

Сегнетоэластический фазовый переход в $Cs_3Bi_2I_9$

© С.В. Мельникова, А.И. Зайцев

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

(Поступила в Редакцию 9 апреля 1997 г.)

Выращены монокристаллы $Cs_3Bi_2I_9$. Проведены поляризационно-оптические, диэлектрические, калориметрические исследования, измерения двупреломления, коэффициентов упругости c_{44} и линейного расширения в широком интервале температур. Установлено, что при $T_0 = 220.0 \pm 0.6$ К имеет место собственный (псевдособственный) фазовый переход второго рода в сегнетоэластическую фазу, сопровождающийся изменением симметрии кристалла $6/mmc \rightarrow 2/m$. Параметр перехода линейно связан со сдвиговой деформацией x_5 и изменяется с температурой по степенному закону с $\beta = 0.5$.

Кристалл $Cs_3Bi_2I_9$ принадлежит семейству соединений, родственных широко известному перовскиту, объединяющихся общей формулой $A_3B_2X_9$, где А — щелочной металл, В — трехвалентный элемент: Fe, As, Sb, Bi, Tl, Cr, W, Mo, X — Br, Cl, I. Роль А может выполнять органический катион, например метиламмоний. Структура этих веществ состоит из слоев AX_3 с гексагональной плотной упаковкой. Слои располагаются друг над другом, образуя октаэдрические пустоты, заселенные ионом В. В зависимости от взаимного расположения слоев AX_3 можно различить несколько политипов в соединениях $A_3B_2X_9$: *h*, *hhc*, *hcc*, *c*. Октаэдры объединены гранями (*h*) или вершинами (*c*), и при полном их заполнении известны структуры $CsNiCl_3$ и истинный перовскит ABX_3 . В данном случае октаэдры заполнены частично (на две трети от общего числа).

Кристалл $Cs_3Bi_2I_9$ относится к политипу *hcc* с частичным заполнением октаэдрических пустот, в котором заполненные октаэдры BX_6 объединяются и вершинами, и гранями попарно, образуя комплекс $B_2X_9^{3-}$. Симметрия этого кристалла определена [1] как $P6_3/mmc$ ($a = 8.404$ Å, $c = 21.183$ Å, $z = 2$).

Широко известно, что структура идеального перовскита ABX_3 особенно податлива к различного рода искажениям, понижающим исходную симметрию и приводящим к различным фазовым переходам. В группе кристаллов $A_3B_2X_9$ фазовые переходы активно исследуются в веществах с органическими катионами, в которых найдены один, два и даже три фазовых перехода в сегнетоэлектрические, сегнетоэластические и другие фазы. О существовании структурных фазовых переходов в кристаллах с неорганическими ионами известно немного [2–4].

В настоящей работе приводятся результаты исследований макроскопических свойств кристалла $Cs_3Bi_2I_9$ в широком температурном интервале, включающем температуру фазового перехода.

Кристаллы для исследований выращены методом Бриджмена в запаянных кварцевых ампулах в атмосфере аргона. Исходные реактивы CsI и BiI_3 очищались методом вакуумной перегонки и расплавной перекристаллизации. Выращенные кристаллы $Cs_3Bi_2I_9$ имеют ярко выраженную слоистость, темно-вишневый цвет, устойчивы на воздухе, слабо прозрачны и обладают склонностью

к образованию блоков в процессе роста. Блоки обычно вытянуты вдоль [001]. Кроме того, кристалл очень мягок, податлив к деформациям, которые не устраняются отжигом. По этим причинам очень важен был отбор образцов для исследований.

Исследования кристаллических пластинок $Cs_3Bi_2I_9$ (001)-, (100)- и (010)-срезов (ортогональная установка исходной гексагональной фазы $c \perp a \perp b$; $b = \sqrt{3}a$) в поляризованном свете показали, что кристалл действительно оптически одноосный при комнатной температуре. В процессе охлаждения ниже 220 К оптическая изотропия вдоль [001] теряется, и формируется двойниковая структура, имеющая шесть типов ориентации двойниковых границ. Положения погасания в каждом двойнике отличаются и совпадают с одним из типов границ и не изменяются с понижением температуры. В пластинках, параллельных оси *c*, четкое погасание нарушается ниже 220 К и появляются полосчатые мелкие двойники вдоль [001] с небольшим углом разориентации оптических индикатрис. Двойниковые границы легко перемещаются сжимающим напряжением.

Температурная зависимость двупреломления $\Delta n_c(T)$ в пластинках скола (001) измерена в отдельном домене методом Сенармона с чувствительностью $\sim 10^{-7}$. Результаты представлены на рис. 1. При комнатной температуре двупреломления нет, что соответствует гексагональной симметрии. Оно появляется ниже 220 К и затем постепенно возрастает. Эта плавная зависимость характерна для переходов второго рода. В интервале $\Delta T = 10$ К ниже T_0 выполняется линейная зависимость $\Delta n(T)$. В отсутствие поворота оптической индикатрисы при охлаждении двупреломление $\Delta n_c \sim \eta^2$ (η — параметр перехода). Таким образом, линейная зависимость $\Delta n(T)$ указывает на то, что в этом температурном интервале показатель степени в температурной зависимости параметра перехода $\beta = 0.5$.

