

УДК 539.2 537.226

© 1991

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Cs₂ZnI₄

И. П. Александрова, С. В. Примак, Е. В. Шеметов, А. И. Круглик

В кристалле Cs₂ZnI₄ проведены ЯКР, рентгендифракционные и диэлектрические измерения. Обнаружена следующая последовательность фазовых переходов:

$$P_{m1} (Z=4) \xrightarrow{120 \text{ К}} I_c \xleftarrow{108 \text{ К}} P_{21/n} (Z=8) \xleftarrow{96 \text{ К}} P\bar{1} (Z=4).$$

Несоразмерная фаза характеризуется волновым вектором $\delta a^*/2$. Выше точки перехода нормальная—несоразмерная фаза наблюдается аномальная область, предварительно интерпретированная как область существования динамических кластеров предшественников фазового перехода.

В порядке поиска структур, имеющих в последовательности фазовых переходов несоразмерные фазы, исследован Cs₂ZnI₄. Ранее в этом кристалле проводились измерения диэлектрической проницаемости ϵ [1]. При этом были обнаружены четко выраженный фазовый переход первого рода при 90 К и небольшие изломы на температурной зависимости $\epsilon(T)$, позволяющие предположить существование последовательности фазовых переходов.

В данной работе приведены результаты ЯКР ¹²⁷I, рентгеновской дифракции и диэлектрических измерений в Cs₂ZnI₄.

1. Эксперимент

Кристаллы Cs₂ZnI₄ были выращены методом испарения из водного раствора при температуре 313 К. Согласно дифракционным измерениям, при этом была получена ромбическая модификация, относящаяся к структурному типу β -K₂SO₄ с пр. гр. *Pnma*, $a=10.86$, $b=8.20$, $c=14.64$ Å, $Z=4$.

Спектры ЯКР ¹²⁷I регистрировались методом спинового эха (импульсная последовательность 90°— τ —180°) на спектрометре ИСШ-1 в области температур 300—77 К с термостабилизацией ± 0.1 К [2].

При комнатной температуре в спектре ЯКР на частотах перехода 1/2↔3/2 наблюдаются три линии с соотношением интенсивности 1 (I) : : 0.5 (II) : 1 (III) (в соответствии с обозначениями рис. 1). Отметим, что, согласно требованиям симметрии, соотношение интенсивностей должно было быть 1 (I) : 1 (II) : 2 (III), однако нарушение этого соотношения наблюдалось и ранее для кристаллов семейства β -K₂SO₄ [2, 3].

В широком интервале от 120 до 400 К ход частот трех указанных компонент спектра линейен с $d\nu_I/dT=1.31 \cdot 10^{-3}$, $d\nu_{II}/dT=6.69 \cdot 10^{-3}$, $d\nu_{III}/dT=6.23 \cdot 10^{-3}$ МГц/град. При температуре $T_i=120+1$ К наблюдается первый фазовый переход, который фиксируется по аномальному поведению формы линии (рис. 2, 3) и времени спин-спиновой T_2 и спин-решеточной релаксации (рис. 4). Пиковая интенсивность линий непрерывно падает с понижением температуры; у компоненты I заметная асимметрия, возрастающая при $T \rightarrow T_i$, появляется примерно на 10 К выше T_i (рис. 3). Для двух других линий спектра этот эффект становится заметным при более низких температурах.

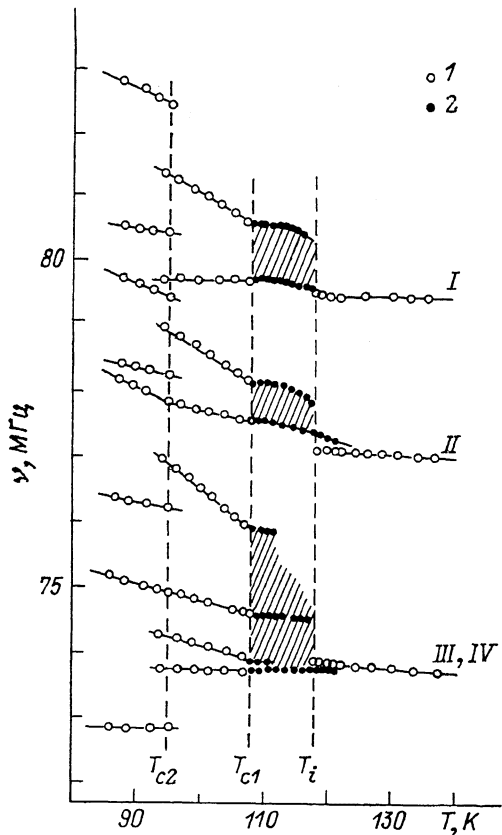


Рис. 1. Температурная зависимость частот спектра ЯНР ^{127}I в Cs_2ZnI_4 .

