

- [4] Нечипоренко И. Н. // ФНТ. 1975. Т. 1. № 11. С. 1481—1495.  
 [5] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Квантовая механика. М.: Наука, 1974. С. 752.  
 [6] Berton A., Sharon B. // J. Appl. Phys. 1968. V. 39. N 2. P. 1367—1368.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
22 сентября 1988 г.  
В окончательной редакции  
6 января 1989 г.

УДК 537.94

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989  
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

## ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ $P, T$ -ДИАГРАММЫ НЕСОРАЗМЕРНОГО СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ МЕТОДОМ ОПТИЧЕСКОГО ДВУПРЕЛОМЛЕНИЯ

О. Г. Влох, А. В. Китык, О. М. Мокрый,  
В. В. Кириленко, И. Д. Олексанюк, С. А. Пирога

Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  являются представителями обширной группы кристаллов  $A_2\text{BX}_4$  со структурой типа  $\beta\text{-K}_2\text{SeO}_4$  при комнатной температуре. При охлаждении они претерпевают последовательность ряда фазовых переходов из исходной параэластической фазы (ПФ) с симметрией

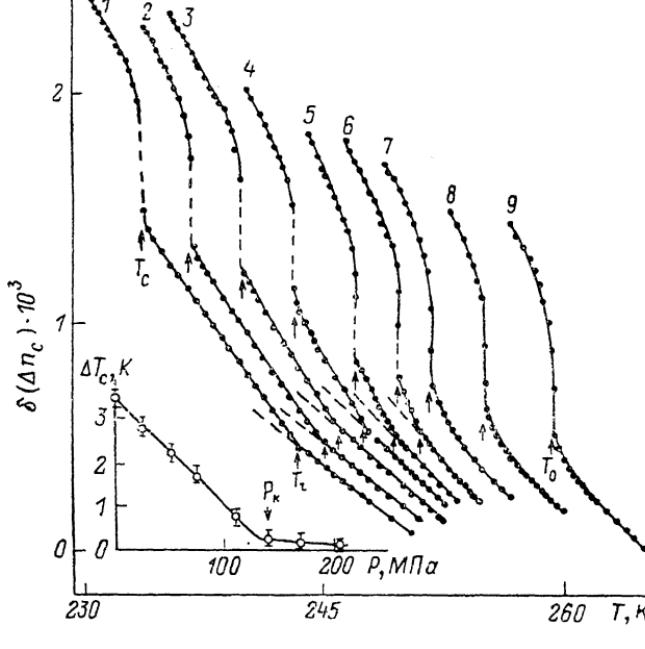


Рис. 1. Изобарические температурные зависимости оптического двупреломления  $\delta(\Delta n_c) \cdot 10^3$  кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  при различных значениях гидростатического давления.

$P$ , МПа: 1 — 0,1, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 75, 5 — 110, 6 — 125, 7 — 140, 8 — 170, 9 — 205.  
На вставке — барическая зависимость температурного гистерезиса перехода СФ — НФ.

$Pn_{\text{pa}}$  при  $T_c = 243$  К в несоразмерную фазу (НФ), при  $T_c = 230$  К — в собственную сегнетоэластическую соразмерную фазу (СФ) с симметрией  $P2_1/n11$ , при  $T_{L_1} = 165$  К — в собственную сегнетоэластическую фазу с симметрией  $P\bar{1}$  и при  $T_{L_2} = 85$  К — в фазу с симметрией  $P\bar{1}$  и удвоенным периодом элементарной ячейки вдоль  $b$ -оси кристалла [1-4]. Темпера-

турные зависимости диэлектрической проницаемости характеризуются изломами при  $T_c$  и  $T_{L_2}$ , а также незначительными скачками при  $T_e$  и  $T_{L_1}$ , что указывает на неполярную природу низкотемпературных фаз [4]. Фазовые переходы в  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  связываются с ротационной волной четырех тетраэдров в элементарной ячейке, причем в исходной фазе наблюдаются большие термические флуктуации указанной волны [1]. В НФ мягкая мода конденсируется вблизи центра зоны Бриллюэна с волновым вектором  $q \approx 0.15a^*$ . Переход НФ—СФ сопровождается скачком упругой постоянной  $c_{44}$ , что связано с билинейным взаимодействием между параметром порядка и сдвиговой компонентой деформации  $u_{bc}$  [4]. При этом волновой вектор модуляции  $q$  скачком падает к нулю, а переход из исходной в СФ характеризуется параметром порядка, преобразующимся по одномерному неприводимому представлению  $B_{1g}$  группы симметрии ПФ [5].

