

KDP. В кристаллах ЛГО обнаружена значительная пространственная анизотропия внутреннего трения. При фазовом переходе аномалия  $Q^{-1}$  при возбуждении колебаний вдоль [010] в 15—20 раз больше по амплитуде, чем аналогичные данные при возбуждении вдоль [100]. Такое поведение  $Q^{-1}$  коррелирует с аномалиями некоторых других свойств ЛГО при ФП. Измерения теплового расширения [4] показали, что температурная производная теплового расширения  $(dL/dT)/L$  в сегнетоэлектрической фазе вблизи ФП вдоль направления [010] в 5 раз больше, чем вдоль направления [100], а при удалении от  $T_c$  — более чем в 50 раз. Сравнение температурных зависимостей скоростей продольных ультразвуковых волн в окрестности температур ФП показывает также, что уменьшение  $v_{[010]}$  составляет около 20 % при  $T_c$  от значения при комнатной температуре, в то время как для  $v_{[100]}$  — всего около 4 % [4]. Кроме того, исследование структурных изменений в ЛГО при СЭ ФП [5] показало: 1) парафаза характеризуется анизотропным тепловым движением атомов, в котором принципиальная ось колебаний направлена между двумя сегнетоэлектрическими конфигурациями; 2) остаток кристаллографической решетки, образованный германатными полиэдрами, претерпевает ФП типа смещения через подавление качающегося движения тетраэдров  $[GeO_4]$ , при котором смещение атомов кислорода достигает почти 0.3 Å и происходит в плоскости (100). По-видимому, такое поведение кристаллической решетки ЛГО приводит к наблюдаемой анизотропии  $Q^{-1}$  в этом материале.

#### Список литературы

- [1] Волнянский М. Д., Кудзин А. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3123—3125.
- [2] Волнянский М. Д., Чертков И. Л. Диэлектрические кристаллы сложных окислов. Днепропетровск, 1987. С. 111—116.
- [3] Смоленский Г. А. и др. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л., 1985.
- [4] Wada M., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 1. P. 193—199.
- [5] Iwata Y., Shibusawa I., Wada M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1987. V. 56. N 7. P. 2420—2427.

Днепропетровский государственный университет  
Днепропетровск

Поступило в Редакцию  
2 марта 1989 г.  
В окончательной редакции  
28 ноября 1989 г.

УДК 537.94+537.226

© Физика твердого тела, том 32, № 5, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 5, 1990

#### ФАЗОВАЯ $P-T$ ДИАГРАММА СОБСТВЕННОГО НЕСОРАЗМЕРНОГО СЕГНЕТОЭЛАСТИКА $Cs_2CdBr_4$ : УПРУГИЕ СВОЙСТВА

О. Г. Влох, А. В. Китык, О. М. Мокрый, В. Г. Грибик

Известно, что значительные по величине внешние воздействия (электрическое поле, механическое напряжение, гидростатическое давление и др.) существенным образом искажают структуру несоразмерных фаз (НФ) сегнетоэлектриков или сегнетоэластиков, вызывая в ряде случаев появление на их фазовых диаграммах тройных точек, в которых сливаются линии несоразмерных и соразмерных фазовых переходов (ФП). Подобного рода точка недавно была обнаружена авторами этой работы на фазовой диаграмме давление—температура ( $P-T$  диаграмме) в собственном несоразмерном сегнетоэластике  $Cs_2CdBr_4$  (подробное изложение результатов будет опубликовано вскоре). При атмосферном давлении эти кристаллы обладают последовательностью трех фазовых переходов: исходная параэластическая фаза (ПФ, пр. группа  $Pnma$ )— $T_c=252$  К →

$\rightarrow \text{НФ} - T_c = 237 \text{ К} \rightarrow$  моноклинная соразмерная собственная сегнетоэлестическая фаза (СФ, пр. группа  $P2_1/n$ )  $- T_L = 158 \text{ К} \rightarrow$  триклиновая сегнетоэластическая фаза (пр. группа  $P\bar{1}$ ) [1-3]. Возникновение модулированной структуры НФ обусловлено конденсацией мягкой моды вблизи центра зоны Бриллюэна с волновым вектором  $k_i = a^* \delta$ , где  $\delta \ll 1$  — параметр несоподобности.

