

Инварный эффект и фазовые переходы в кристаллах Cs_2ZnI_4

© Б.Ш. Багаудинов, В.Ш. Шехтман

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: bagautdi@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 29 мая 1998 г.)

Проведены рентгенодифракционные исследования *in situ* кристаллов Cs_2ZnI_4 в температурном интервале 4.2–300 К. Измерения параметров решетки показали три аномалии, соответствующие фазовым переходам. В области несоразмерной и соразмерной модулированных фаз 120–96 К обнаружено обращение в нуль коэффициента термического расширения вдоль оси *c* (инварный эффект). Обсуждается возможная кристаллогеометрическая модель, связывающая модулированные смещения атомов с инварным эффектом.

Известно, что кристаллы с несоразмерной фазой (НСФ) могут обнаруживать специфические аномалии температурной зависимости термического расширения вплоть до обращения коэффициента термического расширения (КТР) в нуль в определенных направлениях. Такая особенность, названная инварным эффектом, была обнаружена для НСФ в кристаллах прустита (Ag_3AsS_3) [1], селеногиподифосфата олова ($\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$) [2], тиомочевины ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) [3,4]. Природа этого интересного эффекта остается до сих пор неясной, что стимулирует дальнейшие исследования особенностей поведения параметров решетки в кристаллах с НСФ при изменении температуры [5]. В этом плане представляют интерес соединения семейства A_2BX_4 ($\text{A} = \text{Rb}, \text{K}, \text{Cs}, \dots$, $\text{B} = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Hg}, \dots$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \dots$), к которым относятся большинство известных к настоящему времени диэлектрических кристаллов с НСФ [6]. Кристаллы Cs_2ZnI_4 принадлежат к структурному типу $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$; параметры решетки $a = 10.84 \text{ \AA}$, $b = 8.29 \text{ \AA}$, $c = 14.45 \text{ \AA}$ и пространственная группа $Pnma$ при комнатной температуре были определены в работе [7]. Отметим, что решетка Cs_2ZnI_4 аналогично многим кристаллам семейства A_2BX_4 характеризуется "псевдогексагональным" соотношением параметров $c \approx b\sqrt{3}$. Установлено, что при высоких температурах соединения типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ характеризуются (иногда виртуально) гексагональной группой $P6_3/mmc$ [8].

Фазовые переходы в кристаллах Cs_2ZnI_4 явились предметом ряда работ. Диэлектрические [9,10], ЯМР [11], рентгенодифрактометрические [12] и дилатометрические [13] измерения, показали, что ниже комнатной температуры Cs_2ZnI_4 претерпевает последовательность фазовых переходов: $Pnma$ ($Z = 4$, $T_i = 120 \text{ K}$) НСФ ($T_c = 108 \text{ K}$) $P2_1/m$ ($Z = 8$) (либо $P2_1/n$ ($T = 96 \text{ K}$) $P\bar{1}$ ($Z = 4$)).

Оптические и калориметрические измерения обнаружили дополнительные аномалии в окрестности 104 К и поэтому была предложена последовательность с фазовым переходом при этой температуре (см. [14,15]) $Pnma$ ($Z = 4$, $T_i = 117 \text{ K}$) НСФ ($T_c = 108 \text{ K}$) $P2_1/n$ ($Z = 8$, $T_1 = 104 \text{ K}$) $P1$ ($Z = 4$, $T_2 = 96 \text{ K}$) $P\bar{1}$ ($Z = 4$). Термодинамическое описание несоразмерной фазы в Cs_2ZnI_4 рассмотрено в работах [16,17].

Отметим, что структурные аспекты фазовых превращений в Cs_2ZnI_4 изучены пока недостаточно. Температурное поведение параметров решетки, которое является одним из чувствительных индикаторов фазовых переходов, до сих пор для Cs_2ZnI_4 систематически не изучалось. Не проведен полный структурный анализ фаз, не установлена природа модуляций, имеется неопределенность относительно последовательности фазовых переходов и пространственной группы моноклинной фазы $P2_1/m$ или $P2_1/n$.

