

УДК 537.94

© 1992

КРИСТАЛЛЫ С НЕСОРАЗМЕРНЫМИ ФАЗАМИ

 Cs_2CdI_4 И Cs_2ZnI_4

С. В. Мельникова, С. В. Примак

Проведены поляризационно-оптические исследования и измерения двупреломления кристаллов Cs_2CdI_4 и Cs_2ZnI_4 при последовательных фазовых переходах $Pnma \leftrightarrow IC \leftrightarrow P2_1/n \leftrightarrow P\bar{1}$ (Cs_2CdI_4), $Pnma \leftrightarrow IC \leftrightarrow P2_1/m \leftrightarrow P\bar{1}$ (Cs_2ZnI_4). В ромбических фазах обоих кристаллов имеет место предпереходное состояние, влияющее как на вид температурной зависимости двупреломления, так и на форму линий ЯКР-спектров. Предполагается, что в Cs_2ZnI_4 в широкой предпереходной области ($T - T_1 \approx 100$ К) существуют кластеры-предшественники, являющиеся причиной сосуществования в спектрах линий двух фаз и отклонения двупреломления от линейной зависимости.

Кристаллы со структурой β - K_2SO_4 (A_2BX_4) остаются традиционными объектами в исследовании несоизмерных фаз. В обширном ряду этих соединений наименее изучены вещества с $A = Cs$ и $X = I$. Некоторые результаты исследований двух таких кристаллов Cs_2CdI_4 и Cs_2ZnI_4 нами опубликованы в [1-3], где установлено наличие последовательных фазовых переходов в этих кристаллах, в том числе и фазы с несоизмерной структурой. В данной работе приведены результаты исследований оптических свойств названных кристаллов: двупреломление, поляризационно-оптические наблюдения в широком интервале температур; показаны их схожесть и различие. Проведены корреляции между проявлениями особенностей в поведении спектров ЯКР и в двупреломлении. В частности, одной из задач при работе с Cs_2ZnI_4 было тщательное изучение области ~ 270 К, где, согласно [4], из наблюдений за оптическими спектрами установлено наличие перехода в несоизмерную фазу, тогда как в спектрах ЯКР [3] этого факта не обнаружено.

Эксперименты проводились на кристаллах, выращенных двумя способами: из раствора методом испарения и из расплава по методу Бриджмена. Как показано в [1, 2], кристаллы Cs_2CdI_4 в зависимости от выбора метода вырастают в двух модификациях: А — ромбическая типа β - K_2SO_4 из расплава и В — моноклинная типа $SrGeS_4$ из водного раствора. В отличие от первого соединения Cs_2ZnI_4 независимо от метода вырастает стабильно в одной модификации А. Согласно [1], между состояниями А и В возможны переходы: из А в В в присутствии даже малого количества воды (пары в воздухе), из В в А при нагреве до 420 К. В модификации В в процессах нагревания и охлаждения от 420 К до жидкого азота фазовых переходов не обнаружено, тогда как состояние А имеет целую последовательность фазовых переходов. Ниже мы приводим результаты исследований модификации А как в Cs_2CdI_4 , так и в Cs_2ZnI_4 .

Поляризационно-оптические исследования выполнены с помощью микроскопа МИН-8. Измерения температурных зависимостей двупреломления проведены по методу Сенармона с чувствительностью $\sim 10^{-7}$ в Cs_2CdI_4 по направлениям [100], [010], [001] и по [100] и [001] в Cs_2ZnI_4 . Тепловое расширение исследовалось в направлении [100] методом оптико-механического дилатометра с чувствительностью 120 Å. Изучение спектров ЯКР на ^{122}I проведено методом спиновой эха

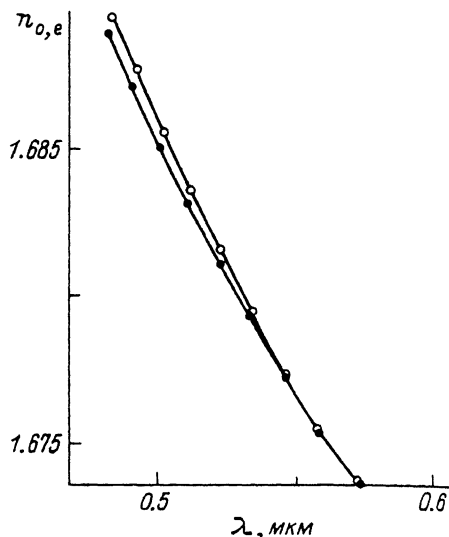
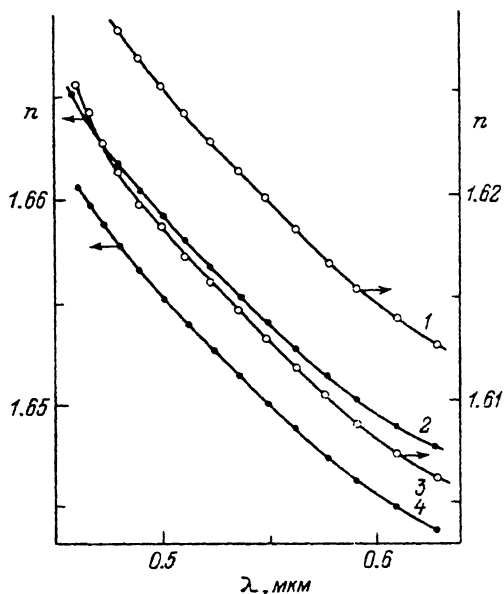