При изучении влияния гидростатического давления на аномалии температурных зависимостей оптического двупреломления нами было установлено, что ширина НФ с повышением давления сужается и при  $P_k = 100 \text{ МПа}$ ,  $T_k = 259 \text{ К}$  происходит слияние линий ФП первого рода  $T_c(P)$  и второго рода  $T_s(P)$  в одну линию собственных сегнетоэластических ФП второго рода  $T_0(P)$ . В связи с сегнетоэластической природой СФ в  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  естественный интерес представляет исследование особенностей температурного поведения их упругих свойств как в области несоподобных ФП, так и в окрестности тройной точки ( $P_k$ ,  $T_k$ ). Результатам этих исследований, в частности, посвящена настоящая работа.

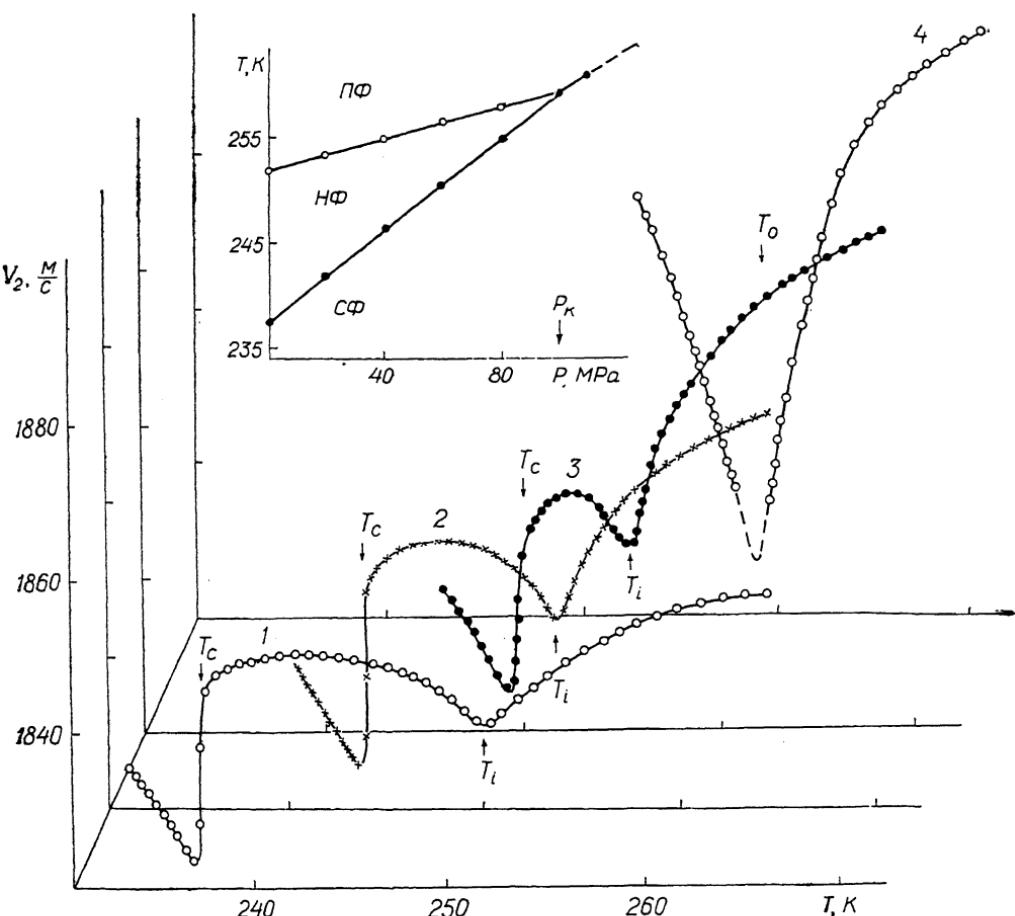
Кристаллы  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  выращивались из расплава методом Бриджмена. Полученные кристаллы обладали совершенной плоскостью спайности, перпендикулярной  $c$ -оси. Установка образцов в кристаллографической системе координат проводилась рентгеновским методом в соответствии с [4] так, что  $a = 10.248$ ,  $b = 7.927$  и  $c = 13.901 \text{ \AA}$ . Скорость звука определялась путем наложения эхо-импульсов согласно методике, описанной в [5]. Частота ультразвуковых волн (УЗВ) 10 МГц.