В этой связи нами было предпринято детальное дифрактометрическое исследование монокристаллических образцов Cs_2ZnI_4 в широком интервале температур до гелиевой включительно.

1. Эксперимент

Образцы кристаллов Cs_2ZnI_4 были выращены из водного раствора при 313 К [11]. Температурные измерения производились на монокристалльных, оптически прозрачных срезах (100), (010) и (001) размером $2.0 \times 1.5 \times 0.3 \text{ mm}$; использовался гелиевый криостат производства ИФТТ РАН; температура контролировалась с точностью не хуже чем 0.1 К [18]. Съемки велись на дифрактометре SIEMENS D500, приспособленном для двухклучных исследований монокристаллов; использовалось CuK_α -излучение. Измерения межплоскостных расстояний были проведены по центрам тяжести брэгговских отражений (12, 0, 0), (дифракционный угол $\theta \approx 58.6^\circ$), (0, 10, 0) ($\theta \approx 69.6^\circ$), (0, 0, 18) ($\theta \approx 71^\circ$), записанных по схеме $2\theta/\theta$. Индексы отражений приводятся в осях исходной $Pnma$ -фазы. Выбор рефлексов с большими углами дифракции позволил достичь относительной точности не хуже $1.5 \cdot 10^{-4}$. Перед каждой записью профиля интенсивности рефлекса образец термостатировался $\sim 10 \text{ min}$ при заданной температуре. Анализ конфигурации обратной решетки проводился сканированием по плоскостям (a^*b^*0) , $(0b^*c^*)$, (a^*0c^*) . В программе сканирования по неискаженной сетке обратной решетки (q -сканирование) использовались измеренные предварительно параметры решетки кристалла.

2. Результаты и обсуждение

1) Температурные измерения. При комнатной температуре кристалл Cs_2ZnI_4 характеризовался параметрами решетки $a = 10.835(9) \text{ \AA}$, $b = 8.310(3) \text{ \AA}$, $c = 14.469(5) \text{ \AA}$. В соответствии с пространственной группой $Pnma$ наблюдались погасания рефлексов, соответствующие скользящим плоскостям $a: hk0: h = 2n + 1$ и $n: 0k1: k + 1 = 2n + 1$. На рис. 1 представлены температурные зависимости межплоскостных расстояний $d(T)$ для направлений $[100]$, $[010]$ и $[001]$. Графическим дифференцированием кривых $d(T)$ были определены значения КТР, соответствующие областям существования наблюдаемых фаз (табл. 1). Рассмотрим последовательно наблюдаемые температурные эффекты.

Таблица 1. КТР в температурных интервалах четырех низкотемпературных фаз Cs_2ZnI_4 ($\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$)

Температурный интервал	α_{100}	α_{010}	α_{001}
$Pnma$ 300–120 К	3.1	5.5	6.2
Incommensurate 120–108 К	9.7	6.1	≈ 0
$P21/m$ 108–97 К	4.2	4.97	≈ 0
$P-1$ 96–20 К	2.0	7.06	0.52

В температурной области от комнатной до 120 К наблюдается приблизительно линейный характер изменений ячейки вдоль осей a , b , c . Проведен анализ систематических погасаний рефлексов; во всем температурном интервале сохраняются указанные выше условия для $Pnma$ -фазы. В окрестности ($\sim 270 \text{ К}$) дифракционные особенности, подтверждающие предполагаемый в [19] фазовый переход, не были обнаружены.