1 — частоты синглетных линий, 2 — частоты пиков континуумов частот. Область континуумов частот в несоизмерной фазе заштрихована.

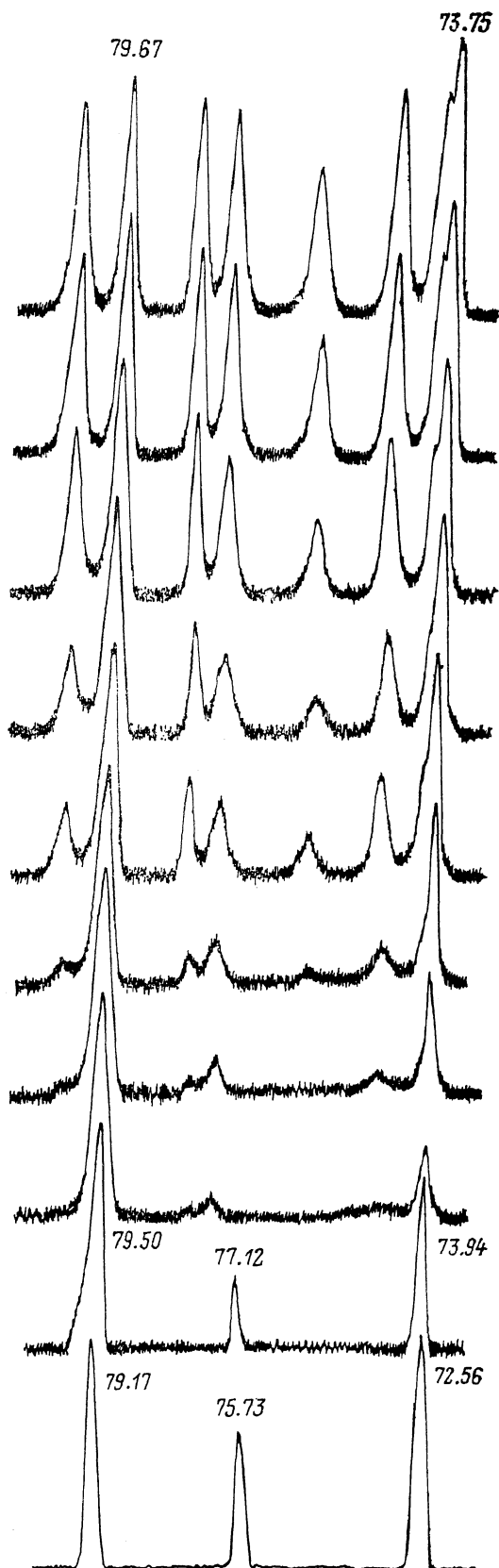


Рис. 2. Спектры ЯНР ^{127}I в Cs_2ZnI_4 при температурах (снизу вверх) 300, 123, 118, 116, 113.5, 111.5, 110, 109, 108 и 106.5 К.

Для удобства на рисунке совмещены пики наиболее мощных линий при разных температурах. Небольшие частотные сдвиги этих пиков указаны в верхней и нижней частях рисунка.

Чтобы зафиксировать относительно слабые в промежуточной фазе линии спектра, мы были вынуждены использовать длинные радиочастотные катушки с объемом образца $\sim 2 \text{ см}^3$. При низких температурах не удалось полностью избавиться от градиентов температуры по образцу, градиенты были тщательно исследованы и сопоставлены с областью сосуществования

