

Изотопический эффект в спектрах мандельштам-бриллюэновского рассеяния света в кристалле $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

© С.Г. Лушников, А.И. Федосеев, Л.А. Шувалов*

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

* Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: Sergey.Lushnikov@shuvpop.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 29 марта 2000 г.)

С помощью рассеяния Мандельштама-Бриллюэна исследовалось поведение гиперзвуковых продольных акустических фононов в кристаллах пентагезия гидросульфата ($\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — PCHS) и его дейтерированного аналога ($\text{Cs}_5\text{D}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{D}_2\text{O}$ — DPCHS) в интервале температур от 420 до 120 К. Излучалось влияние дейтерирования на динамику кристаллической решетки. Различия в поведении гиперзвуковых акустических фононов в кристаллах PCHS и DPCHS указывают на существование изотопического эффекта по водороду как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной фазах. Обсуждается возможная модель изотопического эффекта в высокотемпературной фазе. Анализируется акустический отклик кристаллов PCHS и DPCHS в области перехода в стеклоподобную фазу.

Работа поддержана грантом РФФИ № 99-02-18316.

Кристаллы $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ — PCHS принадлежат новому классу соединений с общей формулой $\text{Me}_z\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(z+y)/2} \cdot \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$ [1]. Характерной особенностью высокотемпературной фазы указанных кристаллов является существование динамически разупорядоченной сетки водородных связей, за счет которой обеспечивается высокая протонная проводимость, называемая суперпротонной [2,3]. Эксперименты показали определяющую роль протонов в динамике кристаллической решетки рассматриваемого класса соединений. Сильный изотопический эффект по водороду для ряда соединений типа MeHAO_4 и $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ проявился в виде дополнительных фаз и структурных фазовых переходов и широко исследуется различными методами (см., например, [4–6]).

Влияние дейтерирования на динамику кристаллической решетки кристаллов PCHS при температурах выше комнатной обсуждалось в [7]. Позже с помощью упругого и неупругого рассеяния нейтронов эти исследования были продолжены и в области низких температур [8]. При комнатной температуре кристаллы PCHS принадлежат к гексагональной сингонии и имеют пространственную симметрию $P6_3/mmc$ ($a = 6.2455$, $c = 29.690$ Å; $V = 1003$ Å³; $Z = 2$) [9]. С точки зрения изменения структуры, чрезвычайно интересные события происходят в окрестности $T_{c1} = 414$ и $T_{c2} = 360$ К. При T_{c1} реализуется суперпротонный фазовый переход с изменением симметрии $P6/mmm \Leftrightarrow P6_3/mmc$ [9–11], а при T_{c2} — изоструктурный фазовый переход, связанный с изменением локальной симметрии тетраэдрических комплексов SO_4 [10,12]. Понижение температуры приводит к тому, что динамический беспорядок системы водородных связей переходит в статический (как ориентационный, так и позиционный), и в окрестности $T_g = 260$ К реализуется переход в фазу про-

тонного стекла [13]. Симметрия кристалла не изменяется вплоть до гелиевых температур [9]. В дейтерированном образце $\text{Cs}_5\text{D}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{D}_2\text{O}$ — DPCHS по результатам нейтронографических измерений параметры гексагональной ячейки немного отличаются от протонированных ($a_h = 6.2412(9)$ Å, $c_h = 29.6561(8)$ Å, $V = 1000.5$ Å³, $Z = 2$ [7]). Исследования соединений с различным изотопическим составом, таких, например, как кристаллы алмаза ¹²C и ¹³C [14], показали чувствительность упругих свойств к подобным замещениям и эффективность использования в подобных случаях мандельштам-бриллюэновского рассеяния (МБР) света.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния дейтерирования на динамику кристаллической решетки с помощью МБР света.

1. Методика измерений

Бесцветные монокристаллы PCHS и DPCHS были выращены медленным испарением из пересыщенного водного раствора при комнатной температуре. Кристаллы DPCHS подвергались двойной перекристаллизации в тяжелой воде. Это обеспечило ~ 60% дейтерирование используемых в наших экспериментах образцов. Полученные образцы кристаллов имели форму пластин с развитой базисной плоскостью и характерной гексагональной огранкой. Из этих пластин, принадлежащих одной ростовой серии, вырезан ряд прямоугольных параллелепипедов, одна из граней которых была перпендикулярна гексагональной оси c_h . Нормали к двум другим граням имели произвольную ориентацию в базисной плоскости. Типичные размеры отполированных до оптического каче-

ства параллелепипедов — $5 \times 5 \times 3.5$ mm. Ориентация кристаллов производилась с помощью поляризационного микроскопа.