Переходу нормальная–несоразмерная фаза при $T_i = 120 \text{ К}$ соответствуют изломы на кривых $d(T)$ и скачкообразные изменения в КТР, что согласуется со вторым родом этого фазового перехода. Модуляция структуры в интервале 120–108 К фиксируется появлением спутанных рефлексов в плоскости (a^*b^*0) [12]. Позиции спутанных можно описать волновым вектором $\mathbf{q} = (1/2 + \delta)\mathbf{a}^*$ в расширенной или же $1 - \mathbf{q} = (1/2 - \delta)\mathbf{a}^*$ в нормальной зонах Брюллюэна (рис. 2). Температурная зависимость $q(T)$, указывающая на несоизмеримость модуляций приведена на рис. 3, *a*. В области НСФ условия погасания для брэгговских рефлексов не отличаются от исходной $Pnma$ -фазы; при этом дополнительные рефлексы — спутанные первого порядка располагаются вокруг позиций запрещенных рефлексов $hk0: k = 2n + 1$ (рис. 2, *b*). В четырехмерном представлении этому соответствует условие $hk0m: k + m = 2n$, что является признаком суперструктурной $P(Pnma):(\bar{1}ss)$ группы, характерной для НСФ кристаллов A_2BX_4 семейства [20]. Примечательным является преобразование КТР вдоль оси c в нуль ($\alpha_{001} \approx 0$); инвариантный эффект наблюдается во всей области несоизмеренных и соразмеренных модуляций (рис. 3).

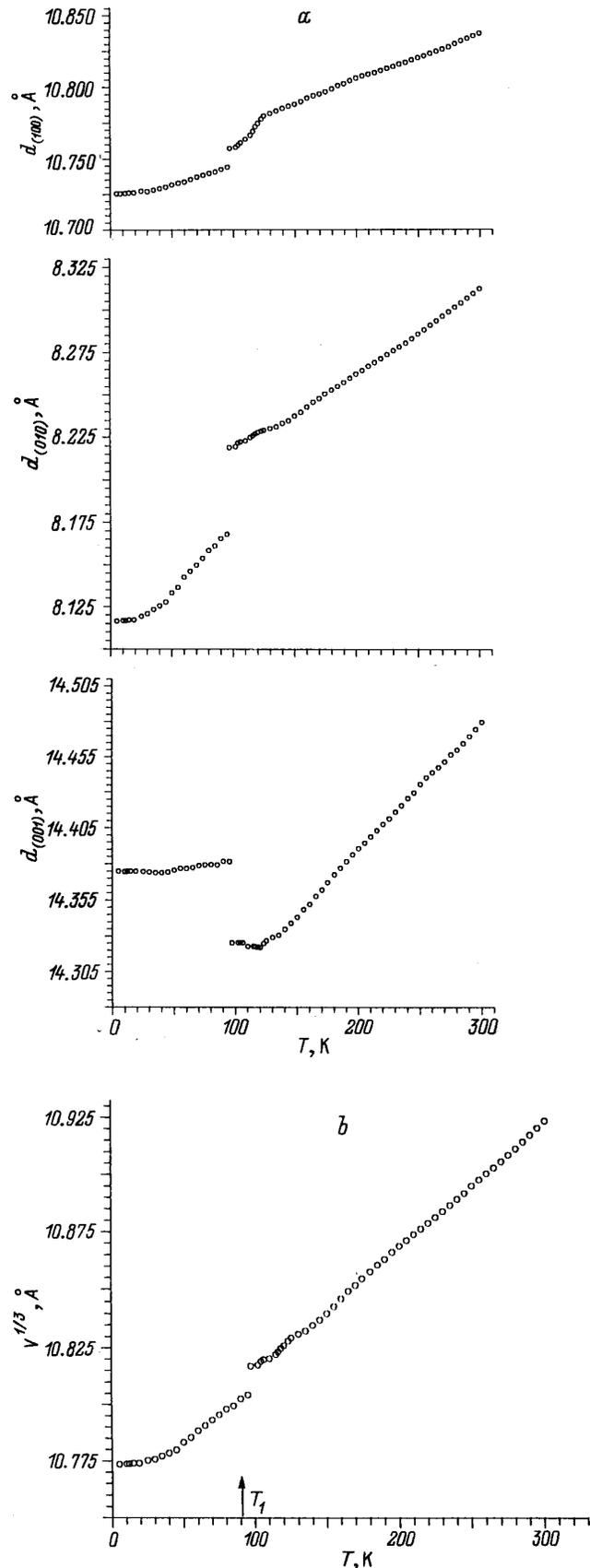


Рис. 1. Температурные зависимости межплоскостных расстояний d_{100} , d_{010} , d_{001} (*a*) и объема (*b*) решетки Cs_2ZnI_4 . Измерения проводились в режиме нагрева.