Скорости упругих волн определялись импульсным ультразвуковым методом на частоте 10 МГц с погрешностью $\pm 0.5\%$. Из-за описанной выше своеобразной блочности кристаллов измерения скорости звука были выполнены только при распространении его вдоль оси *c*. Сдвиговая волна в этом направлении имеет очень низкую скорость. При комнатной температуре она

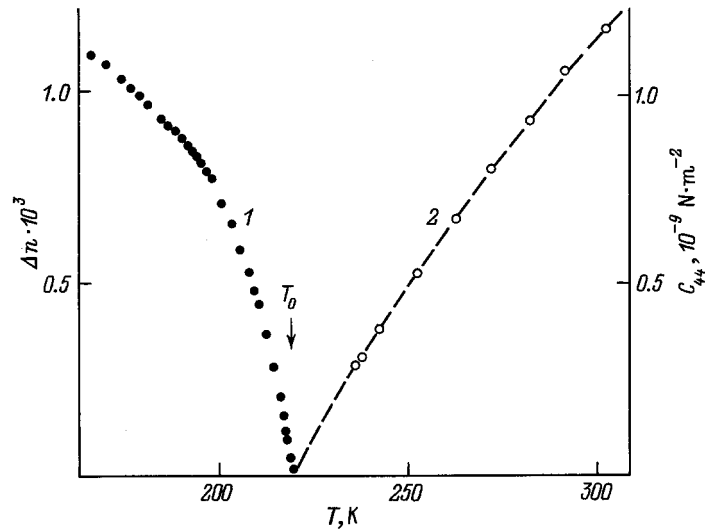


Рис. 1. Температурная зависимость дупреломления (1) и упругой константы c_{44} (2).

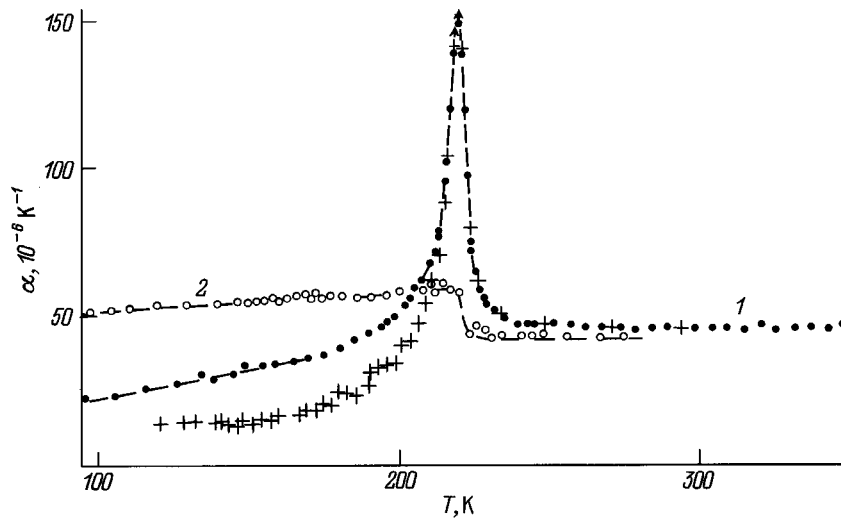


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов линейного расширения α_c (1) и α_b (2).

составляет ~ 500 м/с, а при 237 К она в 2 раза ниже. Для определения компонент тензора упругой жесткости использовалось значение плотности $\rho = 5.02$ г/см³.

Полученные результаты приведены на рис. 1. Видно, что упругая константа c_{44} (c_{55}) уменьшается до нуля с приближением к температуре фазового перехода, как это обычно наблюдается при собственных сегнетоэлектрических переходах. Исследования диэлектрической проницаемости показали, что она изменяется не более чем на 1% при переходе.

Аномалии теплоемкости методом дифференциального сканирующего микрокалориметра не обнаружено, по-видимому, из-за ее малой величины.

Тепловое расширение $Cs_3Bi_2I_9$ измерено на образце размером 8×7 мм по направлениям [001] (α_c) и [010] (α_b) в процессе нагревания от температуры жидкого

азота до 400 К. Измерения проведены на оптическом кварцевом dilatометре с чувствительностью 120 \AA и точностью термостатирования 0.001 К. Результаты приведены на рис. 2. Вблизи 220 К видна λ -образная аномалия коэффициента линейного расширения $\alpha_c(T)$, тогда как $\alpha_b(T)$ в этой температурной области обнаруживает лишь ступеньку. При повторных измерениях аномалия $\alpha(T)$ имеет место всегда при одной и той же температуре $T_0 = 220.0 \pm 0.6$ К. Точность определения T_0 равна половине температурного шага dilatометра, который составлял вблизи 200 К $\Delta T = 1.2$ К. На рис. 2 приведены результаты двух измерений $\alpha_c(T)$ на одном и том же образце. В гексагональной фазе значения коэффициентов α_c совпадают, однако ниже перехода эта величина не повторяется от измерения к измерению и зависит от глубины исходного охлаждения.