В настоящей работе исследовалось температурное поведение продольных гиперзвуковых фононов (LA) в кристаллах PCHS и DPCHS с $\mathbf{q}_{ph} \parallel \mathbf{c}_h$ и $\mathbf{q}_{ph} \perp \mathbf{c}_h$ (\mathbf{q}_{ph} — волновой вектор акустического фонона). Спектры рассеяния возбуждались одномодовым аргоновым лазером фирмы Spectra Physics с длиной волны $\lambda = 488$ nm. Мощность излучения не превышала 50 mW. Контрольные измерения с меньшей мощностью показали, что нагреванием кристалла лазерным лучом можно пренебречь. Использовалась 180-градусная геометрия рассеяния. Рассеянный свет анализировался трехходовым пьезосканируемым интерферометром Фабри–Перо с системой DAS-1 фирмы Burleigh с автоматическим накоплением сигнала и подстройкой параллельности плоских зеркал интерферометра, что позволяло удерживать остроту прибора на уровне $C = 50$. Для повышения точности измерений сдвига компонент МБР (ν) и их полуширины (δ — полуширина на полувысоте) свободный спектральный интервал интерферометра варьировался в пределах 11–14 GHz. В результате компоненты МБР света кристаллов PCHS и DPCHS наблюдались во втором порядке по отношению к несмещенной релеевской линии, что существенно уменьшало погрешность измерений. Для уменьшения значительного вклада рассеяния света на несмещенной частоте в спектры МБР релеевская линия при сканировании перекрывалась системой светофильтров. И, наоборот, для увеличения интенсивности сигнала с помощью системы DAS-1 время сканирования каналов, отвечающих компонентам МБР, увеличивалось в 99 раз.

Следует отметить, что исследования температурного поведения гиперзвука в кристалле PCHS оказались ограничены сверху температурой $T_{c2} = 360$ K, при приближении к которой отмечалось резкое увеличение затухания акустических фононов. Одновременно существенно повышался фон, обусловленный возрастающим вкладом в спектр МБР квазиупругого рассеяния света, что отмечалось в работах [10,11]. В связи с этим для увеличения точности измерений в кристалле PCHS температурные исследования выше комнатной температуры проводились на пятиходовом пьезосканируемом интерферометре Фабри–Перо фирмы Burleigh. Это позволило вплотную приблизиться к температуре T_{c2} в наших измерениях.

Исходной точкой всех температурных измерений была комнатная температура ($T_r = 294$ K). В каждом температурном цикле использовался новый образец кристалла, чем обеспечивалась идентичная предыстория всех монокристаллов, используемых в наших экспериментах.

Для проведения измерений в низкотемпературной области (294–120 K) использовался оптический криостат, в котором образец охлаждался потоком паров азота. Снижение температуры было медленным и непрерывным. Между измерениями скорость охлаждения была

$0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. В режиме измерений она не превышала $0.05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Температура образца контролировалась двумя медь-константановыми термопарами, установленными на самом образце, с точностью ± 0.1 K. Следовательно, погрешность в определении температуры измерения не превышала 0.5 K. При экспериментах в области температур 294–420 K использовалась изготовленная в лаборатории оптическая печь. Система терморегулирования обеспечивала медленное и непрерывное нагревание образца. Между измерениями скорость нагрева была $0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. В режиме измерений она составляла $0.05 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ и снижалась в области фазовых переходов до $0.02 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Температура контролировалась хромель-копелевой термопарой, установленной на образце, с точностью ± 0.1 K. Погрешность в определении температуры измерения не превышала 0.5 K.

Скорость (V) и затухание (α) продольных гиперзвуковых фононов при 180-градусной геометрии рассеяния определялись по формулам

$$V = \nu \lambda / (2n), \quad (1)$$

$$\alpha = 4\pi n \delta / (\nu \lambda), \quad (2)$$

где n — показатель преломления кристалла. Во всех расчетах использовалось значение $n = 1.51$ [15].

Экспериментальные спектры МБР обрабатывались методом наименьших квадратов. При расчетах релеевская компонента описывалась с помощью функции Гаусса, а компонента МБР анализировалась функцией Фойгта. Функция Фойгта представляет собой свертку функций Гаусса и Лоренца и позволяет адекватно учитывать приборное уширение. Таким образом минимизировалась ошибка в определении величины сдвига и спектральной ширины контура компоненты МБР света. Результаты расчетов, пример которых представлен на рис. 1, показывают хорошее согласие с экспериментом во всем исследуемом диапазоне температур.

Для анализа данных в настоящей работе более удобным оказалось использование относительных изменений скорости гиперзвука. Тогда из (1) имеем

$$\Delta V / V_0 = (V(T) - V_0) / V_0 \approx (\nu(T) - \nu_0) / \nu_0, \quad (3)$$

где V_0 и ν_0 — скорость и частотный сдвиг гиперзвукового фонона при $T_r = 294$ K. Эта температура выбрана в качестве основной при сопряжении данных потому, что, во-первых, она была исходной точкой всех измерений, во-вторых, она удачно оказалась практически равноудаленной как от низкотемпературного стеклоподобного перехода, так и от высокотемпературных фазовых переходов при $T_{c2} = 360$ и $T_{c1} = 414$ K. Знак приближенного равенства в выражении (3) указывает на то, что мы не учитывали возможную температурную зависимость показателя преломления в наших расчетах. В этом случае погрешность измерений целиком определяется экспериментальной погрешностью определения величины частотного сдвига компонент МБР. В наших