Рис. 1. Температурная зависимость двуупреломления в Cs_2CdI_4 : $\delta\Delta n_3$ (1), $\delta\Delta n_2$ (2), $\delta\Delta n_1$ (3).

Рис. 2. Зависимость двуупреломления от температуры в Cs_2ZnI_4 : $\delta\Delta n_1$ (1), $\delta\Delta n_2$ (2).

[3]. Оба исследуемых кристалла обладают совершенной плоскостью спайности (001) и при комнатной температуре оптически двухосны с острой биссектрисой вдоль [001]. Плоскость (100) — плоскость оптических осей. В процессах охлаждения в поляризованном свете наблюдаются две особые точки: $T_2 = 259$ и $T_3 = 183$ К для кристаллов с Cd, $T_2 = 106$ и $T_3 = 93$ К у Cs_2ZnI_4 . В поле зрения поляризационного микроскопа появляются двойники, различающиеся положением погасания, однако сам вид двойниковой структуры несколько различается у разных кристаллов.

В Cs_2CdI_4 ниже T_2 в срезе (100) появляется полосчатая структура с небольшой разориентацией индикатрис в компонентах. Эта картина видна вплоть до температуры жидкого азота. В отличие от первого Cs_2ZnI_4 двойникуется ниже T_2 в другом направлении — [010]. Угол разориентации оптических индикатрис соседних двойников составляет $2\varphi \approx 8^\circ$. Ниже $T = T_3$ этот угол увеличивается до $2\varphi \approx 30^\circ$. В Cs_2CdI_4 в этой области температур ($T < T_3$; срез (001)) появляется дополнительное двойникование в виде областей, расположенных в шахматном порядке и различающихся окраской. Явно видна дисперсия положения погасания. В Cs_2ZnI_4 ниже T_3 двойники видны по всем трем направлениям. Разориентация оптических индикатрис в двойниках среза (100) составляет $2\varphi \approx 4^\circ$, тогда как в (001) ниже $T = T_3$ величина угла изменяется от 12° вблизи T_3 до 80° при температуре жидкого азота.

Результаты измерений температурных зависимостей приведены на рис. 1, 2. Оба кристалла обнаруживают по три аномалии при T_1, T_2, T_3 . При этом $T_1 = 332$ К в Cs_2CdI_4 и $T_1 = 116$ К в Cs_2ZnI_4 . В области температур $T \geq T_1$ двуупреломление как первого, так и второго кристаллов задолго до перехода ($T - T_1 \approx 100$ К) начинает отклоняться от линейной зависимости. Так, в Cs_2CdI_4 в срезе (100) эти отклонения вблизи T_1 достигают величины $\approx 7 \cdot 10^{-4}$, а в $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4 \approx 4 \cdot 10^{-4}$. При этом наибольшим образом эти особенности выявляются там, где последующая за T_1 аномалия более значительна.

Двуупреломление в Cs_2CdI_4 вблизи $T = T_1$ изменяется плавно и не имеет температурного гистерезиса. В Cs_2ZnI_4 же имеет место резкое изменение дву-

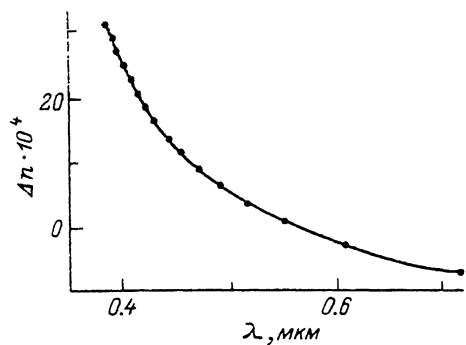


Рис. 3. Изменение формы линий спектров ЯКР ^{127}I в Cs_2ZnI_4 . $T = 115.5$ (1), 121 (2), 170 К (3).