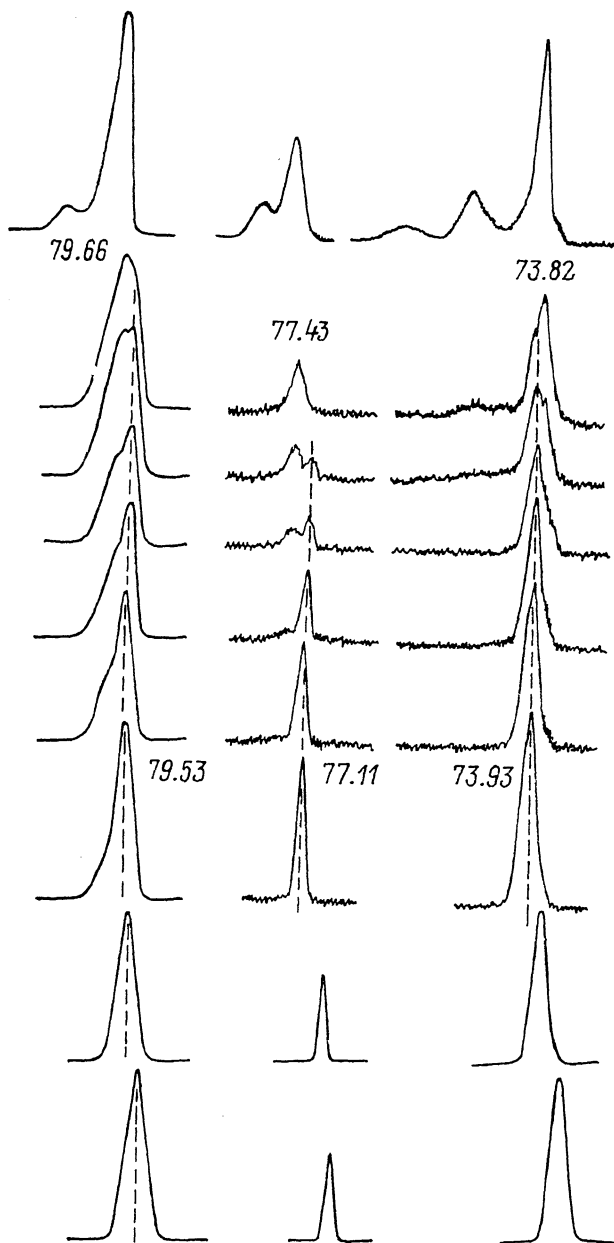


Рис. 3. Спектры ЯКР ^{127}I в Cs_3ZnI_4 вблизи T_c (снизу вверх) в порядке понижения температуры: 170, 132, 124, 123, 122, 121, 120, 119, 115. 5 К.

линий двух фаз вблизи T_c . Разброс температур по образцу $\sim 2 \text{ К}$, ширина области сосуществования $\sim 10 \text{ К}$, а с учетом асимметрии компоненты I — 50 К. Область сосуществования наблюдается только выше $T_c = 120 + 1 \text{ К}$, гистерезис перехода отсутствует. Вблизи T_c хорошо видно, что асимметрия обусловлена ростом под крылом линии исходной фазы новых компонент, частоты которых непрерывно следуют через T_c .

Как видно из рис. 2, между 120 и 108 К форма линии спектра ЯКР типична для несоизмеренной фазы [3]. Отметим, что в Cs_2ZnI_4 впервые удалось наблюдать полный спектр ЯКР несоизмеренной фазы соединения Cs_2BX_4 с исходной структурой D_{2h}^{16} . Хотя непрерывные распределения частот, ограниченные концевыми пиками, вполне типичны для спектра ЯКР несоизмеренной фазы, в температурной зависимости формы линии наблюдаются существенные отклонения от известной модели. Непосредственно ниже T_i меньшая по интенсивности сингулярность спектра очень размыта и далека по форме от предсказанной моделью [3]. Однако с по-

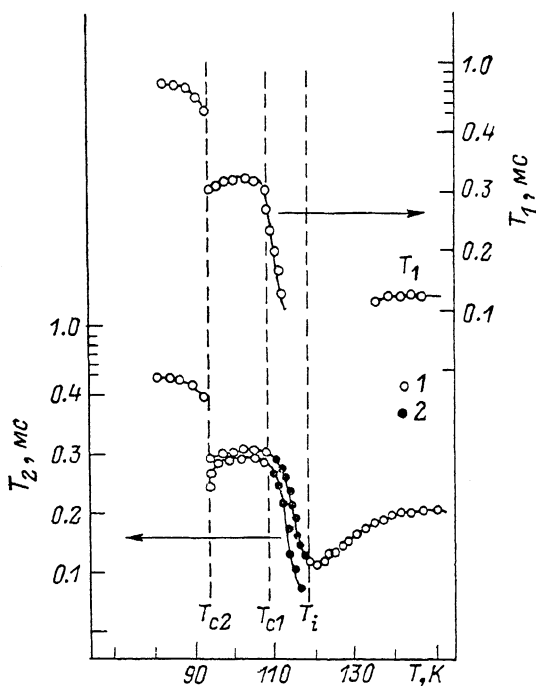


Рис. 4. Температурная зависимость времени релаксации T_2 и T_1 на частоте линии I спектра.

1 — синглетные линии, 2 — концевые сингулярности высокочастотного непрерывного распределения. Ниже T_{c1} измерения проводились на линиях при частотах 79.05 и 81.00 МГц, ниже T_{c2} — на частоте 82.9 МГц.