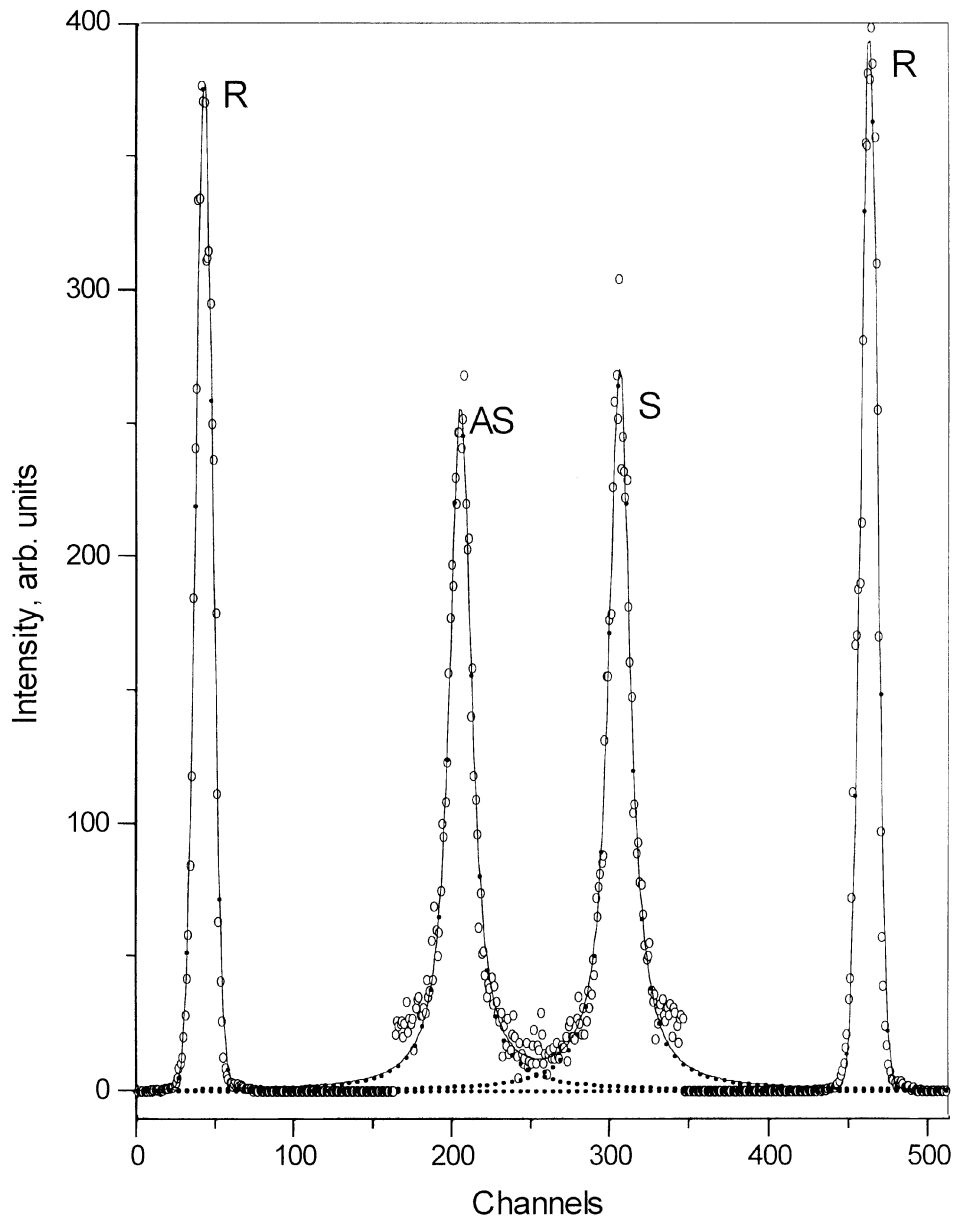


Рис. 1. Спектр МБР света на LA-фононах с $\mathbf{q}_{ph} \parallel (001)$ в кристалле PCHS при свободном спектральном интервале интерферометра — 12.375 GHz и $T = 299$ K. R — релеевская компонента спектра, AS и S — антистоксова и стоксова компоненты рассеяния. Светлыми кружками показаны экспериментальные точки; точечные линии — результаты разложения экспериментального спектра с помощью экстраполяционных функций, обсуждаемых в тексте; сплошная линия — результат аппроксимации.

экспериментах она не превышала 0.5%. Истинная полуширина компонент МБР (δ) рассчитывалась как разность между наблюдаемыми в эксперименте полуширинами компонент МБР (δ_M) и релеевской (δ_0): $\delta = \delta_M - \delta_0$. В этом случае погрешность затухания α в формуле (2) определяется в основном погрешностью определения δ_M , которая в наших экспериментах не превышала 10%. Эта величина составляет ~ 0.04 GHz при комнатной температуре, с увеличением затухания гиперзвука в окрестности высокотемпературных фазовых переходов она возрастает до 0.13 GHz.

2. Результаты и обсуждение

Скорость продольных акустических фононов, распространяющихся вдоль оси шестого порядка кристалла гексагональной симметрии (в 180° геометрии рассеяния) определяется соотношением $\rho V^2 = C_{33}$. В базисной плоскости все направления распространения продольных акустических фононов эквивалентны, а скорость определяется соотношением $\rho V^2 = C_{11}$ [16]. В указанных выражениях C_{11} и C_{33} — компоненты модуля упругости, а $\rho = 3.51 \cdot 10^3$ kg \cdot m $^{-3}$ — плотность кристалла, ее значе-