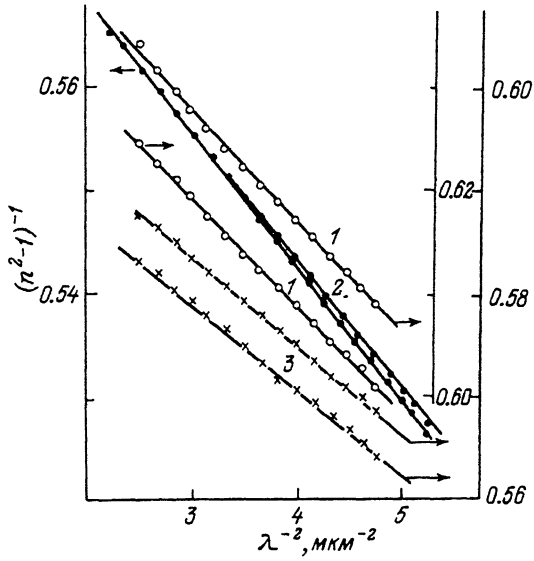


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента линейного расширения α_1 в Cs_2ZnI_4 .

преломления и в одном из срезов $[\Delta n_3(T)]$ наблюдается небольшой ($0.6 \cdot 10^{-6}$) скачок двупреломления. Однако в силу ограниченных возможностей нашей низкотемпературной камеры при температуре вакуума, близких температуре жидкого азота, а также очень резко изменения двупреломления в области перехода мы не можем с большой уверенностью утверждать, что переход при T_1 первого рода.

Изменение двупреломления при T_2 скачкообразное. Наибольший скачок в Cs_2CdI_4 имеет зависимость $\Delta n_2(T)$ и составляет $7 \cdot 10^{-4}$. Температурный гистерезис составляет ≈ 0.7 К. Вблизи T_2 ($T > T_2$) также заметен небольшой гистерезис двупреломления при переходе от процессов нагревания и к охлаждению и обратно. Величина $\Delta_3 = \delta \Delta n_3^0 - \delta \Delta n_3^H = 6 \cdot 10^{-6}$ невелика даже вблизи T_2 , а с повышением температуры уменьшается. Выше 273 К кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Двупреломление Cs_2ZnI_4 при T_2 также имеет скачок.

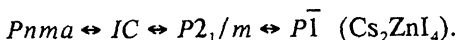
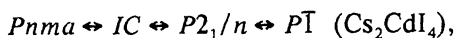
В области температур $T \sim T_3$ в Cs_2CdI_4 изменения двупреломления непрерывны и аномалии видны только при распространении света по $[100]$ и $[001]$. В срезе (010) зависимость $\Delta n_2(T)$ не отличается от линейной. Однако при $T = T_3$ в Cs_2ZnI_4 имеет место скачок двупреломления.

Итак, согласно оптическим исследованиям, в кристаллах Cs_2ZnI_4 и Cs_2CdI_4 наблюдаются три фазовых перехода. Согласно [3], первый из них происходит из исходной фазы в несоизмерную, о чем свидетельствует вид спектров ЯКР. Среди соединений Cs_2BX_4 впервые только в Cs_2ZnI_4 удалось наблюдать полный спектр частот в несоизмерной фазе. В случае Cs_2CdI_4 интенсивности линий ^{127}I уменьшаются при приближении в фазе IC до полного исчезновения в ней. Как видно из рис. 3, при 115.5 К форма линий типична для несоизмерной фазы. Это непрерывное распределение частот с ограниченными концевыми пиками в своей температурной зависимости имеет существенные отклонения от известной модели плосковолновой модуляции [3].

На несоизмерность фазы ниже $T = T_1$ указывают также характерные «хвосты» двупреломления в исходных фазах. Нужно отметить, что эти отклонения от линейности в Cs_2CdI_4 подобны ранее наблюдавшимся в Rb_2ZnCl_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$

[^{5, 6}], в то время как в Cs_2ZnI_4 они имеют иной вид. В первых трех кристаллах оно как бы предчувствует предстоящую ниже T аномалию двупреломления, а в последнем отклонение от линейной зависимости происходит в противоположном от аномалии направлении.

Согласно картине двойникования, при $T = T_2$ имеет место фазовый переход первого рода в сегнетоэластическую моноклинную фазу с осью второго порядка вдоль $[100]$ у Cs_2CdI_4 и вдоль $[010]$ у Cs_2ZnI_4 . При $T = T_3$ происходит переход в триклинную фазу. В случае Cs_2CdI_4 последний переход второго рода, тогда как в Cs_2ZnI_4 — первого. Результаты поляризационно-оптических наблюдений находятся в соответствии с [³], и в кристаллах имеет место следующая последовательность ФП:



Однако если в Cs_2CdI_4 переход в моноклинную фазу [¹] происходит без изменения объема элементарной ячейки, то в Cs_2ZnI_4 удвоение объема ее в точке lock-in перехода указывает на различие взаимодействий, определяющих появление несоизмерности в этих двух кристаллах.