Цель настоящей работы — исследование фазовой  $P$ ,  $T$ -диаграммы кристаллов  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  в области переходов ПФ—НФ—СФ, методом оптического двупреломления.

Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  выращивались из расплава методом Бриджмена. Полученные кристаллы имели хорошее оптическое качество и обладали плоскостью спайности, перпендикулярной  $c$ -оси кристалла. Их установка в кристаллографической системе координат проводилась рентгенов-

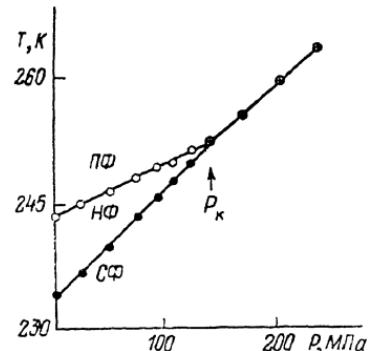


Рис. 2. Фазовая  $P, T$ -диаграмма кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ .

Линия ФП  $T_c(P)$  соответствует режиму нагревания.

ским методом, согласно [1], так что  $a=10.248 \text{ \AA}$ ,  $b=7.927 \text{ \AA}$ ,  $c=13.901 \text{ \AA}$ . Температурные зависимости оптического двупреломления изучались методом Сенармона ( $\lambda=6328 \text{ \AA}$ ) с точностью  $10^{-7}$ . Для оптических температурных исследований использовалась оптическая камера, позволяющая проводить измерения при давлениях 0.1—300 МПа и температурах 200—400 К. Скорость изменения температуры не превышала 0.15 К/мин.

На рис. 1 приведены изобарические температурные зависимости двупреломления для  $c$ -среза кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ , измеренные в режиме нагревания. В условиях атмосферного давления ( $P=0.1 \text{ MPa}$ ) зависимость  $\delta(\Delta n_c)=f(T)$  характеризуется аномальным поведением в области переходов ПФ—НФ—СФ и хорошо согласуется с ранее проведенными в [4] исследованиями температурных зависимостей двупреломления. При этом в области  $T_c$  наблюдается скачкообразное изменение величины двупреломления, а при  $T_i$  — излом указанных зависимостей, что соответствует переходам первого и второго рода. Для перехода первого рода из НФ в СФ также имеет место температурный гистерезис  $\Delta T_c=3.4 \text{ K}$ . Ниже  $T_c$  зависимости  $\delta(\Delta n_c)=f(T)$  носят качественный характер в связи со значительным вращением оптической индикаторы вокруг  $a$ -оси кристалла в моноклинной СФ. Резкое изменение величины двупреломления при  $T_c$  обусловлено скачкообразным возникновением компоненты спонтанной деформации  $u_{bc}$ , приводящим как к повороту оптической индикаторы, так и к изменению ее главных показателей преломления. С приложением гидростатического давления происходит смещение точек фазовых переходов  $T_c$  и  $T_i$  в область высоких температур. При этом величины скачков двупреломления при  $T=T_c$  и температурного гистерезиса  $\Delta T_c$  (вставка на рис. 1) уменьшаются, что свидетельствует об ослаблении степени первичности перехода НФ—СФ. С повышенiem давления также наблюдается сужение температурного интервала существования НФ, и при  $P_k=140 \text{ MPa}$  она полностью исчезает. Выше  $P_k$  в кристаллах  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  происходит непосредственный переход из ПФ в СФ при  $T=T_0$ . Плавный характер из-

менения двупреломления, а также практическое отсутствие температурного гистерезиса в области  $T_0$  указывают на второй род перехода ПФ—СФ.