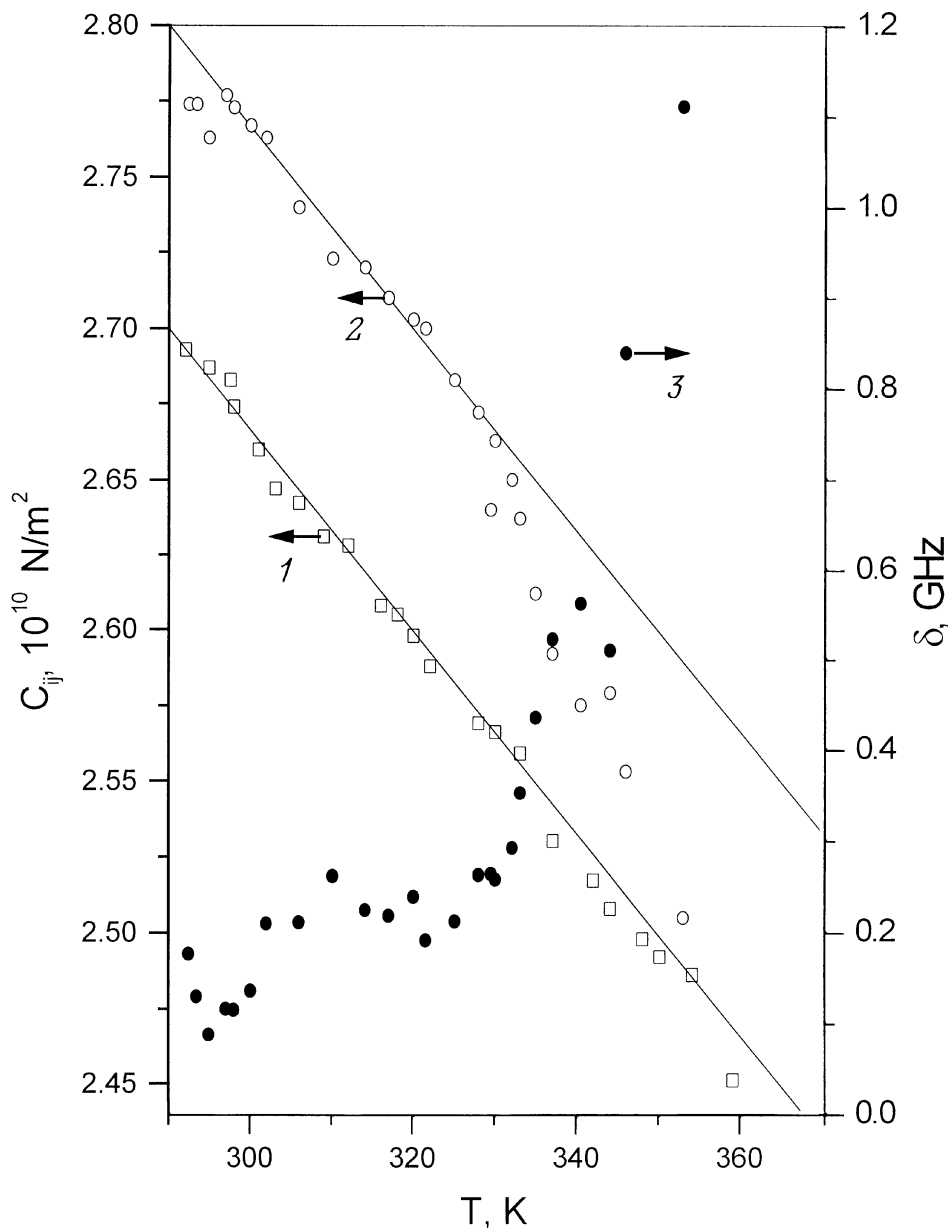


Рис. 2. Температурная эволюция модулей упругости C_{33} (1), C_{11} (2) и соответствующее изменение затухания гиперзвукового LA-фонона с $\mathbf{q}_{ph} \parallel (100)$ (3).

ние взято из работы [9]. Таким образом, температурные зависимости сдвига компонент МБР света, полученные в ходе экспериментов, однозначно соотносятся с температурными зависимостями соответствующих упругих модулей исследуемых кристаллов (рис. 2). Величины C_{11} и C_{33} различаются в кристаллах DPCHS и PCHS, что само по себе указывает на наличие изотопического эффекта. Но нашей первоочередной задачей было изучение влияния дейтерирования на динамику кристаллической решетки соединения PCHS, а не определение абсолютной величины упругих модулей в дейтерированных и протонированных соединениях. Поэтому в работе основное внимание уделялось относительному изменению скорости и затухания гиперзвуковых акустических фононов.

На рис. 3, *a* и 4, *a* показаны относительные изменения скорости гиперзвуковых LA-фононов с $\mathbf{q}_{ph} \perp \mathbf{c}_h$ и $\mathbf{q}_{ph} \parallel \mathbf{c}_h$. Хорошо видно, что, сопрягаясь в области комнатных температур, они расходятся как в высокотемпературной, так и в низкотемпературной фазах. Это побудило нас детально рассмотреть далее эти различные участки в представленных температурных зависимостях скорости гиперзвука.

2.1. Акустические аномалии в окрестности изоструктурного фазового перехода. На рис. 2 хорошо видно, что в диапазоне температур от 294 до 330 К поведение температурных зависимостей C_{11} и C_{33} подобно и может быть удовлетворительно аппроксимировано линейной функцией. При