Температурные зависимости скоростей продольной  $V_2(\mathbf{q} \parallel \mathbf{b}; \mathbf{E} \parallel \mathbf{b})$  и поперечной  $V_4(\mathbf{q} \parallel \mathbf{c}; \mathbf{E} \parallel \mathbf{b})$  УЗВ при различных величинах гидростатического давления приведены на рисунке, *a*, *b*. При атмосферном давлении скорость продольной УЗВ  $V_2$  претерпевает незначительное уменьшение в области  $T_c$  и далее — резкий скачок при переходе из НФ в СФ. Скорость поперечной УЗВ  $V_4$  характеризуется резким изломом при переходе из ПФ в НФ, далее вначале возрастает, а затем уменьшается и при  $T = T_c$  испытывает положительный скачок. Следует отметить, что зависимость  $V_4(T)$  в НФ обладает глобальным термическим гистерезисом, причем при переходе от кривой охлаждения к кривой нагревания и наоборот наблюдаются частные температурные циклы в виде параллелограммов. Подобные термические циклы, как известно, ранее наблюдались по ряду физических свойств во многих кристаллах с НФ (см., например, [6-8]). Под влиянием гидростатического давления аномалии  $V_2(T)$  и  $V_4(T)$  сдвигаются в высокотемпературную область (см. рисунок, *a*, *b*), а температурный интервал НФ сужается. При  $P \geq P_k$  указанные зависимости характеризуются наличием единственной аномалии в окрестности ФП ПФ—СФ при  $T = T_0$ . В точке этого ФП, а также в его некоторой окрестности существенно возрастает затухание УЗВ, что препятствует возможности проведения акустических измерений вблизи  $T_0$ . При  $P > 110-120 \text{ МПа}$  обычно происходит растрескивание образцов, поэтому в настоящей работе не удалось провести исследований для давлений, существенно превышающих  $P_k$ . Построенная на основе акустических исследований фазовая  $P-T$  диаграмма кристалла  $\text{Cs}_2\text{CdBr}_4$  (вставка на рисунке, *a*) хорошо согласуется с диаграммой, полученной из оптических исследований.

Для объяснения аномалий скоростей УЗВ в области ФП рассмотрим свободную энергию взаимодействия деформаций, вызванных упругими волнами, с параметром порядка. Исходя из условий симметрии, свободную энергию запишем в виде

$$F_{q, l} = \alpha Q_{k_i} Q_{-k_i} + \frac{1}{2} \beta (Q_{k_i} Q_{-k_i})^2 + \sum_{i=1}^3 a_i U_i Q_{k_i} Q_{-k_i} + \sum_{i=1}^3 a'_i U_i Q_0^2 + \\ + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 b_i U_i^2 Q_{k_i} Q_{-k_i} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 b'_i U_i^2 Q_0^2 + c Q_0 U_4 + d Q_{k_i}^2 Q_{2k_i} U_4,$$

где  $Q_{k_i}, Q_0$  — нормальные координаты фононов в НФ и СФ соответственно;  $\alpha = \alpha_0(T - T_i)$ ;  $U_i$  — компоненты тензора деформации. Из приведенного выражения следует, что скорость продольной УЗВ  $V_2$  при  $T = T_i$ , за счет третьего члена в  $F_{Q,u}$  должна резко уменьшаться на величину  $\Delta V_2^* \sim a_2^2/\beta$  [9, 10]. Однако, как видно из рисунка,  $a$ , изменение  $V_2$  в окрестности  $T_i$  имеет плавный характер, что, по-видимому, связано с влиянием флуктуаций или дефектов [9]. В НФ  $V_2$  квадратично зависит от амплитуды параметра порядка  $\rho_0$  ( $\Delta V_2^{**} \sim b_2 \rho_0^2$ ,  $\rho_0^2 \sim T_i - T$ ), что следует при учете



