

## Фазовые переходы в системе $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$

© А.А. Суховский, В.В. Лисин, Х.Х. Мелеро\*, И.П. Александрова, В.Н. Воронов

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

\* Университет Сарагосы,  
50009 Сарагоса, Испания

(Поступила в Редакцию 22 июня 1998 г.)

Кристаллы системы  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  выращивались двумя различными методами в области концентраций Rb от  $x = 0$  до 2.5%. Исследования, проведенные методами ЯКР  $^{127}\text{I}$  и калориметрии показали, что кристаллы выращенные методом Бриджмена при всех  $x$  содержат неконтролируемые примеси ( $\sim 0.5\%$ ). Кристаллы с  $x = 0$ , выращенные из раствора, заметных на уровне точности анализа примесей не содержат, однако в них удастся ввести лишь низкие концентрации примеси Rb, не более 0.5%. Из данных ЯКР выращенных методом Бриджмена кристаллов получена фазовая диаграмма "температура переходов–концентрация  $x$ ". Добавление Rb приводит к смещению точек переходов "нормальная фаза–несоразмерная фаза" и "несоразмерная фаза–ферроэластическая фаза" вверх по температуре с различной скоростью. Точка перехода первого рода  $P_{21}/m \leftrightarrow P_1$  смещается в сторону низких температур. Наиболее близка к критической точке область малых концентраций Rb.

Исследования взаимодействия дефектов с несоразмерной структурой относятся к самостоятельной хорошо развитой области физики аперриодических систем. Эта тематика включает несколько явлений, встречающихся только в несоразмерно модулированных кристаллах, однако любое такое исследование подразумевает, что известна фазовая диаграмма системы в интервале определенных концентраций примеси  $x$ .

В настоящей работе система  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  изучается методами ядерного квадрупольного резонанса (ЯКР) по ядру  $^{127}\text{I}$  и калориметрии в области концентраций Rb  $x = 0-0.025$ . Фазовые переходы в нелегированном  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  исследовались в нескольких работах [1–6]. Измерение симметрии в последовательности фазовых переходов [2]

$$Pnma(Z = 4) \leftrightarrow IC \leftrightarrow P_{21}/m(Z = 8) \leftrightarrow P_1(Z = 4).$$

Температуры фазовых переходов при охлаждении: нормальная фаза–несоразмерная  $T_i = 120.5\text{ K}$ , "lock-in"-переход  $T_{c1} = 108\text{ K}$ , низкотемпературный переход первого рода  $T_{c2} = 96\text{ K}$ ; температуры переходов приведены для кристаллов выращенных из водного раствора.

Интересной особенностью теоретической модели  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  является то, что отношение коэффициентов термодинамического потенциала, описывающего последовательность фазовых переходов  $\beta_2/\beta_1 = 0.44$  [3], характерно для так называемого случая "сильной анизотропии", когда система близка к критической точке типа Лифшица [7]. Легирование кристалла является одним из способов приблизить систему к особой точке фазовой диаграммы и исследовать ее. К сожалению, предсказать направление смещения системы при легировании в сложных структурах практически невозможно, это устанавливается экспериментальным путем и является одной из задач при исследовании фазовой диаграммы.

## 1. Эксперимент

1) Выращивание кристаллов. Кристаллы нелегированного  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  ранее выращивались из водного раствора. Этот метод был использован и для выращивания легированных кристаллов, однако нам не удалось довести концентрацию Rb в кристаллах, выращенных из раствора, более чем до  $x = 0.005$ . Для получения кристаллов с большими концентрациями Rb был использован метод Бриджмена. Кристаллы выращивались в кварцевых ампулах в атмосфере аргона. Исходные реактивы очищались многократной перекристаллизацией. Были получены кристаллы с содержанием Rb  $x = 0, 0.0011, 0.005, 0.01, 0.025$ . Содержание рубидия при малых концентрациях (до  $x = 0.005$ ) определялось методом плазменного адсорбционного анализа (VERIFY), а при больших  $x$  — методом рентгеновского флуоресцентного анализа. Установлено, что концентрации Rb в ростовых буях в пределах точности измерений соответствуют концентрациям в исходной шихте.