При 108 К происходит переход НСФ в соразмерно модулированную моноклинную фазу. На рис. 3, *b* виден небольшой скачок в параметре *c*, и этот так называемый lock-in-переход относят к первому роду, что проявляется в сосуществовании несоразмерных и соразмерных модуляций в области гистерезиса [12]. Появление брэгговских рефлексов (0, 0, 11) и (0, 1, 10), запрещенных для скользящей плоскости $n: 0k1: k + 1 = 2n$ при переходе в моноклинную фазу, представлено на рис. 4. Анализ условий погасаний в области 108–96 К показал, что имеется единственное условие погасаний: $0k0: k = 2n + 1$. Оно указывает на две возможные пространственные группы для моноклинной фазы $P12_1/m1$ или $P12_11$. Поскольку диэлектрическими измерениями в Cs_2ZnI_4

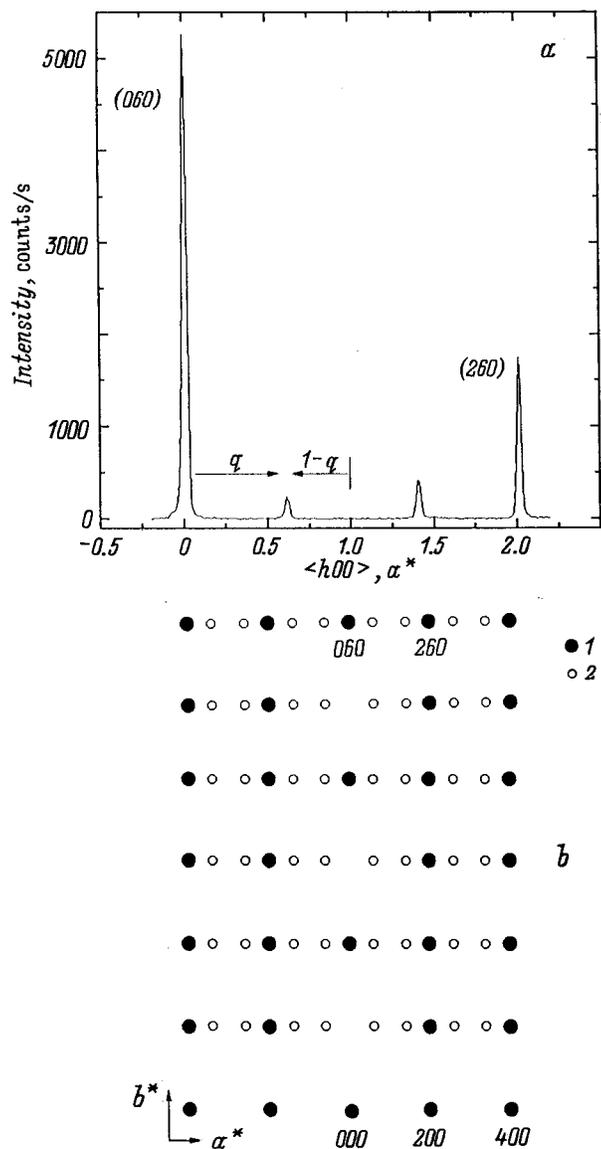


Рис. 2. Расположение брэгговских и сателлитных рефлексов в области НСФ. *a* — между брэгговскими рефлексами (060) и (260), *b* — схематически на плоскости (a^*b^*0): 1 — брэгговские рефлексы, 2 — сателлиты.

