

УДК 538.9:539.26.89:549.453

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФЕРРОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ Hg_2Cl_2 ПРИ ВЫСОКОМ ГИДРОСТАТИЧЕСКОМ ДАВЛЕНИИ

© Т.Н.Колобянина, Г.Б.Демисhev, С.С.Кабалкина

Институт физики высоких давлений им.Л.Ф.Верецагина
Российской академии наук,
142092 Троицк, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 31 января 1995 г.
В окончательной редакции 1 сентября 1995 г.)

Методом рентгенографии порошка при гидростатическом сжатии до 12 ГПа исследован ферроэластический фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ в Hg_2Cl_2 . Установлено, что ромбическая фаза существует до давления 9 ГПа, при котором происходит фазовый переход первого рода. Получены барические зависимости параметра порядка ρ (сдвига центра тяжести молекул), изотропной ϵ_1 и сдвиговой ϵ_6^0 спонтанных деформаций и относительного изменения объема в ромбической фазе. Анализ экспериментальных зависимостей между ρ , ϵ_6^0 и давлением показал, что характер перехода близок к трикритическому. Этот факт в совокупности с существованием низкотемпературного трикритического фазового перехода позволяет считать, что род фазовых превращений вдоль границы равновесия фаз в интервале температур от 185 К до комнатной определяется влиянием трикритической точки.

Галогениды одновалентной ртути Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) и их смешанные кристаллы (например, $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$) в течение последних двух десятилетий служат модельными объектами для изучения фазовых переходов в твердых телах [1–13]. Установлено, что при понижении температуры Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 испытывают непрерывный чистый несобственный ферроэластический фазовый переход из тетрагональной объемно центрированной структуры в ромбическую базоцентрированную ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), а в Hg_2I_2 этот переход индуцируется давлением [1,2,10].

Кристаллографически переход описывается как диагональная перестройка решетки $14/mmm$ (D_{4h}^{17}) в решетку $Bdmm$ (D_{2h}^{17}) в базисной плоскости кристалла, происходящая из-за параллельного сдвига молекул Hg_2X_2 вдоль направлений $[1\bar{1}0]$ тетрагональной ячейки, причем в соседних атомных плоскостях (110) направления сдвигов противоположны. Разница в амплитудах колебаний атомов Hg и X в парафазе приводит к тому, что при переходе молекулы изгибаются, принимая вид трапеций, и в соседних плоскостях (110) становятся неконгруэнтными, удваивая объем элементарной ячейки и число молекул в ней; направление $[001]$ остается общим для обеих решеток [1]. Понижение

симметрии приводит к образованию доменов двух типов с ориентационным соотношением осей 90° в базисной плоскости кристаллов. Согласно рассмотрению в рамках феноменологической теории непрерывных переходов Ландау с привлечением теоретико-группового анализа, параметрами порядка являются величина сдвига молекул ρ и направление сдвига φ , определяющее взаимную ориентацию доменов; ρ непрерывно растет при понижении температуры или возрастании давления от их критических значений [2,4,12]. Теория и эксперимент показывают сильную нелинейную связь ρ со спонтанной деформацией решетки [1,4,7,13]. Последние прецизионные измерения теплоемкости и спонтанных деформаций позволяют считать, что в Hg_2Cl_2 точка низкотемпературного фазового перехода является трикритической [13].

Низкотемпературные превращения в Hg_2X_2 исследованы достаточно подробно разными методами [1,5-8,12,13], в то время как эксперименты при высоком давлении ограничены построением фазовых диаграмм в узкой области p - T (до 1 GPa и 350 K). Границы равновесия тетрагональной и ромбической фаз представляют собой прямые линии с большим положительным наклоном [9-11]. Так, в Hg_2Cl_2 при нормальном давлении $T_c = 185$ K, а при комнатной температуре $p_c = 0.25$ GPa.

Проведенное нами рентгенографическое исследование Hg_2Cl_2 (каломели) при комнатной температуре и гидростатическом давлении до 12 GPa позволило определить область устойчивости ромбической феррофазы, зависимости параметра порядка ρ и сдвиговой ϵ_6^0 и изотропной ϵ_1 спонтанных деформаций от давления. Результаты эксперимента показывают, что под давлением переход имеет характер, близкий к трикритическому. Учитывая трикритический характер низкотемпературного перехода [13], можно считать, что в данном случае существование трикритической точки оказывает влияние на род перехода вдоль линии равновесия фаз в интервале температур от 185 K до комнатной.