2) ЯКР. Для удобства сопоставления на рис. 1 воспроизведены данные работы [2] для нелегированного кристалла  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ , выращенного из водного раствора. Температурные зависимости частот ЯКР в точке lock-in-перехода ( $T_{c1}$ ) испытывают изломы, по которым точка перехода  $T_{c1}$  определяется с точностью  $\sim 0.5\text{ K}$ . Точка перехода "нормальная фаза–несоразмерная фаза" ( $T_i$ ) определяется с точностью 1–2 K из-за частичного перекрытия линий нормальной и несоразмерной фазы, связанного с существованием кластеров — предшественников перехода выше  $T_i$ .

На рис. 2 приведены температурные зависимости частот ЯКР  $^{127}\text{I}$  в кристалле с содержанием Rb  $x = 0.0018$ , выращенном из раствора. Даже такая низкая концентрация примеси Rb сильно изменяет форму спектра ЯКР  $^{127}\text{I}$  в несоразмерной фазе по сравнению с недопированным  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_2$ . В недопированном кристалле наблюдается характерная для одномерной модуляции

аномальная форма линии — континуальное распределение частот, ограниченное концевыми пиками. Особенностью  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  является то, что непосредственно ниже  $T_i$  одна из концевых сингулярностей подавлена и почти не видна над уровнем шумов. Однако с понижением температуры эта сингулярность растет по интенсивности и примерно на 5 К ниже  $T_i$  спектр приобретает обычную для несоизмерной фазы форму [2]. В легированном кристалле вторая сингулярность остается подавленной во всей температурной области несоизмерной фазы. От несоизмерности континуума в спектре наблюдается лишь одна асимметричная концевая сингулярность. В допированных кристаллах выше  $T_i$  исчезают кластеры — предшественники перехода. Однако и в этом случае температуру перехода не удается определить с точностью выше 1 К, так как вблизи перехода существует интервал, где линия исчезает в шумах в связи с особенностью поведения ядерной квадрупольной релаксации.

Линии третьей фазы появляются из шумов ниже  $T_{c1}$ , причем их интенсивность достигает максимума в интервале  $\sim 0.5$  К. Отмечена область сосуществования остаточных пиков IC-фазы и линий С-фазы ( $\sim 0.5$  К, рис. 2, вставка). Фазовый переход при  $T_{c1}$  выглядит более ярко выраженным переходом первого рода, чем в нелегированном кристалле, однако этот факт должен

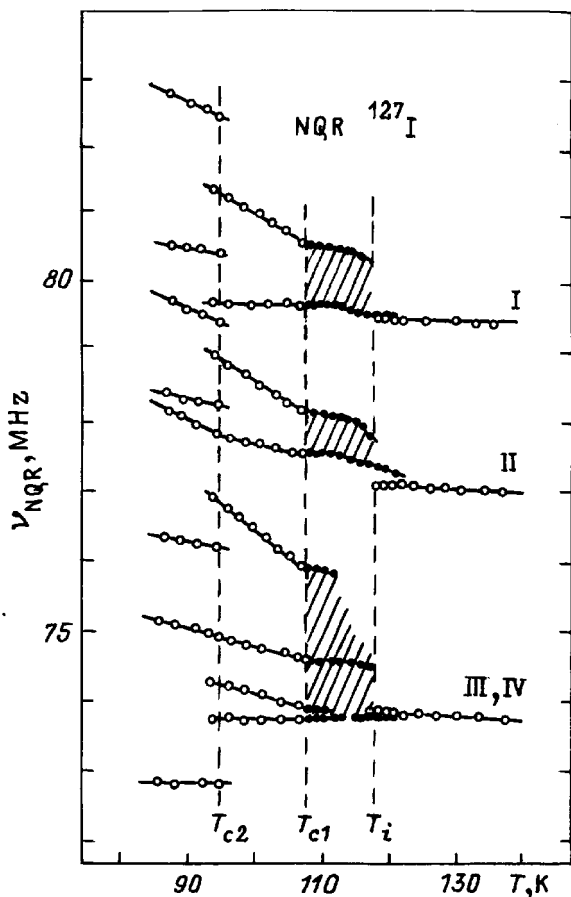


Рис. 1. Температурная зависимость частот ЯКР в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ , выращенном из раствора (по данным работы [1]).