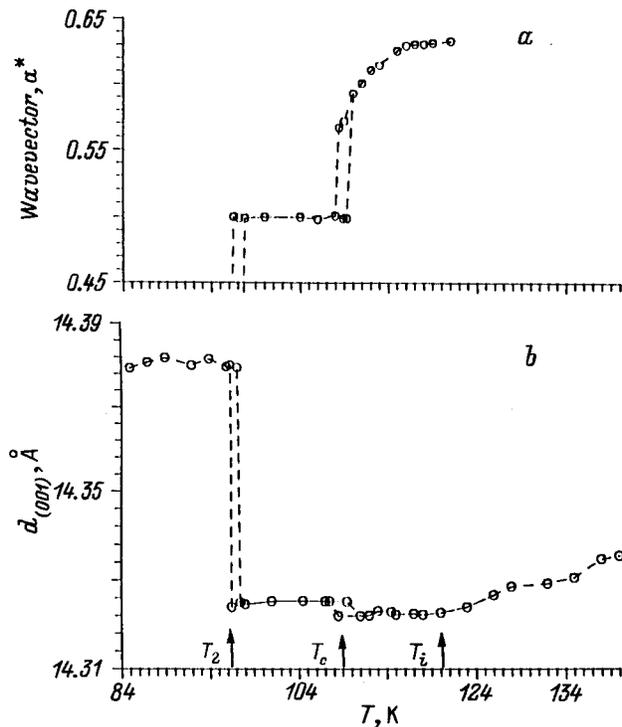


Рис. 3. Температурный ход волнового вектора модуляций (*a*) и инвариный интервал межплоскостного расстояния d_{001} (*b*).

не были обнаружены полярные свойства [9,10], следует принять centrosymmetric пространственную группу $P12_1/m1$. Какие-либо особенности КТР в области 104 К или же 101 К, где в работах [14,15] были выявлены аномалии физических свойств, нами не зафиксированы.

Фазовый переход первого рода в триклинную фазу $P\bar{1}$ при 96 К происходит с объемным сжатием на 0.1% (рис. 1, *b*). При этом все три параметра испытывают скачки: параметры *a*, *b* сокращаются, а ось *c* удлиняется. Переход характеризуется температурным гистерезисом $\Delta T \approx 1.3$ К. Из рис. 5 видно, что отклонение $c/b - \sqrt{3}$ возрастает при фазовых переходах, т.е. структурные перестройки сопровождаются заметными нарушениями "псевдогексагонального" мотива орторомбической решетки.

2) О кристаллогеометрических особенностях модулированных фаз. Модуляция в кристаллах Cs_2ZnI_4 характеризуется следующими кристаллогеометрическими данными: направление волнового вектора $\mathbf{q} \parallel [100]$, плоскость поляризации волны атомных смещений (001) [12]. Важным экспериментальным результатом представляются сведения об инварином эффекте, который наблюдается для зависимости $d_{001}(T)$. Сопоставим ориентационные характеристики модуляций и инвариного эффекта в Cs_2ZnI_4 с известными данными по другим соединениям (табл. 2). Согласно табл. 2, направление волнового вектора \mathbf{q} в реальном пространстве для каждого кристалла определяет ось зоны \mathbf{J}_{mp} , к которой принадлежит плоскость атомных