На основании проведенных исследований построена фазовая  $P$ ,  $T$ -диаграмма кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  (рис. 2). Из этого рисунка видно, что ширина НФ с повышением давления линейно уменьшается, и при  $P=P_k$  и  $T_k=253$  К наблюдается слияние линий фазовых переходов первого рода  $T_c(P)$  и второго рода  $T_i(P)$  в одну линию фазовых переходов второго рода  $T_0(P)$ . Полученная особая критическая точка на фазовой  $P$ ,  $T$ -диаграмме с координатами  $P_k$ ,  $T_k$  является по существу тройной точкой, разделяющей паразаэластическое, несоразмерное и сегнетоэластическое состояния кристалла. Подобные тройные точки ранее были обнаружены в ферромагнетике  $\text{MnP}$  [6], а также в сегнетоэлектриках  $\text{RbH}_3(\text{SeO}_3)_2$  [7] и  $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$  [8] и получили название точек Лифшица. В первом случае точка Лифшица разделяла парамагнитное, геликоидальное и ферромагнитное состояния. Во втором — паразаэлектрическое, сегнетоэлектрическое и несоразмерно-модулированное состояния.

Вместе с тем на основе полученных результатов нельзя сделать вывода о том, что обнаруженная тройная точка на фазовой  $P$ ,  $T$ -диаграмме кристаллов  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  является точкой Лифшица. В частности, характерной особенностью точек Лифшица является стремление волнового вектора модуляции  $\mathbf{q}$  к нулю при  $P \rightarrow P_k$  [9–11], что заведомо неочевидно в случае сегнетоэластического кристалла. Для выяснения природы указанной тройной точки необходима постановка соответствующих экспериментов, а также разработка феноменологической теории.

Из фазовой  $P$ ,  $T$ -диаграммы кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  также определены барические коэффициенты сдвига температур фазовых переходов  $dT_c/dP$ ,  $dT_i/dP$  и  $dT_0/dP$ , которые равны соответственно 0.13, 0.06 и 0.10 К/МПа. Положительное значение этих коэффициентов свидетельствует об определяющей роли механизма упорядочения в природе указанных фазовых переходов.

Авторы признательны А. П. Леванюку за ценные замечания к данной работе.

#### Список литературы

- [1] Altermatt D., Arend H., Gramlich V., Niggli A., Petter W. // Acta Cryst. 1984. V. 40B. N 4. P. 347–350.
- [2] Plesko B., Kind R., Arend H. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. N 1. P. 87–94.
- [3] Семин Г. К., Алимов А. П., Бурбело В. М. и др. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1978. Т. 42. № 10. С. 2095–2100.
- [4] Pesko S., Dvorak V., Kind R., Trendil A. // Ferroelectrics. 1981. V. 36. N 15. P. 331–334.
- [5] Maeda M., Honda A., Yamada N. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 9. P. 3219–3224.
- [6] Beccera C. C., Shapiro Y., Oliveira N. R., Chang T. S. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 44. N 25. P. 1692–1695.
- [7] Levstic A. C., Filipic C., Prelovsek P., Blinc R., Shuvalov L. A. // Phys. Rev. Lett. 1985. V. 54. N 14. P. 1567–1569.
- [8] Сливка П. Г., Герзаныч Е. И., Тягур Ю. И., Гурзан М. Н. // ФТТ. 1985. Т. 25. № 2. С. 526–528.
- [9] Hornreich R. M., Luban M., Shtrikman S. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 35. N 15. P. 1678–1681.
- [10] Асланиян Т. А., Леванюк А. П. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 84–88.
- [11] Michelson A. // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 1. P. 577–592.

Львовский государственный  
университет им. И. Франко  
Львов

Поступило в Редакцию  
20 июля 1988 г.  
В окончательной редакции  
16 января 1989 г.