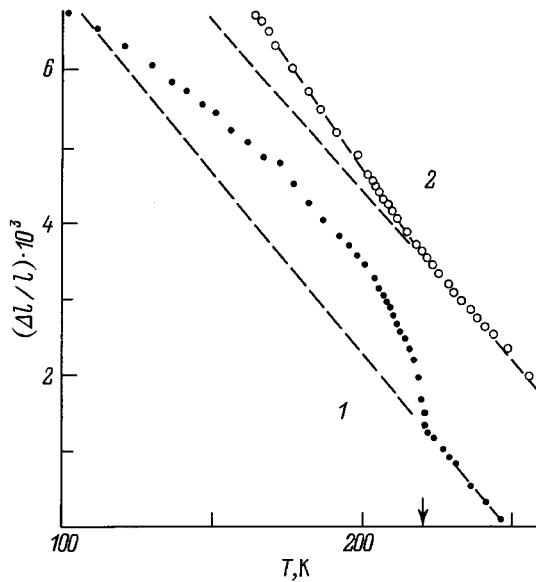


Рис. 3. Зависимость удлинения $\Delta l_c/l_0$ (1) и $\Delta l_b/l_0$ (2) от температуры.

Разница может составлять до 50%. Предположительно это можно объяснить подвижностью двойниковых границ под воздействием веса кварцевого штока дилатометра. Температурная зависимость удельного удлинения $\Delta l/l_0$ вдоль направлений [001] и [010] представлена на рис. 3.

В гексагональной фазе тепловое расширение изменяется линейно вплоть до фазового перехода. Вблизи 220 К выявляется его аномальное поведение. Вдоль [010] зависимость $\Delta l/l_0$ сохраняет линейный характер, немного изменив угол наклона, тогда как вдоль [001] она изменяется по сложному закону. Но в том и другом случае зависимости $\Delta l/l_0(T)$ в области фазового перехода непрерывны, что свидетельствует о его принадлежности к переходам второго рода.

Таким образом, полученные результаты исследования $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ указывают на наличие в нем фазового перехода второго рода при $T_0 = 220$ К, в результате которого изменяется симметрия кристалла от гексагональной $6/mmc$ до моноклинной centrosymmetric $2/m$ с осью второго порядка вдоль [010]. На это указывают результаты исследования двойникования и температурного расширения по различным направлениям. Уменьшение упругой жесткости $c_{44} = (c_{55})$ до нуля в гексагональной фазе указывает на то, что параметр этого перехода имеет линейную связь со сдвиговой деформацией x_5 , т.е. этот переход является собственным (псевдособственным) сегнетоэластическим переходом второго рода с "классической" величиной критической экспоненты $\beta = 0.5$. Этот вывод подтверждается и результатами измерения удлинений по [001] и [010]. Поскольку продольная деформация $x_2 \sim \eta^2$, линейная зависимость $\Delta l_b/l_0(T)$ ниже перехода указывает на $\beta = 0.5$. Зависимость же $\Delta l_c/l_0(T)$ более сложная из-за линейного вклада сдвиговой деформации x_5 .

Поведение макроскопических свойств кристалла $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ при температурных изменениях, наблюдаемое нами, удивительным образом совпадает с результатами, полученными на RbMnCl_3 [5,6] и Na_2CO_3 [7], где при переходе наблюдается изменение симметрии $P6_3/mmc \rightarrow C2/m$ без изменения числа атомов в ячейке, со сдвиговой деформацией x_5 в качестве параметра перехода. Однако микроскопические исследования [4] обнаруживают значительные отличия. Форма линий ЯКР-спектров ^{127}I в $\text{Cs}_3\text{Bi}_2\text{I}_9$ указывает на наличие несовершенной структуры ниже 220 К, а рентгеновские порошковые диаграммы — на иную пространственную группу искаженной фазы — $P2_1/m$.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 96-02-16542).

Список литературы

- [1] В. Chabot, E. Porte. Acta Cryst. **34**, 645 (1978).
- [2] С.В. Кун, А.А. Богуславский, А.В. Кун, Р.Ш. Лотфуллин, В.Б. Лазарев, Е.Ю. Переш. Материалы 7 конф. по росту кристаллов. М. (1988). Т. 3. 208 с.
- [3] S.V. Melnikova, L.A. Shabanova, A.I. Zaitsev, S.A. Parshikov, O.A. Ageev, K.S. Aleksandrov. Ferroelectrics Lett. **20**, 163 (1996).
- [4] И.П. Александрова, А.Ф. Бовина, О.А. Агеев, А.А. Суховский. ФТТ **39**, 6, 1105 (1997).
- [5] К.С. Александров, А.Т. Анистратов, С.В. Мельникова, В.И. Зиненко, Л.А. Шабанова, А.Д. Шефер. ФТТ **21**, 4, 1119 (1979).
- [6] J. Perez-Mato, J. Manes, M. Tello, F. Juniga. J. Phys. C: Solid State Phys. **14**, 1121 (1981).
- [7] J.P. Swainson, M.T. Dove, M.J. Marris. J. Phys.: Condens. Matter **7**, 4395 (1995).