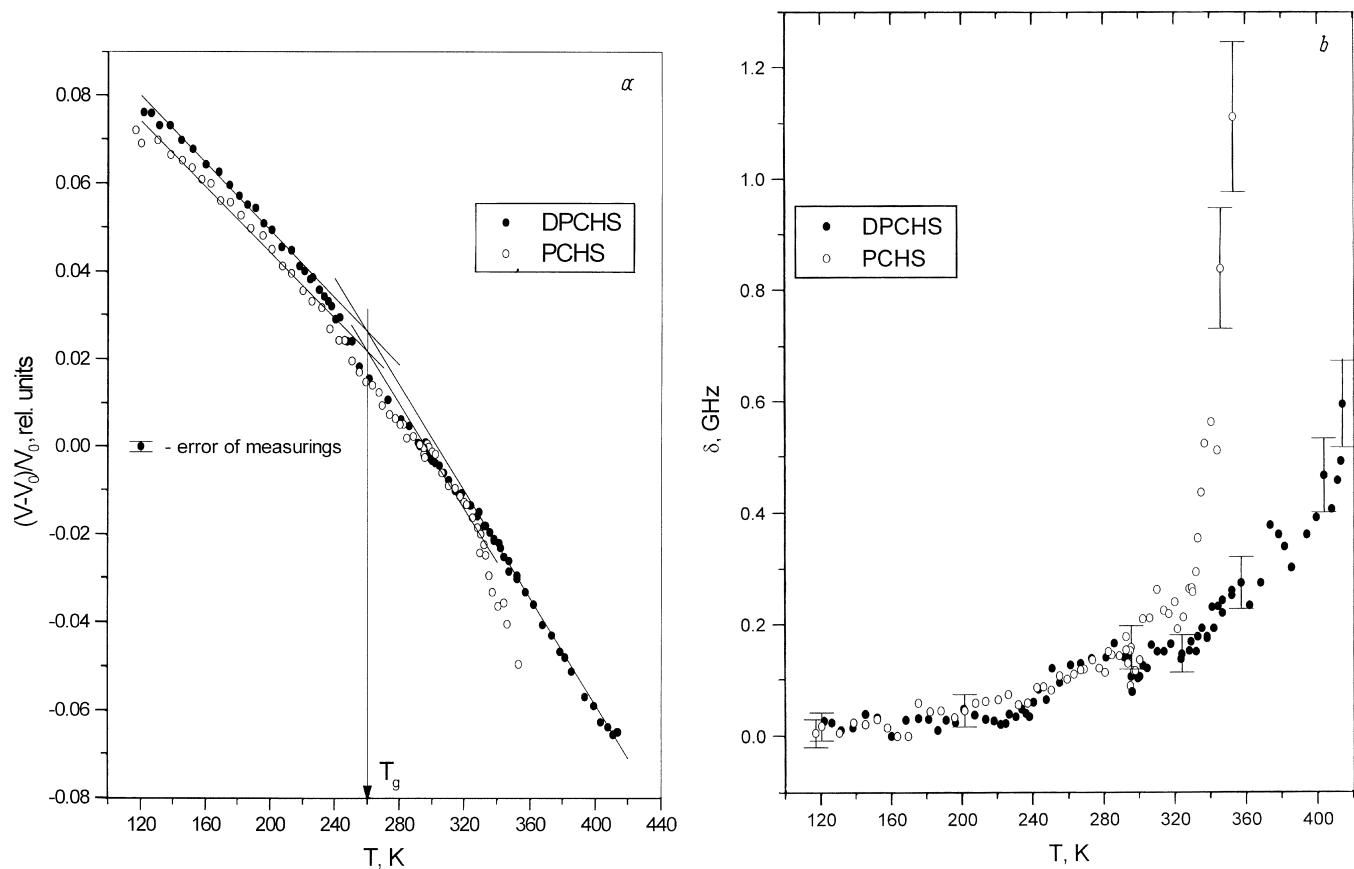


Рис. 3. *a* — температурная зависимость относительного изменения скорости гиперзвукового LA-фонона с $\mathbf{q}_{ph} \parallel (100)$ для кристаллов DPCHS и PCHS. Прямые линии на рисунке — результат аппроксимации экспериментальных данных линейной функцией. *b* — температурные зависимости относительного изменения затухания гиперзвукового LA-фонона с $\mathbf{q}_{ph} \parallel (100)$ для кристаллов DPCHS и PCHS. Видно значительное увеличение погрешности затухания в протонированном образце при приближении к 360 К, что отвечает увеличению вклада квазиупругого рассеяния света в спектры МБР света и уменьшению точности измерений (то же на рис. 4, *b*).

дальнейшем увеличении температуры упругие модули демонстрируют различное поведение: C_{11} резко уменьшается (“смягчается”) и отходит от линейной зависимости, в то время как C_{33} лишь незначительно отклоняется (также в сторону уменьшения) от прежнего направления изменения. “Смягчение” C_{11} продолжается до $T \approx 355$ К, где $C_{11} \approx C_{33}$. С точки зрения кристаллоакустики, уменьшение C_{11} до величины C_{33} означает изменение акустической симметрии от гексагональной до “псевдокубической” [16]. Такому поведению упругого модуля C_{11} в окрестности T_{c2} отвечает резкое возрастание затухания гиперзвукового акустического фонона, распространяющегося в базисной плоскости. Его величина меняется в 2.5 раза при 355 К относительно значения затухания при комнатной температуре (рис. 2) [17]. Детальный анализ наших и литературных данных проведен в работе [12]. Из него следует, что в окрестности T_{c2} в кристалле PCHS реализуется изоструктурный фазовый переход в рамках симметрии $R\bar{6}_3/mmc$.

