

- [3] Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. М.: Мир, 1974. 651 с.  
 [4] Anderson P. W. Science, 1987, vol. 235, p. 1196—1200.  
 [5] Bowden G. J., Elliston P. R. et al. J. Phys. C, 1987, vol. 20, N 23, p. L545—551.

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова  
 Москва

Поступило в Редакцию  
 10 ноября 1987 г.

УДК 548.0 : 537

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988  
 Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

## ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗ И ДИНАМИКА РЕШЕТКИ В $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$

В. П. Дмитриев, Ю. И. Юзюк, А. В. Трегубченко, Е. С. Ларин,  
 В. В. Кириленко, В. И. Пахомов

Комплексные меркуроаты  $\text{Cs}_2\text{HgX}_4$ , где X — ион галогена, при нормальных условиях имеют структуру типа  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  (пр. гр.  $D_{2h}^{16}$ ) [1, 2] и претерпевают при понижении температуры ряд фазовых переходов. О последовательности этих переходов известно только то, что у наиболее изученного из них  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  фаза с несоразмерной модуляцией кристаллической решетки сменяется центросимметричной моноклинной  $C_{2h}^5$  [1]. Данные о температурах этого и последующих переходов, имеющиеся

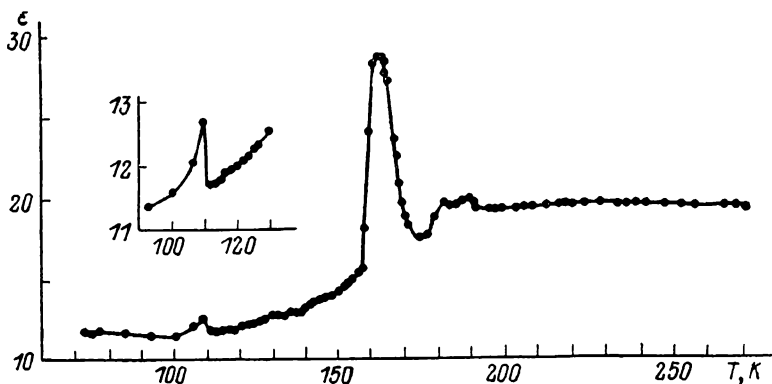


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической [восприимчивости  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  («b»-срез,  $f_{\text{изм}}=10$  кГц).

в литературе, противоречивы. В настоящей работе сообщаются наиболее существенные результаты исследования электрических свойств и динамики решетки одного из представителей семейства — кристалла  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ .

Исследования проводились на монокристаллических образцах, вырезанных перпендикулярно кристаллографическим осям ромбической ячейки ( $a=9.798$ ,  $b=7.585$ ,  $c=13.384$  Å [2]). Заметные аномалии диэлектрической восприимчивости  $\epsilon$  наблюдались на «b»-срезах (рис. 1) при температурах  $T_1=110$  и  $T_2=163$  К. Переход при  $T_2$  является переходом I рода, на что указывает обнаруженный температурный гистерезис  $\Delta T \approx 5$  К. Следует отметить, что при указанных температурах ранее уже наблюдались аномалии в поведении интенсивностей линий спектра ЯКР  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , причем  $T_1$  интерпретировалась как точка перехода из несоразмерной фазы в соразмерную [3].

Частоты колебаний кристаллической решетки  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , исследовавшиеся методом комбинационного рассеяния света (КРС), не превышают  $300 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о слабости связей в тетраэдрическом комплексе  $\text{HgCl}_4^{2-}$  и, следовательно, его сильной деформируемости. Данный вывод согласуется с результатами рентгенодифракционного изучения кристалла [2]. Наиболее интересным в температурном поведении колебательного спектра  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  является наличие «мягкой» моды (рис. 2), частота которой в значительном интервале квадратично зависит от температуры (рис. 3). Аппроксимация зависимости  $\nu_s^2(T)$  до нуля дает температуру  $T_3 = -206 \text{ К}$ , близкую к точке перехода в несоответствующую фазу по данным [3]. Совпадение на рис. 3 в пределах погрешности экспериментальных линий, соответствующих нагреванию и охлаждению образца, позволяет заключить, что переход при  $T_3$  либо II рода, либо близок к нему.

При  $T_2$  зависимость  $\nu_s(T)$  не имеет аномалий, но при этой температуре происходит частичная деполаризация спектров КРС и расщепление ряда линий. Наблюдаемая при этой же температуре аномалия  $\epsilon(T)$  (рис. 1) определенно указывает на сегнетоэлектрический (полярный) характер фазы, стабильной ниже  $T_2$ . Утрата центра инверсии в этом случае прекращает действие альтернативного запрета, и в спектрах КРС становится возможным наб-

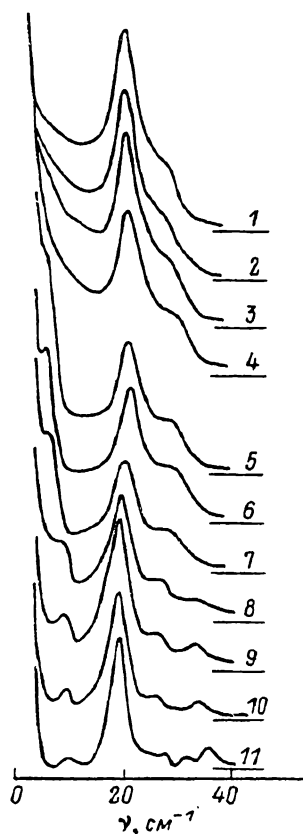


Рис. 2. Температурная эволюция низкочастотного спектра КР  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ . Геометрия рассеяния  $X(ZZ)Y$ .  $T, \text{ К}$ : 1 — 290, 2 — 256, 3 — 220, 4 — 189, 5 — 185, 6 — 183, 7 — 170, 8 — 162, 9 — 140, 10 — 128, 11 — 100.