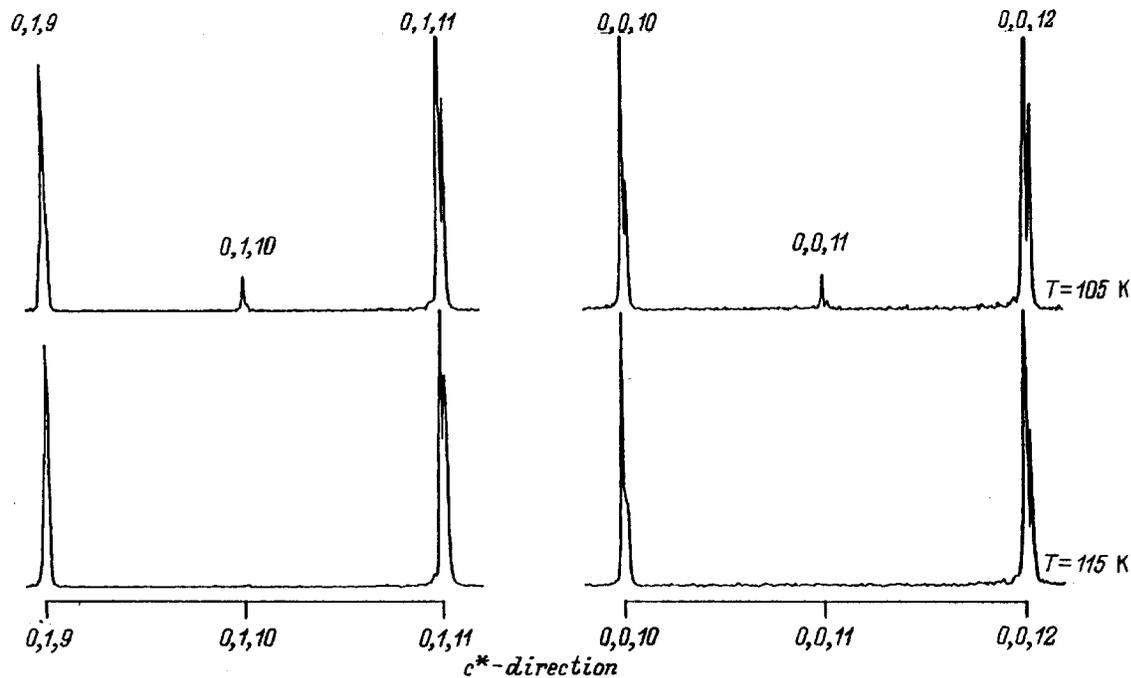


Рис. 4. Анализ условий погасаний сканирования по плоскости $(0b^*c^*)$ при температурах несоизмерной и соизмерной моноклинной фаз.

Таблица 2. Ориентационные характеристики модуляций и инвариного направления

Вещество, температурный интервал НСФ	Пространственная группа, решетка	Направление волнового вектора		Плоскость атомных смещений	Плоскость нулевого КТР
		в обратной решетке	в кристаллической решетке		
Cs_2ZnI_4 [12], 120–108 K	$Pnma$, $a = 10.84 \text{ \AA}$, $b = 8.31 \text{ \AA}$, $c = 14.47 \text{ \AA}$	$(1 - \delta)a^*/2$	[100]	(001)	(001)
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ [4], 202–169 K	$Pnma$, $a = 7.655 \text{ \AA}$, $b = 8.537 \text{ \AA}$, $c = 5.520 \text{ \AA}$	δb^*	[010]	(001)	(001)
$\text{Sn}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ [2], 220–193 K	$P2_1/c$, $a = 6.83 \text{ \AA}$, $b = 7.70 \text{ \AA}$, $c = 11.72 \text{ \AA}$, $\beta = 124.5^\circ$	$-\delta_1 a^* + \delta_2 c^*$	[100]	(001)	(001)
$\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{I}_9$ [21], 78–72 K	$P - 3m1$, $a = 8.435 \text{ \AA}$, $b = 10.390 \text{ \AA}$	$(1/2 - \delta)a^* + c^*/2$	[100]	Нет данных	(001)
As_3AsS_3 [1], 60–48 K	$R - 3m1$, $a = 10.82 \text{ \AA}$, $b = 8.69 \text{ \AA}$	$(1 - \delta)a^*/3 + (1 - \delta)c^*/3$	[001] (главная компонента)	Нет данных	(100)

смещений (поляризации). Нормаль к этой плоскости соответствует межплоскостному расстоянию, которое остается постоянным при изменении температуры, т.е. в упрощенной формулировке "инвариное направление" перпендикулярно и плоскости волны атомных смещений и волновому вектору. Модель наблюдаемых решеточных аномалий может, на наш взгляд, основываться на конкуренции между статическими смещениями атомов при модуляциях и их термическими колебаниями. Мы исходим из того, что термическое расширение межатомных связей в кристалле в модулированном состоянии, как и в нормальном, определяется ангармонической частью потенциала взаимодействия между атомами. При нагреве с увеличением амплитуды термических колебаний составляющая вдоль связи между атомами увеличивает длину связи, а составляющие колебаний в поперечных направлениях вызывают наклоны этих связей. При этом кристаллогеометрия атомных смещений в модулированной волне может вносить дополнительные анизотропные вклады в КТР.

