

## Несоразмерная фаза в слоистом гексагональном кристалле $Cs_3Bi_2I_9$

© И.П. Александрова, А.Ф. Бовина, О.А. Агеев, А.А. Суховский

Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук, 660036 Красноярск, Россия

(Поступила в Редакцию 23 декабря 1996 г.)

В кристалле  $Cs_3Bi_2I_9$ , принадлежащем семейству слоистых структур  $A_3B_2X_9$ , обнаружена несоразмерная фаза. Согласно данным ЯКР  $^{127}I$  и рентгеновских порошковых дифрактограмм, фазовый переход второго рода нормальная фаза — несоразмерная при  $T_i = 220$  К сопровождается изменением симметрии  $R6_3/mmc \leftrightarrow P2_1/m$  и происходит в центре зоны Бриллюэна. Обсуждается природа нестабильности, приводящей к появлению малоисследованного вида несоразмерности.

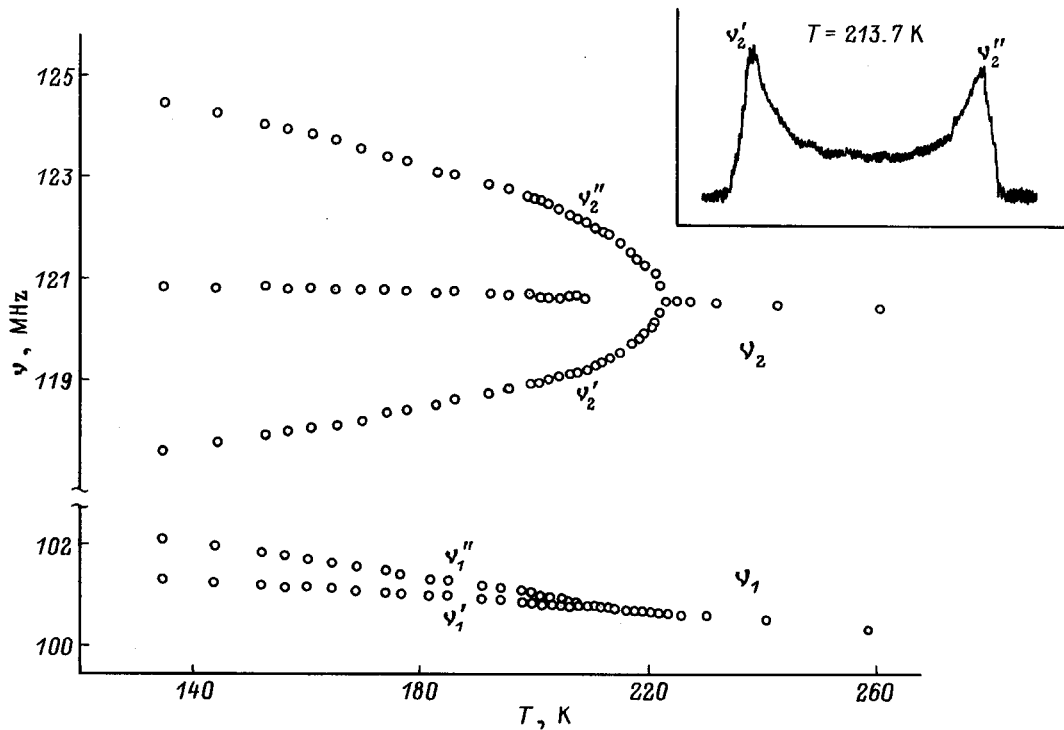
Соединение  $Cs_3Bi_2I_9$  относится к обширному семейству слоистых структур с общей формулой  $A_3B_2X_9$ , где  $A$  — ион щелочного металла,  $B = Fe, As, Sb, Bi, Tl, Cr, W, Mo$ ;  $X = Cl, Br, I$ . Гексагональный при комнатной температуре,  $Cs_3Bi_2I_9$  относится к подгруппе структур  $A_3B_2X_9$ , где в гексагональных плотноупакованных слоях  $AX_3$  каждый атом  $A$  окружен двенадцатью атомами  $X$ , а атомы  $B$  занимают октаэдрические пустоты, где они окружены атомами  $X$ . В структуре  $Cs_3Bi_2I_9$  октаэдры образуют биооктаэдрические ионы  $[Bi_2I_9]^{3-}$  с общей гранью, которые сшивают гексагональные слои вдоль оси  $c$  [1,2]. До представленного в настоящей работе исследования существовали предварительные данные, указывающие на возможные фазовые переходы в некоторых гексагональных соединениях со структурой  $A_3B_2X_9$  [3], однако тип нестабильности и аномалии физических свойств не изучались. В данной статье приведены результаты исследования  $Cs_3Bi_2I_9$  методами ЯКР  $^{127}I$  и порошковых рентгеновских дифрактограмм в области низких температур.