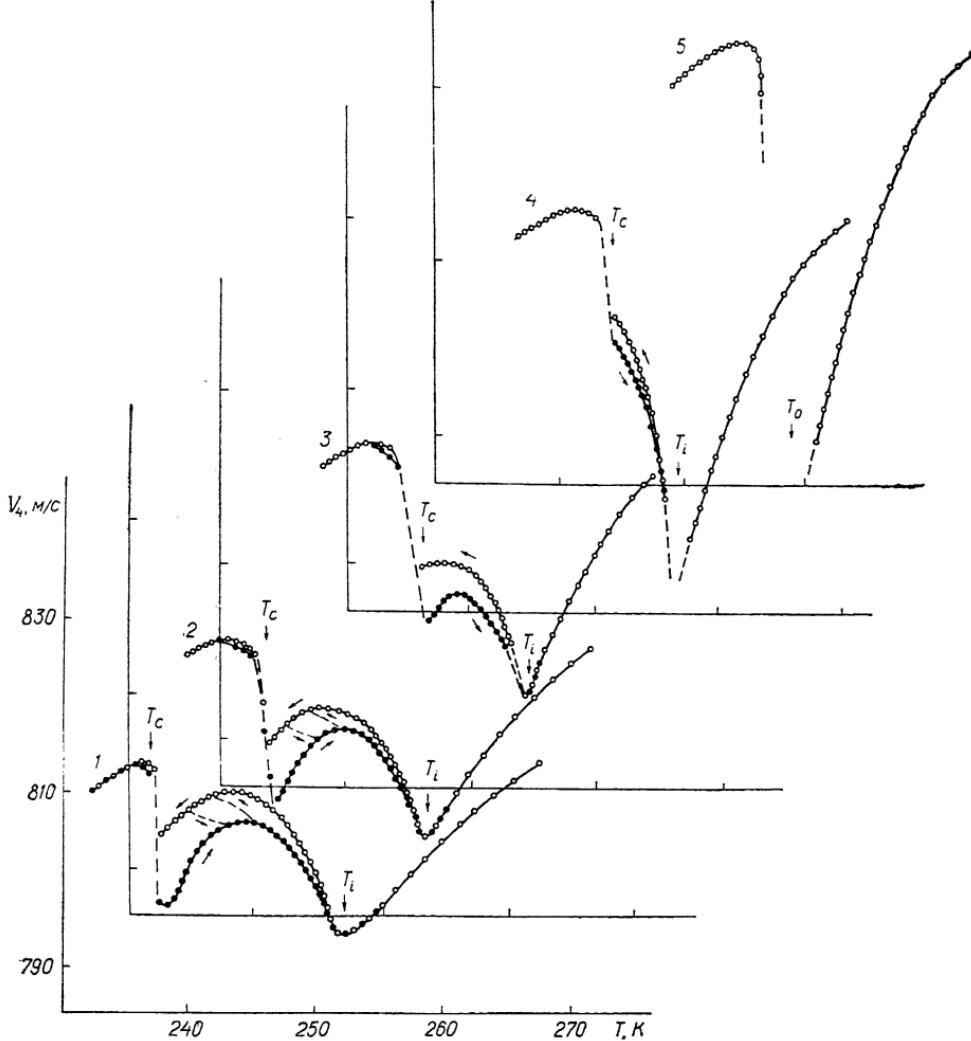
Температурные зависимости скорости продольной УЗВ  $V_2$  (а) и поперечной УЗВ  $V_4$  (б) при различных величинах гидростатического давления.

а: 1 — 0,1, 2 — 30, 3 — 56, 4 — 102 МПа; б: 1 — 0,1, 2 — 20, 3 — 40, 4 — 74, 5 — 102 МПа.

пятого члена выражения  $F_{Q,u}$ . Подобным образом можно описать поведение  $V_2(T)$  вблизи  $T_0$  при  $P \geq P_k$ , если принять во внимание четвертый и шестой члены в  $F_{Q,u}$ . В этом случае  $V_2$  испытывает резкое уменьшение при  $T = T_0$  на величину  $\Delta V_2^* \sim a_2^2/\beta$  и далее возрастает пропорционально квадрату параметра порядка ( $\Delta V_2^{**} \sim b_2^2 \rho_0^2$ ).

Для скорости поперечной УЗВ  $V_4$  при переходе из ПФ в НФ должно наблюдаться изменение наклона ее температурной зависимости ( $\Delta V_4 \sim b_4 \rho_0^2 \sim T_i - T$ ). Существенное уменьшение  $V_4$  при приближении к  $T_c$  можно объяснить последним членом в выражении для  $F_{Q,u}$ , который описывает взаимодействие деформации  $U_4$  упругой волны  $V_4$  с основной и второй гармониками модуляции структуры в НФ. Следующий отсюда дополнительный вклад в  $V_4(T)$ , пропорциональный  $\rho_0^4/\delta^2$ , имеет отрицательный знак [10]. Таким образом, скорость этой УЗВ вначале будет увеличиваться, а затем уменьшаться за счет более быстрого возрастания

величины  $\rho_0^4/\delta^2$  по сравнению с  $\rho_0^2$ . Изменение характера зависимости  $V_4(T)$  при высоких давлениях можно объяснить предпоследним членом выражения для  $F_{q,u}$ , описывающего смягчение упругого модуля  $C_{44}$ , а следовательно, и уменьшение скорости  $V_4$  в ПФ при понижении температуры в связи с близостью ФП в собственную сегнетоэластическую фазу



со спонтанной деформацией  $U_4^c$ . Особенность такого смягчения проявляется при  $T=T_0$  ( $P \gg P_k$ ), где происходит аномальное уменьшение величины скорости  $V_4$ . В этом случае поведение  $V_4(T)$  вблизи  $T_0$  подчиняется закону Кюри—Вейса.