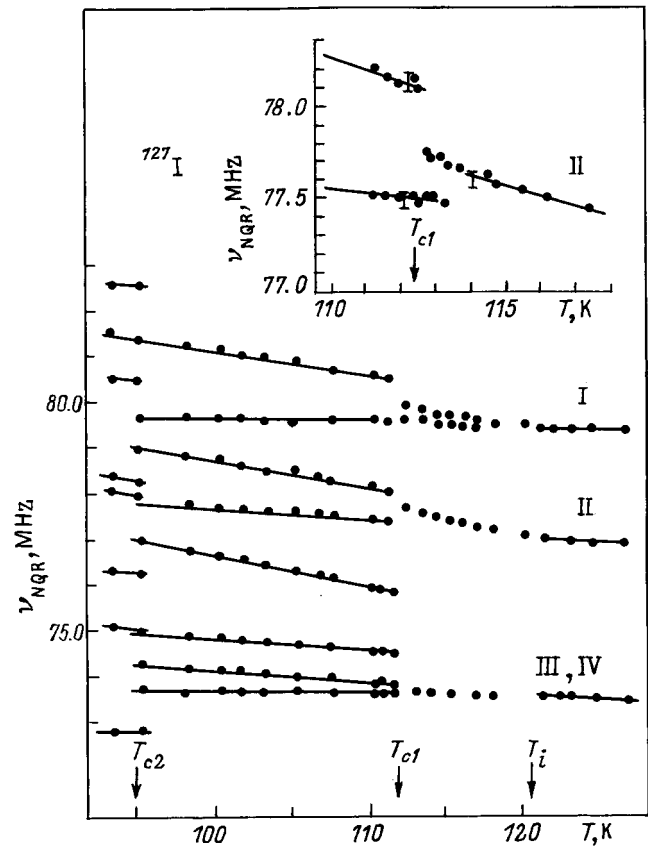


Рис. 2. Температурная зависимость частот ЯКР в  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  ( $x = 0.0018$ ), выращенном из раствора. На вставке — область вблизи  $T_{c1}$  для компоненты спектра II.

быть проверен при исследованиях температурных зависимостей волнового вектора  $q_\delta$ , дающих более полную информацию о характере lock-in-перехода. В пределах точности эксперимента в выращенном из раствора легированном ( $x = 0.0018$ ) кристалле точки перехода равны:  $T_i = 121.0 \pm 1$  К,  $T_{c1} = 112.0 \pm 0.5$  К,  $T_{c2} = 95.0 \pm 0.5$  К.

Для кристаллов выращенных методом Бриджмена с концентрациями Rb  $x = 0, 0.001, 0.005, 0.01$  и  $0.025$  температурные зависимости частот ЯКР были получены в интервале температур от 170 до 110 К. На рис. 3 и 4 приведены температурные зависимости частоты для компоненты спектра II для минимальной концентрации Rb  $x = 0$  и максимальной  $x = 0.025$ . Характер температурных зависимостей для промежуточных концентраций тот же, что и показанный на рис. 3 и 4, с учетом смещения точек переходов в шкале температур, в зависимости от концентрации Rb.

Обращает на себя внимание тот факт, что спектр недопированного кристалла, выращенного методом Бриджмена, соответствует не спектру "чистого" кристалла  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ , выращенного из раствора, а, скорее, спектру кристалла, имеющего небольшую добавку Rb ( $x = 0.0018$ ). Температура фазового перехода  $T_{c1}$  смещена в область более высоких температур и равна

$112.0 \pm 0.5$  К. Также достаточно хорошо видно смещение  $T_i = 121.6$  К, хотя сдвиг фиксируется на пределе точности эксперимента. Сопоставление близких концентраций Rb  $x = 0.0018$  и  $0.0011$  для кристаллов, выращенных двумя различными методами, указывает, что точки переходов  $T_i$  и  $T_{c1}$  в кристалле выращенном методом Бриджмена заметно сдвинуты в область более высоких температур. Зависимость температуры перехода первого рода  $T_{c2}$  от  $x$  регистрировалась по скачку частоты компоненты спектра I в переходе. Концентрация  $\sim 2.5\%$  Rb является предельной с точки зрения возможностей изучения системы  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  методом ЯКР. Линии ЯКР такого кристалла существенно уширены уже в исходной фазе, кроме того, появляются слабые широкие линии, не характерные для ромбической фазы  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ .

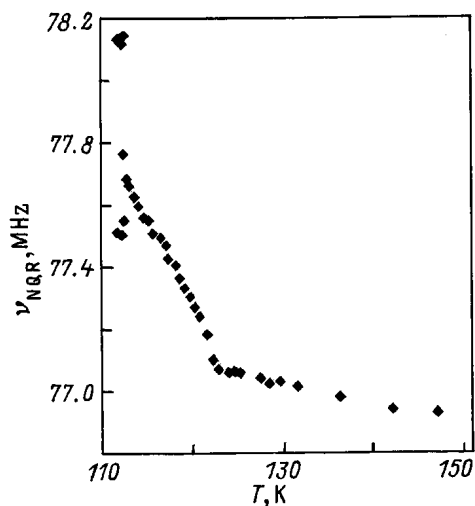


Рис. 3. Температурная зависимость частот ЯКР в  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  ( $x = 0$ ), выращенном из расплава методом Бриджмена.

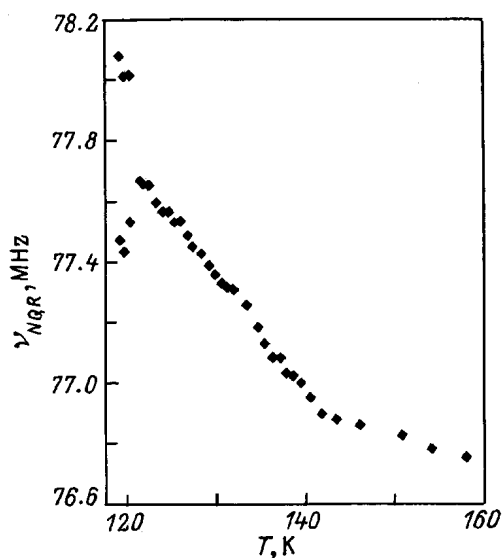


Рис. 4. Температурная зависимость частот ЯКР в  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  ( $x = 0.025$ ), выращенном из расплава.

Температуры фазовых переходов в  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$ , полученные из температурных зависимостей частот ЯКР

Способ роста	Концентрация Rb, $x$	$T_i$ , К	$T_{c1}$ , К	$T_{c2}$ , К
Раствор	0.0	$120.0 \pm 1.0$	$108.0 \pm 0.5$	$96.0 \pm 0.5$
Расплав	0.0	$121.6 \pm 1.0$	$112.7 \pm 0.5$	$96.3 \pm 0.5$
Раствор	0.0018	$121.0 \pm 1.0$	$112.0 \pm 0.5$	$95.0 \pm 0.5$
Расплав	0.0011	$124.5 \pm 1.0$	$115.0 \pm 0.5$	$95.3 \pm 0.5$
Расплав	0.005	$127.6 \pm 1.0$	$115.0 \pm 0.5$	$92.4 \pm 0.5$
Расплав	0.01	$131.2 \pm 1.0$	$117.5 \pm 0.5$	$90.3 \pm 0.5$
Расплав	0.025	$142.0 \pm 1.0$	$120.6 \pm 0.5$	? ( $< 78$ К)

Температуры переходов, полученные для указанных выше концентраций Rb из температурных зависимостей частот ЯКР, приведены в таблице.

3) Калориметрические данные. Калориметрические данные были получены для кристаллов с минимальной концентрацией  $x = 0.0018$ , выращенных из раствора (рис. 5). Измерения проводились на калориметре SinkuACC-1VL в интервале температур 80–300 К. Образцами служили тонкие пластины 0.1 mm толщиной, покрытые черной угольной пастой для лучшего теплового поглощения. Условия записи кривых теплоемкости аналогичны использованным в [3]. Для  $x = 0.0018$  аномалия, соответствующая переходу в  $T_i$ , наблюдается при той же (в пределах точности эксперимента) температуре  $117.0 \pm 0.08$  К, что и в нелегированном, выращенном из раствора кристалле [3]. Аномалия несколько размыта по сравнению с данными [3], что видно по понижению на несколько процентов высоты ступени на кривой теплоемкости, отмечающей  $T_i$ . Аномалия при  $T_{c1}$  (lock-in-переход) очень сильно размыта и значительно уменьшена по высоте, однако ее пик наблюдается при той же температуре, что и в чистом  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . Переход первого рода  $P2_1/m \leftrightarrow P_1$  ( $T_{c2}$ ) смещается вниз на 0.4 К, тепловая аномалия несколько уменьшается по высоте.