людение дипольно-активных переходов, до фазового перехода проявлявшихся только в инфракрасных спектрах. Такое изменение правил отбора для оптических спектров и может быть причиной увеличения числа наблюдаемых линий КРС. Еще одной, не исключающей пре-

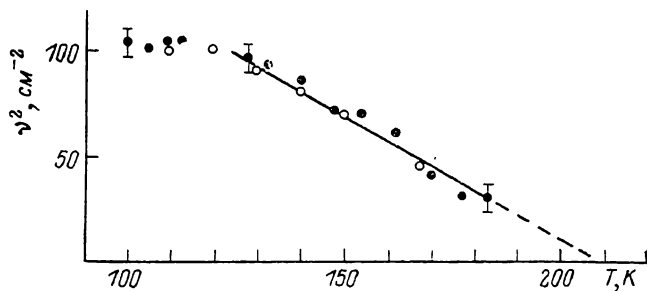


Рис. 3. Зависимость квадрата частоты мягкой моды от температуры. Темные кружки — охлаждение, светлые — нагревание.

дыдущую причиной расщепления линий спектра может быть увеличение ниже  $T_2$  числа формульных единиц в элементарной ячейке, т. е. понижение трансляционной симметрии кристалла. Наиболее же логично, по-видимому, считать действующими обе причины, так как относительная величина диэлектрической аномалии характерна, скорее, для несоответственного сегнетоэлектрического перехода.

При  $T_1$  в  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ , как и в Вг-содержащем аналоге, происходит еще один переход, фиксируемый наряду с указанной выше аномалией  $\epsilon(T)$  еще и по характерному излому на зависимости  $v_s^2(T)$ , после которого частота «мягкого» колебания перестает меняться.

Совокупный анализ экспериментальных данных позволяет выделить еще одну температурную точку  $T_1=180$  К. При этой температуре, если не принимать специальных мер, в процессе охлаждения происходит растрескивание монокристаллических образцов. При этой же температуре на зависимости  $\epsilon(T)$  имеется излом, характерный для сегнетоэластических переходов. Возникающая в таком случае спонтанная деформация и, как следствие, внутренние напряжения, по-видимому, и разрушают кристалл. Кроме того, в интервале температур  $T_1 > T > T_2$  линии «мягкой» моды наблюдаются при геометриях рассеяния, выделяющих не только диагональные, но и одну из недиагональных компонент тензора КР. Если предположить, что в Cl-содержащем кристалле переход из несоразмерной фазы происходит в моноклинную centrosymmetricкую (как и у  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$ ), а затем она сменяется полярной орторомбической (например,  $C_{2v}$ ), то и этот последний факт получает объяснение, так как тензор КР полносимметричного колебания, каковым является «мягкая» мода в низкосимметричных фазах, имеет одну ненулевую недиагональную компоненту в моноклинной фазе ( $T_1 > T > T_2$ ) и не имеет ни одной в орторомбической ( $T < T_2$ ).

Таким образом, в  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$  можно считать достоверно установленными температуры следующих фазовых переходов. При  $T_3=206$  К происходит переход II рода (или I, близкого ко II) из фазы со структурой  $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$  в несоразмерную. Затем при  $T_1=180$  К фаза с несоразмерной модуляцией сменяется сегнетоэластической соразмерной. В точке  $T_2=163$  К происходит предположительно несобственный сегнетоэлектрический переход I рода и, наконец, в точке  $T_1=110$  К наблюдается переход еще в одну диссимметричную фазу, об особенностях которой достоверных данных пока не имеется.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Plesko S., Kind R., Arendt H. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 61, N 1, p. 87—95.
- [2] Линде С. А., Михайлова А. Я., Пахомов В. И., Кириленко В. В., Шульга В. Коорд. химия, 1983, т. 9, № 7, с. 998—999.
- [3] Богуславский А. А., Лотфуллин Р. Ш., Симонов М. В., Кириленко В. В., Пахомов В. И., Михайлов А. Я. ФТТ, 1985, т. 27, № 2, с. 523—524.

Ростовский-на-Дону  
государственный университет  
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию  
2 июня 1987 г.  
В окончательной редакции  
11 ноября 1987 г.

УДК 537.226.4

Физика твердого тела, том 30, в. 4, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 4, 1988

## РАСПРОСТРАНЕНИЕ УПРУГИХ ВОЛН В ГЕРМАНАТЕ СВИНЦА С КОНТРОЛИРУЕМОЙ ДОМЕННОЙ СТРУКТУРОЙ

В. Я. Шур, Г. Г. Ломакин, Е. Л. Румянцев

Известно [1, 2], что в сегнетоэлектрике германате свинца  $\text{Pb}_3\text{Ge}_3\text{O}_{11}$  скорость продольных звуковых волн, распространяющихся вдоль полярной оси,  $v_z$  уменьшается при переходе из монодоменного состояния в полидоменное. Было высказано предположение [2], что уменьшение  $v_z$  вызвано изменением характера проявления дальнедействующих диполь-дипольных