### 1. Экспериментальные данные

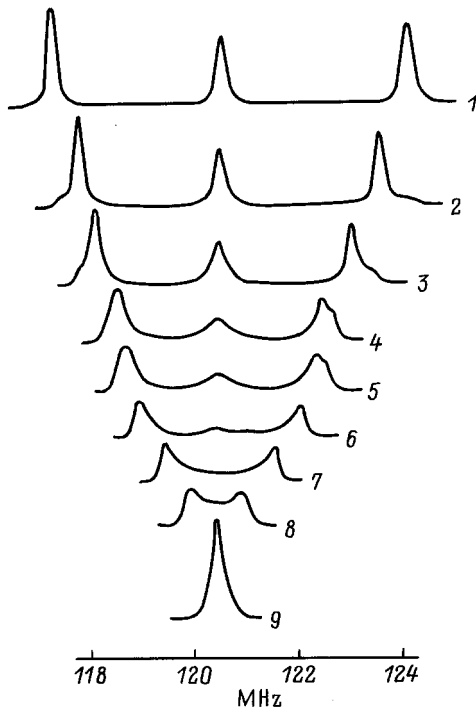
Кристаллы  $Cs_3Bi_2I_9$  выращивались методом Бриджмена. Поликристаллические образцы получались измельчением средней части ростовой були. Спектры ЯКР  $^{127}I$  были измерены методом спинового эха в температурном интервале 80–300 К и при 77 К. При комнатной температуре наблюдаются две линии ЯКР на частотах 100.11 ( $\nu_1$ ) и 120.29 МГц ( $\nu_2$ ). Температурные зависимости частот (рис. 1) указывают на существование фазового перехода второго рода при температуре  $220 \pm 1$  К. Ниже температуры перехода наблюдается аномальная форма линии, характерная для несоразмерной структуры (вставке на рис. 1). На рис. 2 показана эволюция формы этой линии ниже точки перехода. Линия  $\nu_1$  также имеет ненулевую интенсивность между пиками, однако из-за малого расщепления характерные детали формы неоднородно уширенного континуума частот несоразмерной фазы менее видны. При температуре примерно 205 К в центре континуума частот  $\nu_2$  появляется третья особенность и с дальнейшим понижением температуры интенсивность всех трех пиков возрастает за счет

непрерывного континуума. Ниже температуры  $\sim 143$  К остаточный континуум исчезает в шумах не только у высокочастотной линии  $\nu_2$ , показанной на рис. 2, но и в случае второй компоненты спектра  $\nu_1$ . Спектр ниже 143 К состоит из пяти синглетных линий приблизительно равной интенсивности вплоть до температуры жидкого азота, ограничивающей наши измерения. Подобное изменение формы линии резонансного спектра в несоразмерной фазе неоднократно наблюдалось в других соединениях (см., например, [4]) и, как известно, соответствует постепенной эволюции несоразмерной структуры от плосковолнового приближения вблизи перехода нормальная фаза (N)–несоразмерная (INC) к мультисолитонному пределу вблизи lock-in-перехода, где плотность солитонов спадает до нуля и структура восстанавливает трехмерную периодичность. Постепенное возрастание интенсивности пиков (рис. 2) обычно соответствует постепенному формированию структуры низкотемпературной соразмерной фазы в областях, где фаза параметра порядка меняется медленно (квасисоразмерные "домены"). Однако в случае  $Cs_3Bi_2I_9$  методом ЯКР не удается зафиксировать точку перехода в низкотемпературную фазу, так как исчезновение в шумах "несоразмерного" континуума приводит к потере информации о том, при какой именно температуре его интенсивность обращается в нуль, т.е. структура становится соразмерной. Следует также отметить, что очень часто в реальных кристаллах плотность фазовых солитонов не обращается в нуль в точке lock-in-перехода из-за пиннинга солитонов примесями и остаточный континуум может наблюдаться в низкотемпературной фазе вплоть до очень низких температур. Скачки частот ЯКР или изломы температурных зависимостей также не являются обязательными признаками такого перехода [4]. Таким образом, возможны случаи когда lock-in-переход может быть не замечен методом ЯКР, особенно в случае слабых и широких сигналов.