## 2. Обсуждение результатов

На рис. 6 приведена фазовая диаграмма температура переходов — концентрация  $x$ , построенная из данных ЯКР для кристаллов выращенных методом Бриджмена. При увеличении  $x$  температуры фазовых переходов  $T_i$  и  $T_{c1}$  смещаются в сторону высоких температур, а  $T_{c2}$  сильно смещается в сторону низких температур.

Область существования несоизмерной фазы на фазовой диаграмме несколько расширяется с возрастанием концентрации примеси. Поскольку при приближении к критической точке типа Лифшица область существования несоизмерной фазы должна суживаться, очевидно, что легирование  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$  рубидием приводит к удалению системы от особой критической точки.

Форма линии спектра ЯКР недопированных кристаллов, выращенных методом Бриджмена в несоизмерной фазе соответствует спектрам кристаллов с небольшой

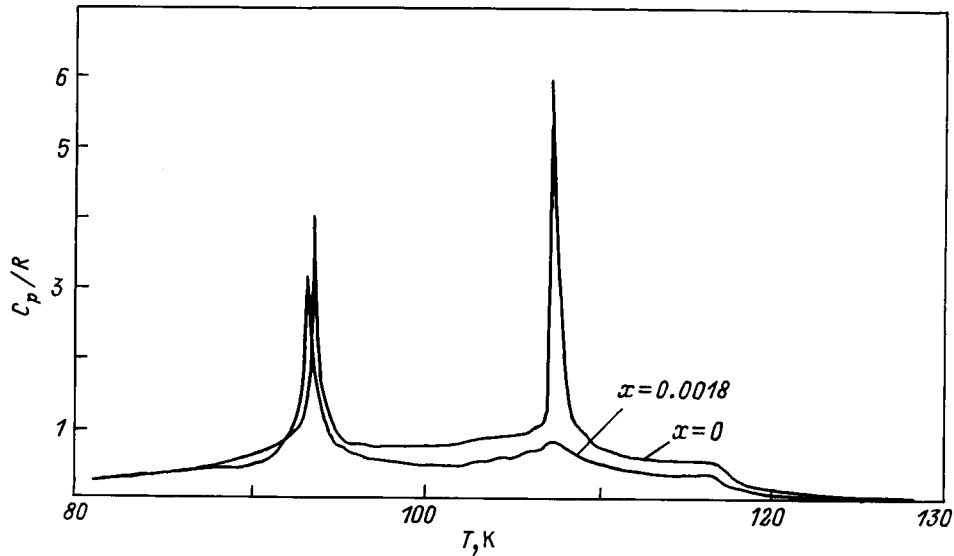


Рис. 5. Температурная зависимость теплоемкости в кристаллах  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$  ( $x = 0$  и  $0.0018$ ), выращенных из раствора.

примесью Rb, полученных из раствора. Кроме того, сопоставление точек переходов нелегированных кристаллов, выращенных двумя указанными выше методами, указывает на сдвиг температур переходов в кристаллах, выращенных из расплава — для  $T_i$  и  $T_{c1}$  в сторону высоких температур, для  $T_{c2}$  — в сторону низких температур — по отношению к “чистому”  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ , выращенному из раствора. Кристаллы, выращенные из расплава, вероятно содержат неконтролируемые примеси в количестве порядка 0.2–0.4%.

Характерным эффектом допирования является изменение формы линии ЯКР в несоизмерной фазе уже при самой низкой концентрации примеси Rb  $x = 0.0018$ . Одно из возможных объяснений заключается в учете флуктуаций параметра порядка вблизи  $T_i$  для случая квадратичной связи между резонансной частотой и параметром порядка, что справедливо для компоненты спектра II. В работах [1,6] было, в частности, показано, что влияние амплитудных флуктуаций на интенсивность высокочастотных (в случае  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ ) конечных пиков существенно зависит от затухания характеризующего коэффициентом  $\gamma$  перед диссипативной функцией  $[\gamma(\eta_1^2 + \eta_2^2)/2]$ . Именно этот эффект приводит к подавлению температурно-зависимой сингулярности континуума вблизи  $T_i$  в чистом  $\text{Cs}_2\text{ZnI}_4$ . Если затухание велико,  $\gamma \sim 0.1$  [1], то температурно-зависимый конечный пик может быть подавлен и не виден над уровнем шумов во всем интервале несоизмерной фазы. Таким образом, изменение спектра IC-фазы при легировании может определяться возрастом затухания флуктуаций при внесении примеси. Не исключена также и “статическая” причина изменения формы линии, а именно появление нескольких метастабильных состояний с фиксированными значениями  $q_\delta$ . Этот вопрос может быть решен в рамках исследования температурных зависимостей вол-