В оптических наблюдениях также отмечаются значительные различия. Картина двойникования кристалла Cs_2ZnI_4 более ярко выражена как в фазе $P2_1/m$, так и в $P\bar{1}$. Углы поворота индикатрис в двойниках могут достигать значительной величины 30—40°, что наблюдалось ранее только в собственных сегнетоэластиках, таких как $CsLiCrO_4$, $CsLiSO_4$ и др. В то же время у Cs_2CdI_4 в обеих фазах оптические индикатрисы лишь слегка разориентированы и двойники видны из-за дисперсии положения погасания. Этот факт возможен, во-первых, из-за различной степени искажений в этих кристаллах (что находится в соответствии с результатами рентгеновских исследований [^{1, 3}]), а во-вторых, из-за различия механизма фазовых переходов в них.

На рис. 3 приведены спектры ЯКР выше и ниже T_1 . В исходной фазе видна обширная область сосуществования спектров исходной и несоизмерной фаз. Уже при 170 К у высокочастотной линии заметна асимметрия. Для двух других линий спектра этот эффект становится заметным при более низких температурах. Вблизи T_1 (рис. 3) хорошо видно, что асимметрия обусловлена ростом новых линий под контуром линий высокотемпературной фазы. Частоты этих линий непрерывно следуют через T_1 .

Обычно переход T_1 второго рода. В случае Cs_2ZnI_4 область сосуществования фаз приводит к перекрытию спектров и род фазового перехода T_1 не установлен. Но полученные данные все-таки указывают на то, что здесь возможен фазовый переход первого рода, очень близкий ко второму.

В области предполагаемого в Cs_2ZnI_4 [⁴] перехода в несоизмерную фазу нами проведены специальные тщательные исследования. Однако никаких особенностей в поведении $\Delta n(T)$ или линий ЯКР не обнаружено. Частоты трех линий, характерных структурам типа β - K_2SO_4 , в фазе $Pnma$ имеют линейную байеровскую зависимость от температуры. Ход частот и форма линий не указывает на наличие какого-либо фазового перехода. Однако именно в этой области, согласно рис. 2, появляется отклонение зависимости $\Delta n(T)$ от линейности, а времена квадрупольной спин-спиновой релаксации укорачиваются с повышением температуры.

Выполненные по нашей просьбе измерения коэффициента линейного расширения $\alpha_1(T)$ Cs_2ZnI_4 (рис. 4) не обнаружили каких-либо особенностей в области температур 240—280 К. Сильные аномалии существуют при температурах $T_1 = 116.0 + 0.6$ К, $T_2 = 107.5 + 0.5$ К, $T_3 = 94.0 + 0.5$ К. Судя по величинам

максимальных значений коэффициента линейного расширения в точках фазовых переходов, можно считать, что превращения при T_2 ($\alpha_{\max} = 700$) и T_3 ($\alpha_{\max} = 1100$) первого рода, а при T_1 ($\alpha_{\max} = 90$) — второго рода.

Совокупность полученных данных показывает, что в широкой предпереходной области в кристалле Cs_2ZnI_4 имеет место проявление динамики кластеров-предшественников перехода при T_1 [7], что проявляется как на микроуровне (область сосуществования спектров двух фаз [3]), так и в макросвойствах (отклонение температурной зависимости двупреломления от линейной зависимости).

Авторы благодарны Л. А. Кот, выполнившему измерения коэффициента теплового расширения, и И. П. Александровой за внимание к работе и полезные дискуссии.

Список литературы

- [1] Aleksandrov K. S., Melnikova S. V., Flerov I. N. et al. // Phys. Stat. Sol.(a). 1988. V. 105. P. 441—444.
- [2] Shemetov E. V., Alekksandrov K. S., Aleksandrova I. P., Primak S. V. // Phys. Stat. Sol.(a). 1987. V. 104. P. K89—K92.
- [3] Aleksandrova I. P., Primak S. V., Shemetov E. V. et al. // Ferroelectrics. 1990. V. 104.
- [4] Camba O. P., Patel M. B., Ram S., Chand P., Bist H. D. // Solid State Communs. 1984. V. 50. P. 321—325.
- [5] Анистратов А. Т., Мельникова С. В. // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 1289—1291.
- [6] Мельникова С. В., Анистратов А. Т. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 848—853.
- [7] Bruce A. D. // Solitons and Condensed Matter Physics. Solid State Science. 1978. V. 8. P. 116.

Институт физики им. Л. В. Киренского
СО РАН
Красноярск

Поступило в Редакцию
19 февраля 1992 г.