

НЕСОИЗМЕРИМЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛЕ $TlInS_2$

*С.Б.Вахрушев, В.В.Жданова, Б.Е.Квятковский,
Н.М.Окунева, К.Р.Аллахвердиев, Р.А.Алиев, Р.М.Сардарлы*

Установлено, что в $TlInS_2$ при 220 К происходит переход в несоизмеримую фазу. Показана связь аномалий диэлектрической проницаемости с перестройкой модулированной структуры. Впервые обнаружен переход в соизмеримую фазу учетверением объема элементарной ячейки.

Кристалл $TlInS_2$ относится к числу сильно анизотропных слоистых кристаллов, свойства которых в последнее время широко изучаются. При исследовании этого кристалла методом ИК спектроскопии¹ было обнаружено, что при 189 К и вблизи 213 К на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости наблюдаются особенности. Было показано, что аномалия при 189 К связана со смягчением моды, активной в ИК-спектре, и высказано предположение, что при этом происходит переход в сегнетофазу. Характер фазового перехода (ΦI), обуславливающего появление особенности в области 213 К, определен не был.

В настоящей работе для выявления природы ФП кристалл $TlInS_2$ исследовался методами нейтронной дифракции и дилатометрии. Исследуемые образцы в виде пластин готовились путем выкалывания из монокристаллов, выращенных в эвакуированных кварцевых ампулах модифицированным методом Бриджмена.

Нейтронно-дифракционные измерения проводились на трехосном спектрометре „Нейтрон-3“² в режиме конвенциональной дифракции. Длина волны падающих нейтронов составляла 2,44 Å; высшие порядки отражений устранялись фильтром из пиролитического графита. Дилатометрические измерения проводились на гальваномангнитном дилатометре³ в условиях непрерывного нагрева образца со скоростью 0,5 К в минуту.

На кривой $\alpha = f(T)$ (рис.1, кривая 1) при 220 К в интервале 202 – 195 К и при 170 К четко видны аномалии коэффициента теплового расширения, которые очевидно можно связать с ФП, происходящими в кристалле (в дальнейшем ФП1, ФП2, ФП3, соответственно). На рис.2 приведен участок нейтронограммы, полученной при 80 К. Основные структурные пики, соответствующие высокотемпературной моноклинной структуре $TlInS_2$, заштрихованы. Хорошо видны сверхструктурные рефлексы с $q_1 = (0; 0; 0,25)$, которые свидетельствуют об учетверении элементарной ячейки, а также дополнительные сателлиты с $q_2 = \frac{1}{3}q_1$, природа которых окончательно не установлена.

Нами было исследовано двумерное распределение интенсивности рассеяния в плоскостях (00) и $(1\bar{1}0)$ вблизи рефлексов $(\bar{1}; 1; 1,25)$ и $(1; 1; 1,25)$, соответственно. Обнаружено, что в области температур 216 – 200 К существует несоизмеримая фаза с $q_{inc} = (\delta; \delta; 0,25)$.

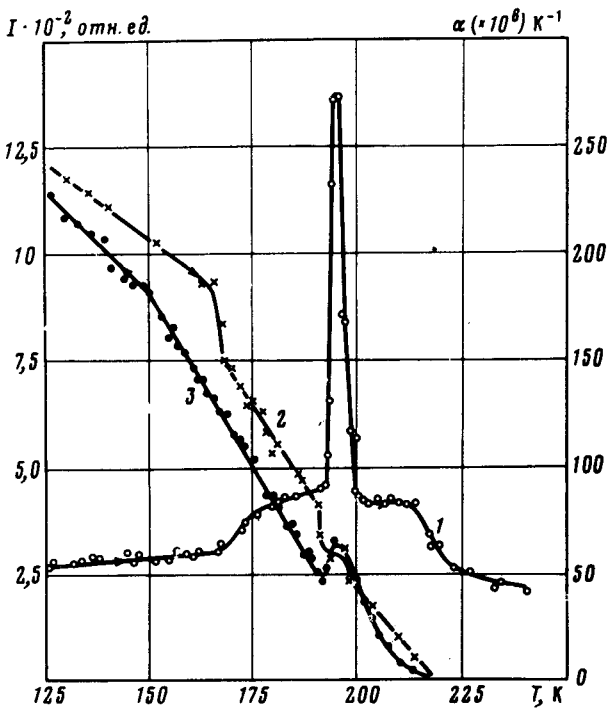


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α (кривая 1) и интенсивности рассеяния нейтронов в точке (1; 1; 1,25) (кривые 2 и 3)

