которое можно описать следующим образом.

Для стоксова рассеяния имеем

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = 0, \quad (3)$$

где  $\mathbf{q}$ , как и раньше, есть волновой вектор фононов,  $\mathbf{k}_1$  и  $\mathbf{k}_2$  — волновые векторы падающего и рассеянного света соответственно.

Если  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\max}$ , где  $\mathbf{q}_{\max}$  — волновой вектор фононов на границе зоны Бриллюэна, то условие (3) не выполняется. Однако если в рассеивающей среде существует беспорядок и имеется пространственная Фурье-компонента с периодичностью  $K = q_{\max}$  (так называемые "замороженные" фононы), то условие (3) может быть выполнено, и процесс рассеяния на фононах с  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\max}$  будет разрешен. Для акустических  $TA$ -фононов с частотой около 100  $\text{cm}^{-1}$  и с  $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\max}$  имеется высокая плотность состояний, поэтому процесс рассеяния на  $TA$ -фононах будет доминировать по сравнению с другими возможными процессами. Следует отметить, что беспорядок в твердом растворе может быть и динамической природы с характерными частотами меньше рамановских частот.

Сложная картина зависимости  $\omega(x)$  на рис. 1 связана с взаимодействием мод друг с другом, в частности, как видно из рис. 1, наблюдается расталкивание фононных мод из-за взаимодействия с полосой, обусловленной беспорядком.

Остановимся далее на поведении двух самых низкочастотных мод на рис. 1. По-видимому, они гене-

тически связаны с мягкими фононными модами  $E_g$  и  $A_{1g}$ , которые в чистом  $\text{SrTiO}_3$  имеют частоты 15 и 46  $\text{cm}^{-1}$  соответственно и возникают при структурном фазовом переходе  $T_a \simeq 110\text{K}$ . При введении Ва в  $\text{SrTiO}_3$  температура структурного фазового перехода понижается, а при значениях  $x$  около 0.05 переход вообще исчезает [3]. Уменьшение частоты  $A_{1g}$  фонона при  $x = 0.05$  и ее увеличение при дальнейшем возрастании  $x$  (рис. 1) могут быть связаны именно с такой зависимостью  $T_a$  от  $x$ .

Рассмотрим теперь более подробно концентрационную зависимость частот фононных мод. Экспериментальные значения  $d\omega/dx$  приведены в табл. 1 и 2.

Для зависимости частоты  $\omega$  от  $x$  можно записать следующее выражение:

$$d\omega/dx = (\partial\omega/\partial x)_V + (\partial\omega/\partial V)(\partial V/\partial x). \quad (4)$$

В свою очередь

$$\partial\omega/\partial V = (\partial\omega/\partial P)(\partial P/\partial V) = -(B/V)(\partial\omega/\partial P), \quad (5)$$

где  $B$  — объемный модуль.

Используя выражение для коэффициента Грюнайзена

$$\gamma = -(d \ln \omega / d \ln V)_{P=0} = (B/\omega)(d\omega/dP)_{P=0}, \quad (6)$$

запишем зависимость частоты  $\omega$  от концентрации  $x$  в следующем виде:

$$d\omega/dx = (\partial\omega/\partial x)_V - \gamma(\omega/V)(\partial V/\partial x). \quad (7)$$

Для системы  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$  имеем [3]  $(1/V)(\partial V/\partial x) = 7.5 \cdot 10^{-2}$  и тогда в окончательном виде получаем

$$d\omega/dx = (\partial\omega/\partial x)_V - 7.5 \cdot 10^{-2} \gamma \omega. \quad (8)$$

Таким образом, как следует из выражения (4),  $d\omega/dx$  состоит из вклада, связанного только с введением примеси при неизменном объеме решетки

**Таблица 2.** Частоты  $\omega$ , производные  $d\omega/dx$ , коэффициенты Грюнайзена  $\gamma$  и  $\gamma^*$  и производные  $(\partial\omega/\partial x)_V$  (примесный вклад) для  $\text{BaTiO}_3$ 

$\omega, \text{cm}^{-1}$	$d\omega/dx, \text{cm}^{-1}$	$\gamma^*$	$\gamma$	$(\partial\omega/\partial x)_V \text{cm}^{-1}$
173	110	-8	-	-
188	30	-2	-	-
263	150	-8	-1	130
312	25	-1	$\pm 0.1$	(23-27)
488	-70	2	$\pm 0.1$	-(66-74)
533	-5	0.1	$\pm 0.1$	-(1-9)
716	-30	0.5	$\pm 0.1$	-(25-35)

Примечание. Оценочные значения коэффициентов Грюнайзена  $\gamma$  взяты из [22]. Примесный вклад  $(\partial\omega/\partial x)_V$  получен при использовании этих значений  $\gamma$  с помощью соотношения (8).

(примесный вклад), и вклада, обусловленного только изменением объема (объемный вклад). Объемный вклад определяется коэффициентом Грюнайзена для соответствующей моды (см. (7)). Выделить из экспериментального значения  $d\omega/dx$  один из вкладов можно, только зная другой вклад. Согласно (8), при известном коэффициенте Грюнайзена  $\gamma$  возможно определение примесного вклада, и наоборот: зная примесный вклад, можно определить коэффициент Грюнайзена.