Из температурной зависимости пиков  $\nu_1'$  и  $\nu_2''$  был определен степенной показатель  $\beta = 0.5$  при параметре порядка (рис. 3). Отметим, что ближайшая окрестность перехода  $\sim 3$  К не была тщательно просканирована с малым температурным шагом, так как на крупном образце, используемом обычно в ЯКР, невозможно полностью устранить температурный градиент.



**Рис. 1.** Температурные зависимости частот ЯКР спектральных пиков  $^{127}\text{I}$  в  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ . На вставке — континуум частот, ограниченный концевыми пиками  $\nu'_2$  и  $\nu''_2$  ниже  $T_i$ .



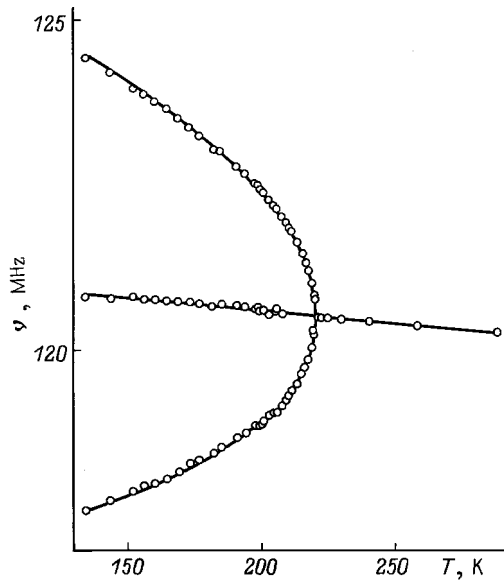
**Рис. 2.** Форма линии  $\nu_2$  при различных температурах.  $T$  (К): 1 — 143.9, 2 — 164.5, 3 — 176.9, 4 — 194.4, 5 — 199.5, 6 — 205.2, 7 — 213.7, 8 — 219.4, 9 — 223.3.

Дебаграммы  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  были получены с использованием рентгеновского излучения  $\text{CuK}_\alpha$  в интервале углов рассеяния  $6\text{--}60^\circ$  при нескольких температурах: 300, 216, 208, 163 и 143 К. Порошкограмма при 300 К хорошо идентифицируется в пространственной группе  $P6_3/mmc$  ( $Z = 2$ ) и параметрах решетки  $a = 8.404$ ,  $c = 21.183 \text{ \AA}$  [1]. Она не содержит каких-либо дополнительных пиков, указывающих на возможную смесь полиморфных модификаций. Рентгенограмма при 143 К полностью идентифицируется в моноклинной пространственной группе  $P2_1/m$  с параметрами  $a = 8.508$ ,  $b = 14.380$ ,  $c = 21.095 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.608^\circ$  (рис. 4). Рентгенограммы при 163, 208, 216 К отличаются от приведенной на рис. 4 рентгенограммы при 143 К только величиной моноклинного расщепления, которое, как видно из рис. 5, появляется непосредственно ниже  $T_i$ . Этот факт обсуждается далее.

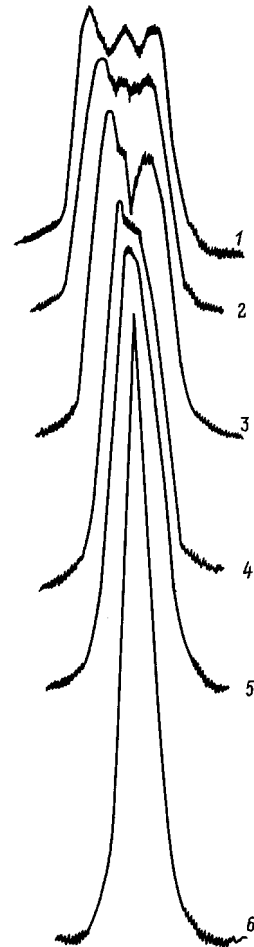
## 2. Обсуждение результатов

Данные ЯКР, безусловно, свидетельствуют о существовании несоизмерной фазы в  $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$  ниже  $T_i = 220 \text{ К}$ . Однако некоторые особенности этого перехода требуют специального обсуждения. Так, для понимания природы несоизмерности чрезвычайно важно, что переход в  $T_i$  происходит в центре зоны Бриллюэна. Подтверждениями этого факта являются число линий ЯКР  $^{127}\text{I}$  ниже точки перехода и наблюдаемый харак-