Согласно схеме на рис. 6, проекция межатомной связи на нормаль к плоскости волны смещений (т.е. межплоскостное расстояние) может оставаться неизменной при нагреве за счет компенсации удлинения межатомных связей увеличением их наклонов. Это представляется возможным в НСФ, поскольку в модулированном состоянии статические смещения химически различных атомов, имея одинаковую длину волны, отличаются по амплитуде. В результате наклоны межатомных связей в перпендикулярном плоскости поляризации направлении увеличиваются. Например, в родственном для Cs_2ZnI_4 соединении Rb_2ZnCl_4 амплитуда смещений катионов Rb^+ почти в 3 раза меньше амплитуды смещений анионов Cl^- [22]. В кристаллах типа β - K_2SO_4 оценочные увеличения наклонов межатомных связей, компенсирующих удлинения связей, составляют $\sim 3^\circ$. В таком описании инвариные свойства кажется естественным ожидать в направлении, перпендикулярном плоскости поляризации, что и наблюдается в случаях, представленных в табл. 2. Для проверки модели планируются детальные струк-

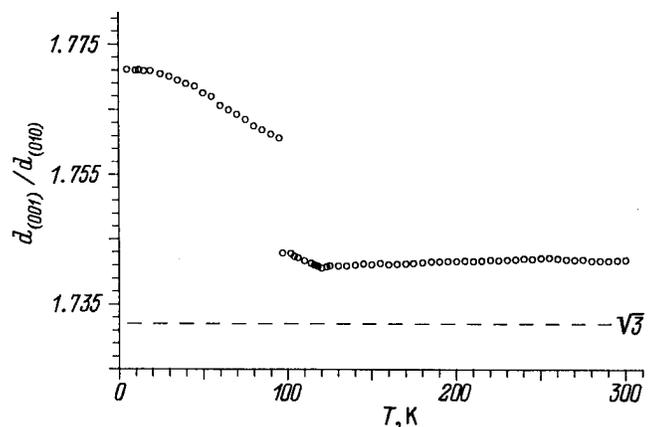


Рис. 5. Температурная зависимость отношения d_{001}/d_{010} .

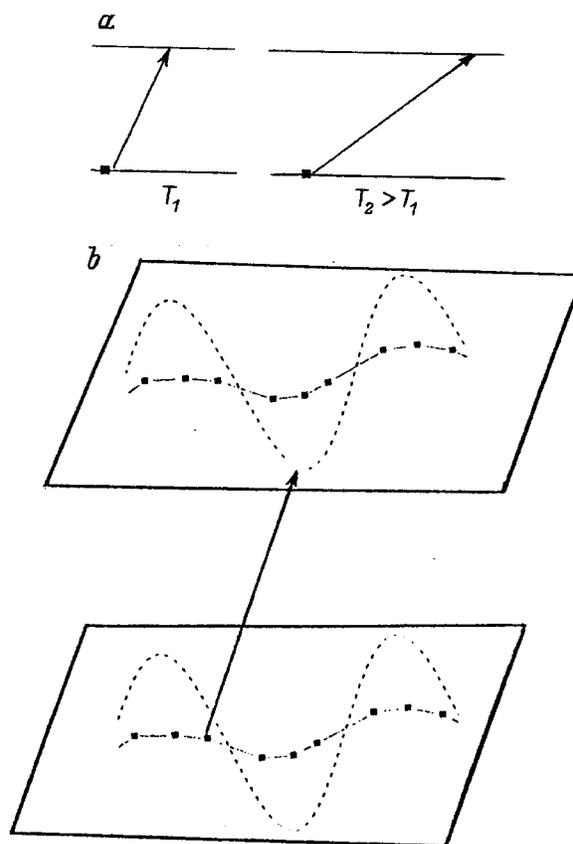


Рис. 6. Схематическое объяснение инвариного эффекта в модулированной фазе. *a* — компенсация удлинения связи увеличением ее наклона, *b* — увеличения наклона межатомных связей в результате статических модулированных смещений атомов с разной амплитудой.

