

## "ФАЗОН"

### В СУБМИЛЛИМЕТРОВОМ СПЕКТРЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $CsCuCl_3$

*А.А.Волков, Г.В.Козлов, С.П.Лебедев, Я.Петцельт, Б.Бржезина*

В спектре низкотемпературной фазы гексагонального перовскита  $CsCuCl_3$  методом субмиллиметровой спектроскопии наблюдается добротная низкочастотная мода, обусловленная фазовыми флуктуациями геликоидальной пространственной модуляции структуры кристалла.

Гексагональный перовскит  $CsCuCl_3$  является на сегодня единственным известным материалом со структурным фазовым переходом, который приводит к возникновению в низкотемпературной фазе геликоидально промодулированной структуры [1]. С целью поиска возбуждений кристаллической решетки, связанных с такого рода фазовыми переходами, в данной работе выполнены исследования диэлектрических спектров  $\epsilon^*(\omega, T)$  кристаллов  $CsCuCl_3$  в диапазоне субмиллиметровых волн.

Кристаллы  $CsCuCl_3$  были выращены из водного раствора хлористого цезия и хлористой меди в молекулярном отношении 1 : 2 путем снижения температуры в интервале 313 – 308 К и при  $pH \approx 3,5$ .

Измерения производились на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре типа [2]. Измеряемыми величинами являлись модуль и фаза коэффициента пропускания плоскопараллельной пластинки X-среза изучаемого кристалла в условиях нормального падения излучения [3]. Расчет диэлектрических параметров образца осуществлялся на основе соотношений для бесконечного плоскопараллельного слоя.

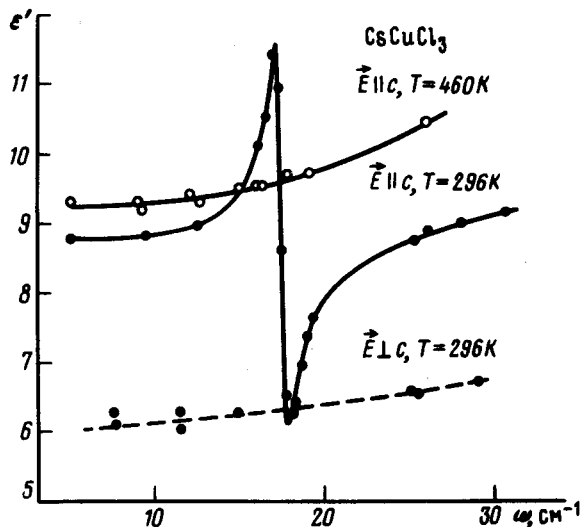


Рис. 1. Зависимость  $\epsilon'$  от частоты

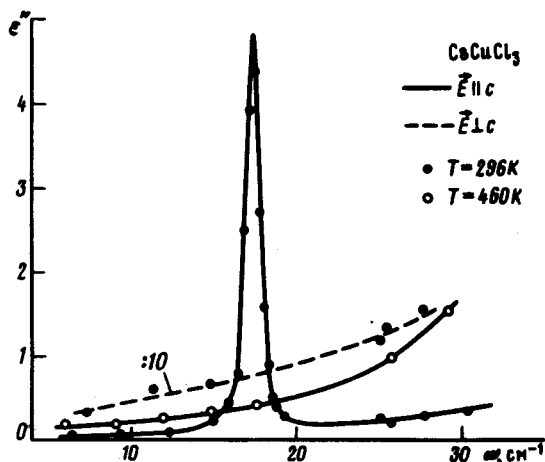


Рис. 2. Зависимость  $\epsilon''$  от частоты

Результирующие спектры вещественной и мнимой частей диэлектрической проницаемости показаны на рис. 1 и рис. 2. При  $E \parallel c$  в спектре видна острая, anomalно низкочастотная для решеточных мод линия, которая исчезает при  $T > T = 423$  К. Наблюдаемая линия хорошо описывается осцилляторной формулой:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\Gamma},$$

где  $\omega_0$ ,  $\Gamma$ ,  $\Delta\epsilon$  — собственная частота, затухание и диэлектрический вклад осциллятора,  $\epsilon_{\infty}$  — вклад более высокочастотных мод,  $\omega$  — частота излучения. Их температурные зависимости показаны на рис. 3. Внешнее магнитное поле напряженностью 3000 Э, в пределах точности эксперимента, не меняет параметров линии.