нижением температуры интенсивность спектра стягивается к соответствующему пику, который становится хорошо выраженным в середине несоизмеренной фазы. Линия III высокотемпературной фазы ниже T_i расщепляется на два сильно перекрытых непрерывных распределения, одно из которых слабее по интенсивности. Высокочастотная сингулярность этого распределения появляется над уровнем шума в виде сформировавшегося пика только в середине области существования несоизмеренной фазы (рис. 1).

Фазовый переход при $T_{c1}=108$ К по форме линии ЯКР достаточно трудно зафиксировать, поскольку форма спектра, характерная для несоизмеренной фазы, постепенно преобразуется в синглетные линии третьей фазы (рис. 2). Это затрудняет наблюдения явлений, связанных в модели [2] с формированием решетки фазовых солитонов выше точки локинга T_{c1} .

При 96 К наблюдается хорошо выраженный фазовый переход первого рода, при котором число линий в спектре ЯКР не меняется, но скачком изменяются их частоты.

Температурная зависимость времени релаксации T_2 , измеренная на компоненте I, указывает на существование критического замедления при $T \rightarrow T_i$ (рис. 4). Предельные значения T_2 , которые могут быть измерены на использованном нами спектрометре, составляют 30—40 мкс.

Для T_1 , измеренного методом спин-эха, предельное значение порядка 100 мкс. Ввиду аппаратных ограничений измерения абсолютного значения T_1 выше T_i выполнены с очень низкой точностью, а ниже T_i вследствие критического замедления T_1 начинает измеряться только при температурах ниже $T \approx T_i - 5$ К. Вблизи T_{c2} также наблюдается замедление, предшествующее скачку времени релаксации при переходе первого рода.

Рентгеноструктурные исследования кристалла Cs_2ZnI_4 проводились на поликристаллических образцах и монокристаллических пластинках в интервале температур от 273 до 93 К. Использовались рентгеновский дифрактометр ДРОН-2 на излучении $\text{Cu } K_\alpha$ и низкотемпературная приставка УРНТ-180.

При комнатной температуре кристалл обладает псевдогексагональной ромбической ячейкой с параметрами: $a=10.835$, $b=8.318$, $c=14.440$ Å, $c/b=\sqrt{3}$; число формульных единиц равно 4, что позволяет отнести это

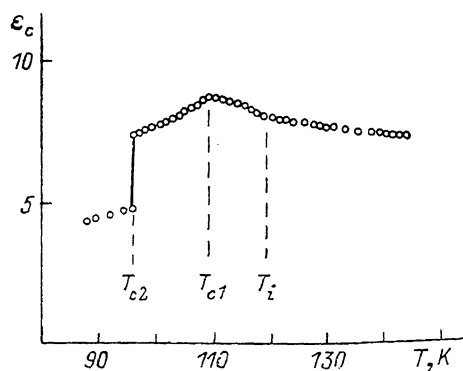


Рис. 5. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости вдоль c -оси в Cs_2ZnI_4 .

соединение к структурному типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$. Анализ правил погасаний рефлексов указывает на две возможные пр. гр. $Pnma=D_{2h}^{16}$ и $Pn2_1a=C_{2v}^9$.

При охлаждении образца от 273 до 107 К вид рентгенограммы не изменяется. При 107 К рентгенограмма хорошо индицируется в ромбической ячейке, имеющей параметры: $a=10.744$, $b=8.231$, $c=14.341$ Å. При 108 К наблюдается фазовый переход, который фиксируется по достаточно резкому расщеплению некоторых линий рентгенограммы. Характер расщеплений указывает на моноклинное искажение ячейки. При этой температуре удалось

обнаружить погасания только для рефлексов типа $0k0$ ($k=2n+1$). Это дает возможность предложить две пространственные группы: $P2_1$ с полярной осью $b=8.202$ Å и неполярную $P2_1/n$. Ниже 95 К наблюдается дополнительное расщепление линий рентгенограммы, свидетельствующее о триклинном искажении ячейки. Во всей исследованной области температур на монокристаллических пластинках в пределах чувствительности нашей аппаратуры не удалось обнаружить сверхструктурные рефлексы.

Диэлектрические измерения проводились на монокристаллических пластинках на частоте 1 кГц. На рис. 5 приведены результаты измерений на c -срезе, где диэлектрическая аномалия наиболее четко выражена. Данные находятся в достаточно хорошем соответствии с [1], изломы на температурной зависимости ϵ соответствуют температурам фазовых переходов, найденных по данным ЯКР.