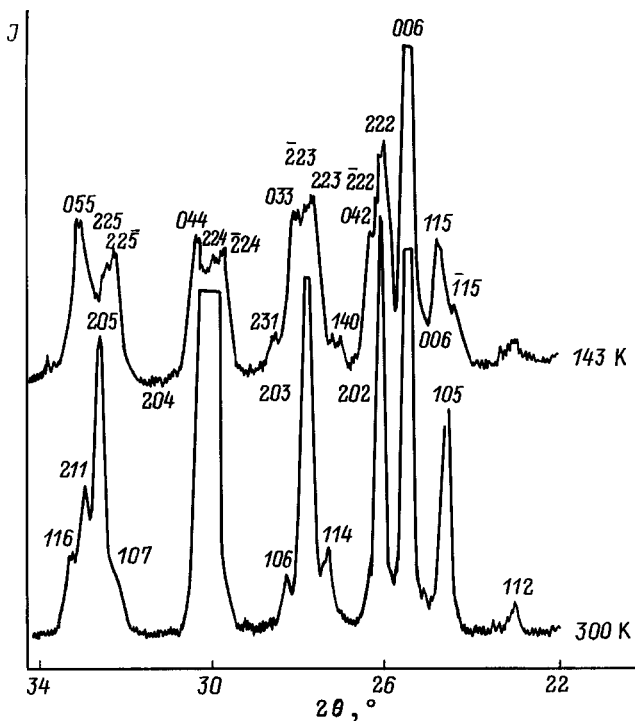
тер расщеплений линий исходной гексагональной фазы. В гексагональной фазе существуют две структурно-неэквивалентные позиции иода: "мостиковые" и "концевые" (согласно терминологии, принятой в описании структур семейства  $A_3B_2X_9$ ), причем все атомы иода



**Рис. 3.** Температурная зависимость  $\nu_2$  и концевых пиков частотного распределения  $\nu'_2$  и  $\nu''_2$  в ограниченном интервале температур вблизи  $T_i$ . Сплошная линия соответствует степенному индексу температурной зависимости параметра порядка  $\beta = 0.5$ .



**Рис. 5.** Температурная зависимость моноклинного расщепления пика (204) гексагональной фазы  $Cs_3Bi_2I_9$  ниже точки перехода.  $T$  (K): 1 — 140, 2 — 160, 3 — 180, 4 — 200, 5 — 220, 6 — 300.



**Рис. 4.** Дебаеграммы  $Cs_3Bi_2I_9$  при 300 и 143 K в гексагональной и моноклинной фазах.

находятся в частном положении [1], соответственно наблюдаются две линии ЯКР. Указанное выше понижение симметрии приводит к тому, что появляются три неэквивалентные позиции концевых иодов и две мостиковых. Таким образом, высокочастотная линия  $\nu_2$  соответствует в гексагональной фазе концевым, а низкочастотная  $\nu_1$  — мостиковым иодам. Увеличение любого параметра ячейки в целое число раз (что соответствовало бы переходу не в центре зоны) должно привести к большему числу линий ЯКР в спектре низкотемпературной фазы и другому характеру расщеплений линий гексагональной фазы.

Известно, что при фазовом переходе в центре зоны инвариант Лифшица отсутствует и появление несоразмерной фазы обычно связывают с взаимодействием параметра порядка (мягкой моды) с акустической ветвью близки  $q = 0$  [5]. Например, при предсказании несоразмерной фазы в кварце Леванюк и Асланян использовали инвариант типа Лифшица, построенный, исходя из существования взаимодействия пространственных производных параметра порядка с компонентами тензора