Для интерпретации полученных результатов проведем краткий теоретико-групповой анализ дальних ИК спектров кристаллов  $\text{CsCuCl}_3$ .

В низкотемпературной области кристалл имеет пространственную группу  $D_6^2$  или энантиоморфную ей группу  $D_6^3$ , примитивная ячейка содержит шесть формульных единиц, образующих геликоидальную цепочку вдоль оси  $c$  [4]. При  $T = 423$  К происходит фазовый переход первого рода в более простую структуру с двумя формульными единицами в примитивной ячейке. Пространственная группа симметрии этой фазы пока определена неоднозначно [5, 6], по аналогии с предыдущими теоретическими работами, мы будем предполагать переход  $D_{6h}^4 \rightarrow D_6^2$ .

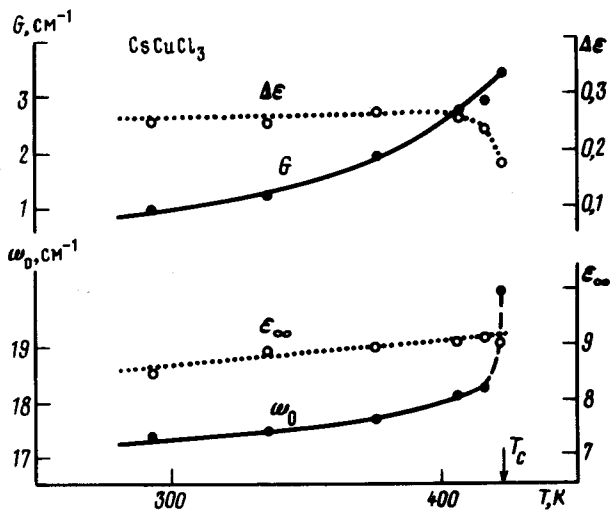


Рис. 3. Температурные зависимости параметров резонансной модели дисперсии диэлектрической проницаемости

Этот переход примечателен тем, что параметр порядка лежит на  $\Delta$ -линии зоны Бриллюэна ( $k_c = (0, 0, \xi)$ ,  $\xi = 2\pi/3c$ ) [1] и является 4-компонентным (представлением в обозначениях Ковалева [7]). Если обозначить через  $\eta_1$ ,  $\eta_1^*$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_2^*$  комплексные компоненты параметра порядка ( $\eta_1$ ,  $\eta_2$  в точке  $(0, 0, 2\pi/3c)$  и  $\eta_1^*$ ,  $\eta_2^*$  в точке  $(0, 0, 2\pi/3c)$ ) и выбрать такой домен, в котором  $\eta_{1s} = \eta_{1s}^*$ ,  $\eta_{2s} = \eta_{2s}^*$ , то можно показать, что ниже  $T_0$  4-мерное пространство собственного вектора мягкой моды распадается на три подпространства: амплитудон (флуктуации амплитуды волны модуляции) с собственным вектором  $\eta_1 + \eta_1^*$  и с симметрией  $A_1$ , фазон (флуктуации фазы волны модуляции) с собственным вектором  $i(\eta_1 - \eta_1^*)$  и с симметрией  $A_2$  и двумерное пространство ( $\eta_2$ ,  $\eta_2^*$ ) с симметрией  $E_2$ , соответствующее флуктуациям энантиоморфной модуляции, замерзшей в другом домене. Фазон активен в ИК спектре при  $E \parallel c$ , что связано с инвариантом  $(\eta_1^3 + \eta_2^3 - \eta_1^{*3} - \eta_2^{*3})P_c$  в термодинамическом потенциале, который ниже  $T$  дает член типа  $\eta_{1s}^2(\eta_1 - \eta_1^*)P_c$ , описывающий билинейное взаимодействие фазона с модами, обладающими дипольными моментами вдоль оси  $c$ . Сила осциллятора, обусловленного этим взаимодействием, пропорциональна в первом приближении  $\eta_{1s}^4$ . Из рассуждений, аналогичных проведенным в [8], вытекает, что частота фазона  $\omega_\phi \sim \eta_{1s}$ , и, таким образом, вклад фазона в диэлектрическую проницаемость  $\Delta\epsilon \sim \eta_{1s}^2$ .