2. Обсуждение результатов

1. Сопоставление данных дифракционных измерений с числом линий, наблюдаемых в спектре ЯКР, позволяет отобрать пр. гр. $Pnma=D_{2h}^{16}$, $Z=4$ как единственно возможную для исходной фазы Cs_2ZnI_4 и пр. гр. $P\bar{1}$ ($Z=4$) для низкотемпературной триклинной фазы. Для моноклинной фазы возможны пр. гр. $P2_1$ при $Z=4$ и пр. гр. $P2_1/n$ при условии удвоения объема элементарной ячейки (т. е. $Z=8$). По нашей просьбе Ф. Денуайе (Франция, Университет Орсе) были получены прецессионные рентгенограммы обратной решетки, где ниже T_i зарегистрировано появление системы несоразмерных спутанных рефлексов с волновым векто-

ром $q_0 = (1 + \delta) a/2$, $\delta = 0.15$ при $T = 112$ К. Это является независимым подтверждением существования несоизмерной фазы ниже T_i и позволяет достаточно надежно выбрать для моноклинной фазы пр. гр. $P2_1/n$ с удвоением объема элементарной ячейки вдоль оси a .

Отметим, что исследованные ранее кристаллы Cs_2CdI_4 [4] из водного раствора вырастают в моноклинной модификации $P2_1/m$ ($Z=2$) и переходят в орторомбическую фазу при нагревании выше 373 К. Выращенные методом Бриджмена, эти кристаллы при комнатной температуре находятся в орторомбической модификации D_{2h}^{16} и при охлаждении испытывают последовательность фазовых переходов, включающую несоизмерную фазу. В Cs_2ZnI_4 полиморфизм (по данным ЯКР) отсутствует.

2. Как правило, переходы нормальная фаза—несоизмерная относятся ко второму роду. Во всех ранее исследованных кристаллах со структурой β - K_2SO_4 это утверждение выполнялось. Наличие области сосуществования фаз вблизи точки перехода является чаще всего признаком перехода первого рода. В этой же области температур должен наблюдаться температурный гистерезис с шириной порядка области сосуществования. Как уже отмечалось, при тщательном сканировании по температуре в области T_i гистерезисные явления не обнаружены. Температурная зависимость времени релаксации T_2 непрерывна вблизи T_i в пределах точности эксперимента. Объяснение поведения спектра ЯКР выше T_i , по нашему мнению, может быть дано в рамках модели фазовых переходов с кластерами-предшественниками. На прецессионных фотографиях обратной решетки выше T_i наблюдалось сильное диффузное рассеяние, что также может быть подтверждением данной версии. В настоящее время дальнейшие исследования несоизмерной фазы и области вблизи T_i проводятся дифракционными методами и ЯМР.

3. Эволюция формы линии ЯКР ^{127}I с температурой в несоизмерной фазе Cs_2ZnI_4 недостаточно точно описывается моделью [3]. Отметим, что в этой модели ширина лоренцевской или гауссовской индивидуальной компоненты континуального распределения не зависит от температуры и при расчете выбирается равной ширине синглетной линии исходной фазы. Как видно из рис. 4, для Cs_2ZnI_4 это допущение неправомерно, так как времена релаксации T_1 и T_2 быстро возрастают с понижением температуры во всей области между T_{c1} и T_i , причем $T_1 \approx T_2$. Однако особенности температурного поведения формы линии в несоизмерной фазе лишь частично объясняются этим фактом, так как разность интенсивностей двух концевых пиков для всех наблюдаемых частотных распределений вблизи T_i различается более чем на порядок. Такая форма спектра не может быть и следствием аппаратного искажения, так как времена релаксации T_2 , измеренные на частотах двух сингулярностей, ограничивающих континуум (рис. 4), близки по величине и соотношение $\tau_{ин} < T_2$ по крайней мере для компоненты I выполняется.

Количественное описание температурной эволюции формы линии спектра ЯМР и ЯКР с учетом характера критической динамики вблизи T_i будет сделано в другой работе.

Список литературы

- [1] Gesi K. // J. Phys. Soc. Jap. 1981. V. 50. N 11. P. 3535—3538.
- [2] Aleksandrova I. P., Primak S. V., Shemetov E. V., Kruglik A. I. // Abstr. of the Seventh International Meeting on Ferroelectricity. Saarbrücken, 1989. P. 139.
- [3] Aleksandrova I. P. // Incommensurate Phases in Dielectrics. I. Fundamentals. Ch. 5/ Ed. R. Blinc and A. P. Levanyuk. North Holland, 1986.
- [4] Shemetov E. V., Aleksandrov K. S., Aleksandrova I. P., Primak S. V. // Phys. St. Sol. (a). 1987. V. 104. P. K89—K92.