Аналогичные эксперименты по МБР света в кристалле DPCHS показали, что смягчение упругого модуля C_{11} в окрестности T_{c2} отсутствует. Это хорошо видно на рис. 3, *a*, где относительные изменения в скорости гиперзвуковых фононов, распространяющихся в базисной плоскости, отличны для дейтерированного и протонированного кристаллов в высокотемпературной области. При этом следует отметить, что продольные гиперзвуковые фононы в кристалле DPCHS отчетливо наблюдались вплоть до суперпротонного фазового перехода. Явное различие наблюдается и в температурном поведении затухания соответствующих фононов в окрестности 360 К (рис. 3, *b*). Увеличение затухания гиперзвуковых LA-фононов в кристаллах DPCHS не сопровождается аномалиями в окрестности 360 К, как это было в PCHS. Данные результаты указывают на то, что дейтерирование PCHS приводит или к подавлению изоструктурного перехода при T_{c2} , или к его смещению в высокотемпературную область, т. е. к проявлению значительного изотопического эффекта по водороду.

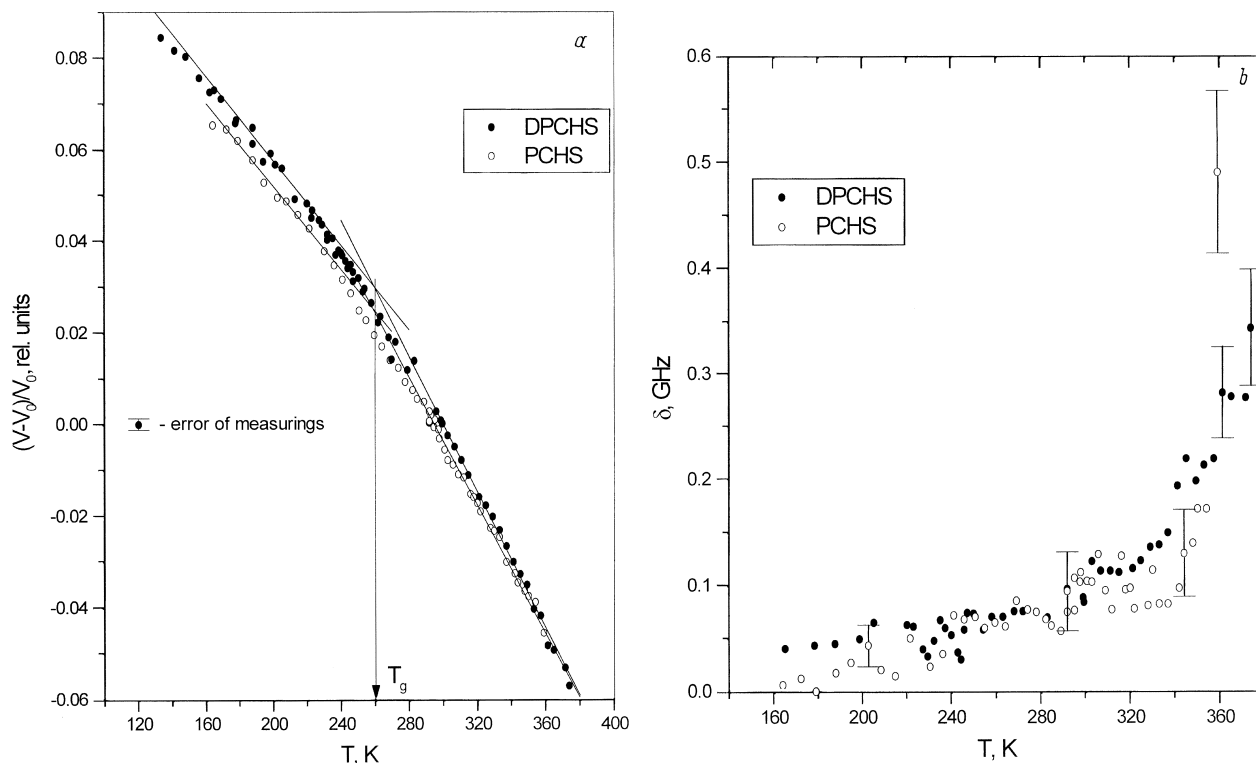


Рис. 4. *a* — температурная зависимость относительного изменения скорости гиперзвукового LA-фонона с $q_{ph} \parallel (001)$ для кристаллов DPCHS и PCHS. Прямые линии на рисунке — результат аппроксимации экспериментальных данных линейной функцией. *b* — температурные зависимости относительного изменения затухания гиперзвукового LA-фонона с $q_{ph} \parallel (001)$ для кристаллов DPCHS и PCHS.

Возможным объяснением наблюдаемого изотопического эффекта может служить модель взаимодействия поперечного акустического фонона и псевдоспиновой моды. Из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов в кристалле DPCHS известно о смягчении поперечного акустического фонона (ТА) при увеличении температуры от 200 до 325 К на границе зоны Бриллюэна [18]. Существование псевдоспиновой моды для систем с водородными связями широко используется при построении различных моделей фазовых переходов [19] и, возможно, именно она наблюдалась нами в экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов в кристаллах DPCHS на трехосном спектрометре, установленном на реакторе в Институте физики твердого тела АН Венгрии в Будапеште. К сожалению, разрешения используемого спектрометра было явно недостаточно и возбуждение при 0.8 meV, бездисперсионное, фиксировалось без достаточной уверенности. В дальнейшем возбуждение с подобными параметрами и также без достаточной уверенности наблюдалось на спектрометре неупругого рассеяния PRISMA, RAL, Англия. Тем не менее будем предполагать существование псевдоспиновой моды (экспериментальные исследования в этом направлении будут нами продолжены). Итак, псевдоспиновая мода протонной подсистемы кристалла PCHS при комнатной температуре имеет частоту приблизительно

1.12 meV и не взаимодействует с ТА-фононом на границе зоны Бриллюэна, частота которого 0.9 meV [18]. Тогда в кристалле PCHS реализуется фазовый переход в окрестности 360 К, инициируемый смягчением ТА-фонона на границе зоны Бриллюэна. Ситуация меняется в случае дейтерированного кристалла: частота псевдоспиновой моды уменьшается до 0.8 meV и этого оказывается достаточно для взаимодействия ТА-фонона с псевдоспиновой модой на границе зоны Бриллюэна. Вследствие этого взаимодействия фазовый переход при 360 К в дейтерированном кристалле DPCHS не реализуется. Безусловно, данную модель нужно рассматривать только как один из возможных вариантов объяснения, нуждающийся в настоящее время в дополнительных исследованиях.