Из (8) для коэффициента Грюнайзена имеем

$$\gamma = -(13.3/\omega)((d\omega/dx) - (\partial\omega/\partial x)_V). \quad (9)$$

Коэффициенты Грюнайзена можно определить, например, из зависимости частоты фононной моды от всестороннего давления согласно (6). К сожалению, насколько нам известно, такие эксперименты для  $\text{SrTiO}_3$  отсутствуют, а для  $\text{BaTiO}_3$  имеется лишь одна работа [22] по спектрам Рамана при всестороннем давлении.

Для некоторой грубой оценки коэффициента Грюнайзена из наших экспериментов будем считать, что примесным вкладом можно пренебречь. Обозначим полученный таким способом коэффициент Грюнайзена через  $\gamma^*$ . Согласно (9), имеем

$$\gamma^* = -(13.3/\omega)(d\omega/dx). \quad (10)$$

Следует при этом отметить, что о коэффициентах Грюнайзена для фононных мод можно говорить лишь для фононных линий первого порядка. В остальных же случаях речь идет лишь о некоторых эффективных коэффициентах, характеризующих взаимодействие мод.

В табл. 1 приведены экспериментальные значения  $d\omega/dx$  и полученные из них значения  $\gamma^*$  для  $\text{SrTiO}_3$ . В табл. 2 аналогичные данные представлены для  $\text{BaTiO}_3$ . В этом случае можно использовать экспериментальные результаты работы [22] для оценки коэффициентов  $\gamma$ . Так, из этой работы следует, что для  $\text{BaTiO}_3$  при комнатной температуре коэффициенты Грюнайзена практически равны нулю для мод 310, 477, 520 и  $720 \text{ cm}^{-1}$  (можно, по-видимому, считать, что  $\gamma$  не превышает по абсолютной величине значений 0.1) и составляют величину порядка  $-1$  для моды  $260 \text{ cm}^{-1}$ . С использованием этих значений  $\gamma$  проведена оценка примесного вклада  $(\partial\omega/\partial x)_V$  (табл. 2).

Из табл. 2 следует, что примесный вклад в концентрационную зависимость частот фононных мод велик и часто является определяющим, т. е. пренебрегать им нельзя.

Автор благодарит М.В. Белоусова за обсуждение результатов.

Работа поддержана Международным научным фондом (грант R3U000).

## Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977).
- [2] G.A. Smolensky, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov, N.K. Yushin. Ferroelectrics and Related Materials. Gordon & Breach (1984).
- [3] V.V. Lemanov, E.P. Smirnova, P.P. Syrnikov, E.A. Tarakanov. Phys. Rev. **B54**, 3151 (1996).
- [4] L. Rimai, J.L. Parsons, J.T. Hickmott, T. Nakamura. Phys. Rev. **168**, 623 (1968).
- [5] M.Di Domenico, S.H. Wemple, S.P.S. Porto. Phys. Rev. **174**, 523 (1968).
- [6] A. Scalabria, A.S. Shaves, D.S. Shim, S.P.S. Porto. Phys. Stat. Sol. (b) **79**, 731 (1977).
- [7] A. Shaves, R.S. Katiyar, S.P.S. Porto. Phys. Rev. **B10**, 3522 (1974).
- [8] K. Laabidi, M.D. Fontana, B. Janno. Solid. State Commun. **76**, 765 (1990).
- [9] G. Burns, B.A. Scott. Solid. Commun. **9**, 813 (1971).
- [10] G. Burns, B.A. Scott. Phys. Rev. Lett. **25**, 1191 (1970).
- [11] G. Burns. Phys. Rev. **B10**, 1951 (1974).
- [12] G. Burns, B.A. Scott. Phys. Rev. **B7**, 3088 (1973).
- [13] A.M. Quittet, M.I. Bell, M. Krauzman, P.M. Racciah. Phys. Rev. **B14**, 5068 (1976).
- [14] M.D. Fontana, G.E. Kugel, G. Metrat, C. Carabatos. Phys. Stat. Sol. (b) **103**, 211 (1981).
- [15] W.G.Nilsen, J.G. Skinner. J. Chem. Phys. **48**, 2240 (1968).
- [16] P.A. Fleury, J.F. Scott, J.M. Worlock. Phys. Rev. Lett. **18**, 16 (1968).
- [17] H. Uwe, T. Sakudo. Phys. Rev. **B13**, 271 (1976).
- [18] U. Bianchi, W.Kleemann, J.G. Bednorz. J. Phys. Cond. Matter **6**, 1229 (1994).
- [19] М.В. Белоусов, И.Н. Гончарук, В.Ю. Давыдов, И.Э. Козин, В.В. Леманов, П.П. Сырников, Т.А. Шапльгина. Готовится к печати.
- [20] H. Poulet, J.P. Mathieu. Spectres de Vibration et Symetrie des Cristaux. Gordon & Breach (1970).
- [21] W. Hayes, R. Loudon. Scattering of Light by Crystals. J. Wiley & Sons (1978).
- [22] A.K. Sood, N. Chandrabhas, D.V.S. Muthu, A. Jayaraman. Phys. Rev. **B51**, 8892 (1995).