По-нашему мнению, наблюдаемая низкочастотная мода как раз и представляет собой фазон, т.е., она непосредственно связана с фазо-

выми флуктуациями геликоидально промодулированной структуры. С этим, в частности, согласуется факт исчезновения моды в высокотемпературной фазе, а также нечувствительность ее к магнитному полю. То, что частота фазона не падает в ноль при  $T \rightarrow T_0$ , а даже незначительно растет, связано с сильной первородностью перехода, когда сам параметр порядка почти не зависит от температуры ниже  $T_0$  [1]. При этом, полученные выше термодинамические соотношения ( $\omega_\phi \sim \eta_{1s}$ ,  $\Delta\epsilon \sim \eta_{1s}^2$ ) могут нарушаться вследствие того, что становятся существенными эффекты более высокого порядка по  $\eta_{1s}$ .

Весьма неожиданным фактом оказалась высокая добротность фазона при  $T \ll T_0$ . В самом деле, переход в  $\text{CsCuCl}_3$  является переходом типа порядок — беспорядок (ян-теллеровского типа) и, казалось бы, вызывающие его мягкие моды должны быть диффузными. Для окончательного объяснения динамики фазового превращения в  $\text{CsCuCl}_3$  необходимо провести еще дополнительные исследования спектров комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния нейтронов.

Фазовый переход в кристалле  $\text{CsCuCl}_3$ , с точки зрения симметрии представляет собой первый реализовавшийся случай несегнетоэлектрического фазового перехода в неполярных точечных группах, при котором одна из компонент мягкой моды становится активной в ИК спектре. Эквитрансляционные переходы этого типа были рассмотрены теоретически в работе [9].

Авторы благодарят А.М.Прохорова, Я.Фоусека, Н.А.Ирисову за интерес к работе и ценные дискуссии.

Физический институт им. П.Н.Лебедева  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
23 ноября 1979 г.

### Литература

- [1] S.Hirotsu. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **10**, 967, 1977.
- [2] В.П.Быстров, Н.А.Ирисова, Г.В.Козлов, А.В.Куценко, Б.А.Полосьянц, С.А.Терехин. Электронная техника, сер. 1, 2, 83, 1975.
- [3] А.А.Волков, Г.В.Козлов, С.П.Лебедев. Радиотехника и электроника, XXIV, 1405, 1979.
- [4] A.W.Schlueter, R.A.Jacobson, R.E.Rundle. Inorganic Chem., **5**, 277, 1966.
- [5] C.J.Kroese, W.J.A.Maaskant, G.C.Verschoor. Acta Cryst., **B30**, 1053, 1974.
- [6] J.Petzelt. Proc. IV Europ. Meeting on Ferroelectricity, Portoroz, 146, 1979.
- [7] О.В.Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп, Киев, изд. АН СССР, 1961.
- [8] J.Petzelt, V.Dvorak. J. Phys. C: Sol. St. Phys., **9**, 1571, 1976.
- [9] J.Petzelt. Phys. Lett., **48A**, 341, 1974.