2.2. Переход в фазу протонного стекла. Обсуждение поведения гиперзвуковых LA-фононов в кристаллах PCHS и DPCHS в окрестности перехода в фазу протонного стекла необходимо начать с температур выше комнатной. На рис. 3, *a*, 4, *a* хорошо видно, что в диапазоне от 330 до 290 К температурные зависимости скорости гиперзвука исследуемых кристаллов могут аппроксимироваться линейной функцией. Отклонение от линейной температурной зависимости начинается ниже 280 К и в области температуры перехода в стеклоподобное состояние ($T_g = 260$ К) обнаруживается слабая дисперсионная аномалия скорости. Она характерна

для фазовых переходов в стеклоподобную фазу [20] и более заметна для кристалла DPCHS. При дальнейшем понижении температуры экспериментальные результаты вновь хорошо описываются линейной по температуре зависимостью, но с меньшим углом наклона. Необходимо отметить, что возвращение к линейной зависимости скорости гиперзвука в кристаллах PCHS происходит при $T \approx 235$ К, а для DPCHS — при 215 К (рис. 3, *a*). Таким образом, температурный диапазон, где наблюдается аномалия скорости LA-фонона, распространяющегося в базисной плоскости дейтерированного кристалла, на 20 К шире, чем у чисто протонного образца. Подобная картина наблюдается и для LA-фонона с $\mathbf{q}_{ph} \parallel \mathbf{c}_h$ (рис. 4, *a*). При этом ниже 240 К обнаружено неукладывающееся в погрешность измерений различие соответствующих величин относительного изменения скорости гиперзвука (рис. 3, *a*, 4, *a*). Таким образом, и в низкотемпературных измерениях, при $T < T_g$, в спектрах МБР света кристаллов PCHS и DPCHS обнаруживаются проявления изотопического эффекта.

Выше уже отмечалось, что относительные изменения скорости гиперзвука можно аппроксимировать линейной функцией, но на разных участках температурной зависимости линейная зависимость будет иметь различный угол наклона. Если продолжить линейную аппроксимацию в высоко- и низкотемпературных фазах на область перехода в состояние протонного стекла, то эти предполагаемые температурные зависимости скорости гиперзвука пересекаются при $T \sim 260$ К (рис. 3, *a* и 4, *a*). Причем эта температурная точка одинакова как для протонированного, так и для дейтерированного образца. Возможно, при термоциклировании широкая аномалия в скорости гиперзвука вырождается в излом на линейной температурной зависимости. Именно такой эффект наблюдался в экспериментах по рентгеноструктурному анализу, когда в результате термоциклирования плато на температурной зависимости параметров ячейки в окрестности перехода в стеклоподобную фазу кристалла PCHS вырождалось в излом [21]. Здесь хотелось бы отметить роль структурной воды. Ряд работ указывает на необходимость учитывать ее роль в динамике решетки [22,23]. Термоциклирование приводит, по-видимому, к "выпариванию" структурной воды и появлению ромбической фазы ниже 220 К [21]. Однако при первом температурном цикле в кристаллических образцах PCHS как в рентгеноструктурных [21], так и в нейтронографических исследованиях [8] заметных изменений фазового состава не обнаружено.

При исследованиях фазовых переходов в фазу структурного стекла принято отождествлять максимум затухания с температурой фазового перехода (следует помнить при этом о сильной частотной зависимости T_g). В настоящем случае каких-либо существенных аномалий в затухании исследуемых продольных гиперзвуковых фононов при $T < T_g$ не обнаружено (рис. 3, *b*, 4, *b*). Это противоречит результатам ультразвуковых измерений в кристаллах PCHS, когда наблюдалась широкая аномалия

затухания с максимумом в области $T \approx 240$ К [23–25]. Анализ результатов ультразвуковых и диэлектрических измерений показал связь аномалии затухания с высокочастотной β релаксацией на частотах порядка 10 МГц [23]. Как следует из наших расчетов для релаксационного механизма затухания акустических фононов на гиперзвуковых частотах максимум сдвигается к температурам ~ 600 К, чем и объясняется его отсутствие в наших измерениях.

Заметим, что релаксационный характер акустических аномалий обнаружен и при переходах в суперионную фазу кристаллов, например, флюоритов (PbF_2 , SrF_2 и т.д. [26], суперионных стекол типа $(\text{AgI})_x-(\text{Ag}_2\text{O}-2\text{B}_2\text{O}_3)_{1-x}$ [27], при температурах стеклования в ряде полимеров [28], а также при переходах в состояние ориентационного стекла кристаллов типа $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{CN}$ [20]. В литературе подробно и широко обсуждается природа этих аномалий: распределение времен релаксаций или распределение энергий активаций, но мы более подробно вернемся к этой проблеме в следующей работе при анализе частотной зависимости наблюдаемых акустических аномалий в кристаллах.