новых векторов  $q_\delta$  для различных концентраций примеси. Такая задача предполагает независимое и достаточно сложное рентген-дифракционное исследование, которое нами запланировано.

Наконец, необходимо остановиться на данных калориметрических измерений. То, что даже минимальная концентрация Rb приводит к чрезвычайно сильному размытию тепловой аномалии в  $T_{c1}$ , указывает, по-видимому, на известное явление образования вблизи lock-in-перехода в допированных кристаллах нескольких сосуществующих модуляций с достаточно широкой областью сосуществования со стороны несоизмерной фазы. Отметим, что при  $x = 0.0018$  пик аномалии при  $T_{c1}$  не смещается относительно его положения в нелегированном кристалле (рис. 5), в то время как соот-

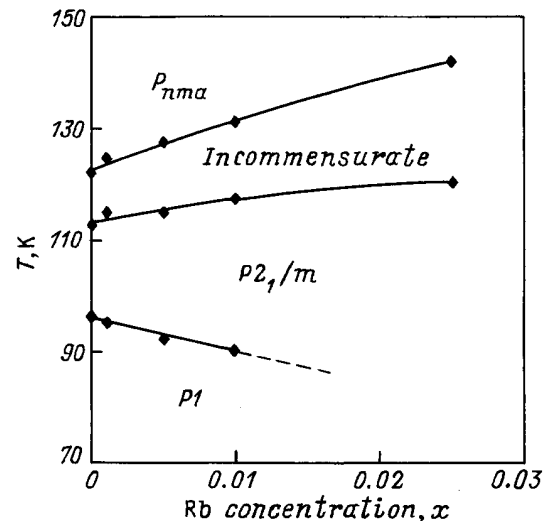


Рис. 6. Фазовая диаграмма системы  $(\text{Cs}_{1-x}\text{Rb}_x)_2\text{ZnI}_4$ .

ветствующая точка перехода, зафиксированная из данных ЯКР, находится на 4 К выше. То, что в легированных кристаллах реальная точка перехода может не совпадать с пиком тепловой аномалии, находясь иногда существенно выше по температуре, было показано, например, в [8].

Работа выполнена при финансовой поддержке Красноярского краевого фонда науки (проект 5F0100).

## Список литературы

- [1] I.P. Aleksandrova, B.Sh. Bagautdinov, J. Bartolome, R. Burriel, J. Melero, M.A. Popov, S.V. Primak. *Ferroelectrics* **169**, 115 (1995).
- [2] И.П. Александрова, С.В. Примаков, Е.В. Шеметов, А.И. Круглик. *ФТТ* **33**, 4, 1344 (1991).
- [3] J.J. Melero, J. Bartolome, R. Burriel, I.P. Aleksandrova, S.V. Primak. *Solid State Commun.* **95**, 201 (1995).
- [4] B.Sh. Bagautdinov, I.P. Aleksandrova. *Solid State Commun* **88**, 795 (1994).
- [5] I.P. Aleksandrova, K. Parlinsky, R. Currat, C. Vettier, G. Eckold. *Ferroelectrics* **143**, 17 (1993).
- [6] М.А. Попов, И.П. Александрова, С.В. Примаков. *Письма в ЖЭТФ* **59**, 464 (1994).
- [7] D.G. Sannikov. In: *Incommensurate Phases in Dielectrics*. Elsevier Science Publ., Amsterdam (1986). V. 1. Ch. 2.
- [8] J.-G. Yoon, Y.J. Kwag, Y.-S. Cho, S.-I. Kwun. *J. Phys. Soc. Jap.* **62**, 1, 327 (1993).