#### Список литературы

- [1] Plesko S., Kind R., Arend H. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. N 5. P. 87—94.
- [2] Maeda M., Honda A., Yamada N. // J. Phys. Soc. Jap. 1983. V. 52. N 9. P. 3219—3224.
- [3] Plesko S., Kind R., Arend H. // Ferroelectrics. 1980. V. 26. N 1—4. P. 703—706.
- [4] Altermatt B. D., Arend H., Gramlich V., Niggli A., Petter W. // Acta Cryst. 1984. V. 40B. N 4. P. 347—350.
- [5] Papadakis E. P. // J. Acoust. Soc. Am. 1967. V. 42. N 5. P. 1045—1051.
- [6] Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hirotsu S. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 10—12.
- [7] Струков Б. А., Арутюнова В. М., Уесу Я. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 3061—3067.

- [8] Влок О. Г., Каминский Б. В., Китык А. В., Половинко И. И., Свелеба С. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2215—2217.
- [9] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасыков Р. Е., Сокалов А. И., Юшин Н. К. Физика сегнетоэлектрических явлений. Л.: Наука, 1985. 336 с.
- [10] Есян С. Х. // Препринт ЛФТИ. 1985. № 964.

Львовский государственный университет  
им. И. Франко  
Львов

Поступило в Редакцию  
7 июля 1989 г.  
В окончательной редакции  
28 ноября 1989 г.

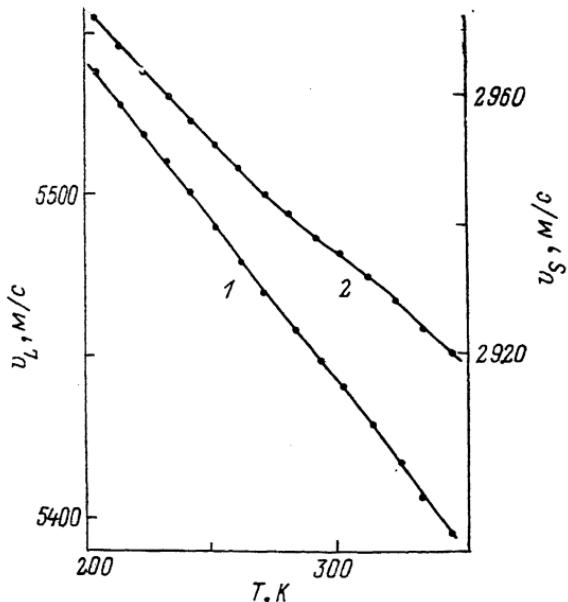
УДК 534.22

© Физика твердого тела, том 32, № 5, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 5, 1990

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ УПРУГИХ ВОЛН В МОЛИБДАТЕ КАЛЬЦИЯ

А. Н. Анненков, В. С. Борщан, А. Л. Дюков, Н. П. Качалов,  
В. Д. Лигун, О. Д. Сивкова, А. А. Щука

Монокристаллы молибдата кальция являются перспективным материалом для акустооптических устройств [1]. В ряде случаев эти устройства используются для работы в широком интервале температур [2]. В связи с этим необходимо знать температурные зависимости скоростей звука в основных направлениях молибдата кальция, используемых в акустооптике. Такие данные в литературе отсутствуют. В настоящей работе экспериментально исследованы температурные зависимости скоростей продольных и сдвиговых с поляризацией вдоль [100] волн, распространяющихся в направлении акустической оси [001] молибдата кальция, для интервала температур от 200 до 350 К.



Температурные зависимости скоростей  $v_L$  продольных (1) и  $v_S$  сдвиговых (2) упругих волн, распространяющихся в направлении [001] монокристалла молибдата кальция.

В волне 2 вектор смещения направлен вдоль [100].

Монокристаллы молибдата кальция выращивались из платинородиевых тиглей диаметром 80 мм в печи индукционного нагрева по способу [3]. Для устранения аномальной двуосности выращенные кристаллы подвергались термообработке при температуре 1200—1400 °C. Плотность кристаллов  $4.3 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Для измерения скорости звука были изготовлены образцы в виде прямоугольных параллелепипедов со сторонами не менее 20 мм, с гранями, ориентированными перпендикулярно кристаллографическим осям с точностью не хуже 5'. Непараллельность противоположных граней не превышала 10'.