Таким образом, эксперименты по исследованию рассеяния Мандельштам–Бриллюэна в кристаллах $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и его дейтерированного аналога показали, что поведение скорости продольных гиперзвуковых акустических фононов существенно зависит от дейтерирования.

Изотопический эффект по водороду проявляется в высокотемпературной фазе при смещении или подавлении изоструктурного фазового перехода в окрестности 360 К, а также в низкотемпературной области в виде различной температурной зависимости скорости гиперзвукового акустического фонона. Последнее, по-видимому, связано с появлением новой фазы в области низких температур кристалла $\text{Cs}_5\text{H}_3(\text{SO}_4)_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, как сообщалось в работе по исследованию рассеяния нейтронов в указанных соединениях [8].

В заключение авторы считают своей приятной обязанностью выразить благодарность С.Н. Гвасалия за помощь в работе и В.В. Долбининой за предоставленные кристаллы.

Список литературы

- [1] A.I. Baranov, O.A. Kabanov, B.V. Merinov, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **127**, 257 (1992).
- [2] Б.В. Меринов, А.И. Баранов, Л.А. Шувалов, Б.А. Максимов. *Кристаллография* **32**, 1, 86 (1987).
- [3] D. Abramic, J. Dolinsek, R. Blinc, L.A. Shuvalov. *Phys. Rev.* **B42**, 1, 442 (1990).
- [4] T. Fukami, R.H. Chen. *Phys. Stat. Sol.* **B214**, 219 (1999).
- [5] M. Sumita, T. Osaka, Y. Makita. *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 5, 1343 (1982).
- [6] M.H. Kuok, S.C. Ng, D.J. Lockwood. *Phys. Rev.* **B51**, 13, 8005 (1995).

- [7] S.G. Lushnikov, A.V. Belushkin, A.I. Beskrovnyi, A.I. Fedoseev, S.N. Gvassaliya, L.A. Shuvalov, V.H. Schmidt. *Solid State Ionics* **125**, 119 (1999).
- [8] S.G. Lushnikov, A.V. Belushkin, S.N. Gvassaliya, I. Natcaniec, L.A. Shuvalov, L.S. Smirnov, V.V. Dolbinina. *Physica* **B276–278**, 483 (2000).
- [9] B.V. Merinov, A.I. Baranov, L.A. Shuvalov, J. Schneider, H. Schulz. *Solid State Ionics* **74**, 53 (1994).
- [10] Ю.И. Юзюк, В.П. Дмитриев, В.В. Лошкарев, Л.М. Рабкин, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **39**, 1, 70 (1994).
- [11] Yu.I. Yuzyuk, V.P. Dmitriev, V.V. Loshkarev, L.M. Rabkin, L.A. Shuvalov. *Ferroelectrics* **167**, 53 (1995).
- [12] С.Г. Лушников, Л.А. Шувалов. *Кристаллография* **44**, 4, 662 (1999).
- [13] А.И. Баранов, О.А. Кабанов, Л.А. Шувалов. *Письма в ЖЭТФ* **58**, 7, 542 (1993).
- [14] R. Vogelgesang, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, T.R. Anthony. *Phys. Rev.* **B54**, 6, 3989 (1996).
- [15] F. Kadlec, Y. Yuzyuk, P. Simon, M. Pavel, K. Lapsa, P. Vanek, J. Petzelt. *Ferroelectrics* **176**, 179 (1996).
- [16] А.И. Федоров. *Теория упругих волн в анизотропных средах*. Наука, М. (1971). 388 с.
- [17] S.G. Lushnikov, V.H. Schmidt, L.A. Shuvalov, V.V. Dolbinina. *Solid. Stat. Commun.* **113**, 639 (2000).
- [18] A.V. Belushkin, M. Bull, C. Carlile, S.G. Lushnikov, L. Rosta, L.A. Shuvalov, D. Torok, B.T.M. Willis. *Physica* **B241–243**, 484 (1998).
- [19] К. Блинс, Жекш. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. Мир, М. (1973). 400 с.
- [20] Z. Hu, A. Wells, C.W. Garland. *Phys. Rev.* **B44**, 13, 6731 (1991).
- [21] B.V. Merinov, R. Melzer, R.E. Lechner, D.J. Jones, J. Roziere. *Solid State Ionics* **97**, 161 (1997).
- [22] A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Yu. Vinnichenko, D.J. Jones, B. Bonnet. *Solid State Ionics* **97**, 153 (1997).
- [23] A.I. Baranov, E.D. Yakuchkin, D.J. Jones, J. Roziere. *Solid State Ionics* **125**, 99 (1999).
- [24] Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов. *ФТТ* **39**, 1, 89 (1997).
- [25] R. Mizaras, V. Valevicius, V. Samulionis, J. Grigas, L.A. Shuvalov, A.I. Baranov. *Ferroelectrics* **155**, 201 (1994).
- [26] C.R.A. Carlow, R.T. Harley, W. Hayes. In: *Lattice Dynamics* / Ed. by M. Balkanski. Flammarion Sciences, Paris (1978). P. 547.
- [27] L. Borjesson. *Phys. Rev.* **B39**, 9, 4600 (1987).
- [28] L. Comeiz, D. Fioretto, L. Verdin, P.R. Rolla. *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 3973 (1997).