упругости [6]. Теоретико-групповой анализ перехода  $P6_3/mmc \leftrightarrow P2_1/m$  в центре зоны можно найти в работах [7,8]. Одна из компонент двумерного активного представления  $E_{1g}$  соответствует указанному изменению симметрии. С этой ветвью может взаимодействовать акустическая ветвь с  $q = (0, 0, q_3)$ , соответствующая дважды вырожденному представлению  $E_{1u}$ . Поскольку одна из компонент этого представления индуцирует сдвиговую деформацию  $R_5$ , вблизи перехода в высокотемпературной фазе должно наблюдаться спадание до нуля упругой константы  $C_{44}$ . В  $Cs_3Bi_2I_9$  действительно наблюдается смягчение  $C_{44}$  почти до 0 в  $T_i$  [9]. Таким образом, появление несоразмерной фазы при переходе в центре зоны и температурная зависимость  $C_{44}$  в достаточной мере определяет характер неустойчивости в  $T_i$  как сегнетоэластический переход, обусловленный сильным взаимодействием параметра порядка и упругих напряжений. Гексагональная симметрия нормальной фазы предполагает ряд существенных особенностей несоразмерной модуляции. Так, известное представление о том, что симметрия нормальной фазы и средней структуры несоразмерной фазы одинакова, относится в первую очередь к случаю одномерной модуляции, когда звезда представлений имеет два луча ( $q$  и  $-q$ ). В случае гексагональной симметрии  $N$ -фазы звезда представлений имеет шесть лучей и макросимметрия несоразмерной фазы и симметрия нормальной фазы могут быть различны [10]. Такой случай реализуется в  $Cs_3Bi_2I_9$ , где понижение симметрии до моноклинной происходит в  $T_i$ . Открытым остается вопрос о существовании lock-in-перехода. Как отмечалось выше, в принципе возможно, что этот переход существует, но может быть не обнаружен методом ЯКР. Однако измерения коэффициентов линейного расширения до температуры 77 К также не обнаружили второго перехода ниже  $T_i$  [11]. Отметим, что случай, когда в INC-фазе наблюдается температурная зависимость волнового вектора, но локинг к рациональному значению  $q$  не происходит вплоть до самых низких температур, наблюдался в гексагональном  $Na_2CO_3$  [12].

С точки зрения теории Ландау  $Cs_3Bi_2I_9$  в определенной мере является аналогом кварца, где узость области INC-фазы ( $\sim 1$  К) несколько затрудняет сложные экспериментальные исследования [13]. Явление несоразмерности в гексагональных кристаллах семейства  $A_3B_2X_9$  представляет особый интерес для экспериментаторов, так как термодинамика переходов с инвариантом типа Лифшица предполагает различные варианты характера модуляции в несоразмерной фазе и различные сценарии эволюции такой структуры с изменением внешних параметров. В настоящее время проводятся дифракционные исследования монокристалла  $Cs_3Bi_2I_9$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 96-02-16542а).

## Список литературы

- [1] B. Chabot, E. Parthe. Acta Cryst. **B34**, 645 (1978).
- [2] K. Kinara, T. Sudo. Acta Cryst. **B30**, 1088 (1974).
- [3] С.В. Кун, А.А. Богуславский, А.Б. Кун, Р.Ш. Лотфуллин, В.Б. Лазарев, Е.Ю. Переш. Тез. 7-й конф. по росту кристаллов. М. (1988). Т. 3. 208 с.
- [4] I.P. Aleksandrova. In: Incommensurate Phases in Dielectrics. 1. Fundamental. North Holland, Amsterdam (1986). V. 1. Ch. 5.
- [5] А.П. Леванюк, Д.Г. Санников. ФТТ **18**, 1, 112 (1976).
- [6] Т.А. Асланян, А.П. Леванюк. Письма в ЖЭТФ **28**, 70 (1978).
- [7] C.J. dePater, R.H. Helemholdt. Phys. Rev. **B19**, 5735 (1973).
- [8] A. Maciel, J.F. Ruan. J. Phys. **C14**, L509 (1981).
- [9] S.V. Melnikova, L.A. Shabanova, A.I. Zaitsev, S.A. Parshikov, O.A. Ageev, K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics Lett. **20**, 163 (1996).
- [10] V. Dvorak, V. Janovec, Y. Ishibashi. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 2053 (1983).
- [11] С.В. Мельникова и др. ФТТ. В печати.
- [12] P.M. deWolf, F. Tuinstra. In: Incommensurate Phases in Dielectrics. 2. Materials. North Holland, Amsterdam (1986). V. 2. Ch. 18.
- [13] G. Dolino. Ibid. Ch. 16.