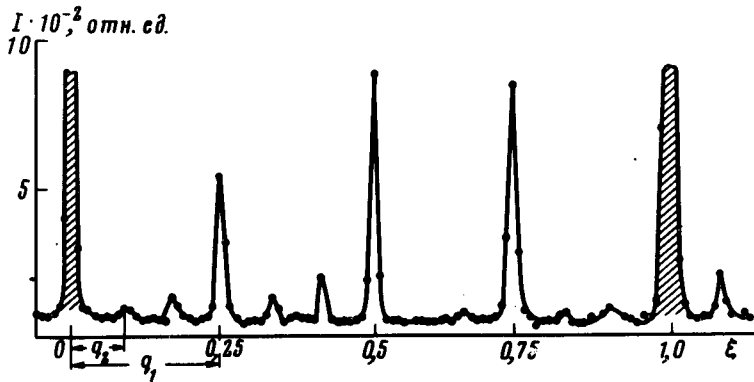


Рис.2. Участок нейтронограммы монокристалла TlInS_2 при 80 К (сканирование из угла (110) в направлении [001])

Операциями симметрии моноклинной группы этот вектор переводится в четырехлучевую звезду $(\bar{\delta}; \delta; 0,25)$, $(\bar{\delta}; \bar{\delta}; 0,25)$ и $(\delta; \bar{\delta}; 0,25)$. Экспериментально были измерены отражения, соответствующие всем четырем лучам звезды. Величина δ составила 0.012 ± 0.003 и в области между ФП1 и ФП2 оставалась постоянной в пределах разрешения. Ниже 200 К происходит перестройка модуляции структуры с возникновением соизмеримой структуры с q_1 и новой несоизмеримости, величину и направление которой определить не удалось. Очевидно, это обусловлено тем, что последняя не лежит в плоскости, в которой проводились измерения. При дальнейшем охлаждении происходит окончательный ФП в соизмеримую фазу (LOCKIN) с учетом по оси c .

Температурная зависимость интенсивности рассеяния в точке (1; 1; 1,25) представлена на рис.1 (кривые 2 и 3, соответствующие режимам нагрева и охлаждения). Как видно из приведенного рисунка, в обоих случаях сверхструктура возникает при ~ 216 К (ФП1), положения связанных с ФП2 особенностей на кривых 2 и 3 и интенсивного пика на кривой $\alpha = f(T)$ также совпадают, что свидетельствует об отсутствии температурного гистерезиса при этих переходах. Отсюда можно предположить, что ФП1 и ФП2 близки к переходам второго рода. При ФП3 положение перегибов на кривых 2 и 3 разнесено почти на 30° . Такой сильный гистерезис говорит о том, что ФП3 является переходом первого рода.

Сравнивая наши данные с результатами работы ¹, можно отметить следующее: особенность на кривой температурной зависимости диэлектрической проницаемости при 213 К, очевидно, связана с переходом в несоизмеримую фазу. ФП2, который сопровождается перестройкой модуляции структуры, является, по-видимому, переходом в сегнетофазу. Что касается перехода в соизмеримую фазу, впервые обнаруженного в настоящей работе, то он не приводит к возникновению аномалий диэлектрических свойств.

Литература

1. Волков А.А., Гончаров Ю.Г., Козлов Г.В., Аллахвердиев К.Р., Сардарлы Р.М. ФТТ, 1983, 25, 3583.
2. Вахрушев С.Б., Гросс Я.Г., Окунева Н.М., Плаченова Э.Л., Погребной В.И., Сураманов Р.Ф. Полностью автоматизированный трехосный кристаллический нейтронный спектрометр со сдвоенным монохроматором: Препринт ФТИ-585, Ленинград, 1978, с. 29.
3. Жданова В.В., Зайцев С.А., Погодин В.И., Сергеев В.П., Уваров А.А. Измерительная техника, 1979, № 12, 57.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 января 1984 г.