турные исследования атомных смещений в нескольких температурных точках НСФ.

Итак, в настоящей работе определен температурный ход межплоскостных расстояний для плоскостей (100), (010) и (001) вдоль осей a, b, c исходной нормальной фазы, уточнены последовательность фазовых переходов и пространственная группа $P2_1/m$ для моноклинной фазы кристаллов, а также обсуждена возможная кристаллографическая модель инвариного эффекта в несоразмерных фазах. Результаты работы показывают, что стандартные измерения $d(T)$ на брэгговских рефлексах оказываются существенными для определения плоскости атомных смещений в модуляционной волне. Обсуждаемая закономерность пока подтверждается на ограниченном числе кристаллов, представленных в табл. 2. По-видимому, целесообразно развитие дальнейших экспериментов по измерению КТР для зональных плоскостей, объединяемых направлением волнового вектора.

Авторы выражают благодарность И.П. Александровой за кристаллы и И.М. Шмытько за предоставление гелиевого криостата для исследований.

Список литературы

- [1] S.S. Khasanov, V.Sh. Shekhtman. *Ferroelectrics* **67**, 1, 371 (1986).
- [2] Т.К. Парсамян, В.Ш. Шехтман. *ФТТ* **31**, 5, 69 (1989).
- [3] H. Futama. *J. Phys. Soc. Jap.* **17**, 3, 436 (1962).
- [4] И.М. Шмытько, Б.Ш. Багаутдинов, В.К. Магатаев. *ФТТ* **38**, 7, 2223 (1996).
- [5] В.Л. Покровский, Л.П. Прядко. *ФТТ* **29**, 5, 1492 (1987).
- [6] Z.H. Cummins. *Phys. Rep.* **185**, 5&6, 211 (1990).
- [7] D.E. Scaife. *Austral. J. Chem.* **24**, 1315 (1971).
- [8] К.С. Александров. *Кристаллография* **38**, 1, 128 (1993).
- [9] K. Gesi. *J. Phys. Soc. Jap.* **50**, 11, 3535 (1981).
- [10] F. Shimizu, T. Anzai, S. Savada, M. Takashige. *Ferroelectrics* **185**, 3, 301 (1996).
- [11] И.П. Александрова, С.В. Примак, Е.В. Шеметов, А.И. Круглик. *ФТТ* **33**, 5, 1344 (1991).
- [12] B.Sh. Bagautdinov, I.P. Aleksandrova. *Solid State Commun.* **90**, 12, 817 (1994).
- [13] S.V. Melnikova, S.V. Primak. *Phase Trans.* **36**, 191 (1991).
- [14] D.P. Billesbach, F.G. Ullman. *Phys. Rev.* **B46**, 9, 5073 (1992).
- [15] J. Diaz-Hernandez, M.J. Tello, I. IgartuaRuiz-Larrea, T. Breczewski, A. Lorez-Echarri. *J. Phys.: Condens. Matter.* **7**, 7481 (1995).
- [16] J.J. Melero, J. Bertolome, R. Burriel, I.P. Aleksandrova, S. Primak. *Solid State Commun.* **95**, 4, 201 (1995).
- [17] A.E. Jacobs. *J. Phys.: Condens. Matter.* **8**, 517 (1996).
- [18] В.В. Боровиков, Л.С. Круц, Г.С. Медько, А.А. Новомлинский, Г.А. Рязанкин, И.М. Шмытько. *Приборный комплекс для низкотемпературных исследований при внешних воздействиях. Препринт ИФТТ АН СССР. Черноголовка* (1984).
- [19] O.P. Lamba, M.B. Patel, S. Ram, P. Chand, H.D. Bist. *Solid State Commun.* **50**, 321 (1984).
- [20] P.M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner. *Acta Cryst.* **A37**, 625 (1981).
- [21] M.S. Novikova, B.Sh. Bagautdinov, I.P. Aleksandrova, M. Blomberg. *Solid State Commun.*, in press.
- [22] A. Hedoux, D. Grebille, J.Jaud, G. Godefroy. *Acta Cryst.* **B45**, 370 (1989).