1. Эксперимент и модель структуры

1) Методика эксперимента. Рентгенографические исследования Hg_2Cl_2 выполнены с помощью камеры высокого давления с алмазными наковальнями [14] на кристаллах, полученных из Института кристаллографии РАН. Порошкообразный образец помещался в заполняемое смесью этилового и метилового спиртов отверстие металлической прокладки, которая зажималась между наковальнями. Смесью спиртов позволяет осуществлять гидростатическое сжатие образца по крайней мере до 10 GPa [15]. Параметры тетрагональной ячейки при нормальных условиях составляли $a \approx 0.4475$ nm, $c = 1.092$ nm. Давление измерялось по смещению люминесцентного излучения рубина [15] с точностью ± 0.1 GPa. Первичный пучок $\text{MoK}\alpha$ -излучения проходил вдоль оси наковален через отверстие в прокладке, дифрагированное излучение фиксировалось фотопленкой. Минимальная величина регистрируемых межплоскостных расстояний составляла 0.13 nm. Ошибка в измерениях межплоскостных расстояний составляла $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ nm. Интенсивности отражений измерялись по фотопоглощению и визуально по маркам почернения. Статистическая обработка данных показала, что из-за трудностей в определении фона усредненная ошибка в измерениях интенсивностей составляла $\pm 20\%$ от их величины.

2) Модель структуры. Феноменологическая модель [1], описывающая ферроэластический переход в Hg_2Cl_2 , включает взаимодействие параметра порядка с деформацией типа $\rho \sim \varepsilon^{1/2}$. Зависимости этих величин от внешнего термодинамического параметра (в данном случае давления) определяются степенными функциями

$$\rho \sim \left(\frac{p - p_c}{p_c} \right)^\beta, \quad \varepsilon_6^0 \sim \left(\frac{p - p_c}{p_c} \right)^{2\beta}, \quad (1)$$

где критическое давление $p_c = 0.25$ ГПа, β — критический индекс перехода.

При нормальных условиях кристаллы Hg_2Cl_2 состоят из параллельных цепей слабо связанных между собой линейных молекул Cl-Hg-Hg-Cl , образующих объемно центрированную тетрагональную решетку с двумя молекулами в ячейке. Диагональная перестройка $14/mmm \rightarrow Bdm\bar{m}$ описывается векторными соотношениями параметров решетки

$$\mathbf{a}_r = \mathbf{a}_t + \mathbf{b}_t, \quad \mathbf{b}_r = -\mathbf{a}_t + \mathbf{b}_t, \quad \mathbf{c}_r = \mathbf{c}_t, \quad (2)$$

где индекс t относится к тетрагональным параметрам, а r — к ромбическим. Для стандартной установки в $Bdm\bar{m}$ начало координат тетрагональной ячейки следует перенести в точку $1/4, 1/4, 0$ ромбической. Тогда координаты атомов преобразуются следующим образом:

$14/mmm$	$Bdm\bar{m}$	
$0, 0, \pm z$	$\left\langle \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \frac{1}{4} + x, \frac{1}{4}, \pm z, \\ \frac{3}{4} - x, \frac{3}{4}, \pm z, \end{array}$
$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \pm z$	$\left\langle \begin{array}{l} \longrightarrow \\ \longrightarrow \end{array} \right.$	$\begin{array}{l} \frac{3}{4} + x, \frac{1}{4}, \frac{1}{2} \pm z, \\ \frac{1}{4} - x, \frac{3}{4}, \frac{1}{2} \pm z. \end{array}$

Таким образом, в ромбической ячейке молекулы Hg_2Cl_2 лежат в плоскости зеркального отражения, перпендикулярной направлению $[010]$ (положение $8(g)$), атомы смещаются вдоль $[100]$, x увеличивается по мере удаления от критической точки перехода (подобно центру тяжести молекул ρ) по закону

$$x = k'A^\beta, \quad (4)$$

где k' — коэффициент, зависящий от сорта атома, A — относительные давление или температура.

Ограниченность данных и низкая точность в измерениях интенсивностей не позволили провести независимое определение координат атомов Hg и Cl. Анализ видимых в эксперименте изменений относительных интенсивностей $I_{(hkl)}/I_{(hkl)}$ порошковой рентгенограммы проводился методом моделирования дифракционной картины в рамках следующих предположений о характере изменения параметров положения атомов: 1) относительное уменьшение длин связей в молекуле

при сжатии равно отношению уменьшению параметра c ; следовательно, параметры z атомов сохраняют свои первоначальные значения; 2) из (4) следует, что x -координаты атомов Hg и Cl связаны линейной зависимостью

$$x_{Cl} = kx_{Hg}, \quad (5)$$

при этом k не зависит от давления; величина коэффициента заранее неизвестна, поэтому для определенности было использовано отношение величин смещения атомов Hg и Cl 1.16, рассчитанное для низкотемпературного перехода [1]; таким образом, в предварительном расчете $x_{Cl} = 0.862x_{Hg}$. Погрешности, связанные с возможными отклонениями от сделанных предположений, рассмотрены далее при обсуждении результатов.

Расчет интенсивностей проводился с шагом по x_{Hg} 0.02 для всех отражений и показал что в диапазоне измеренных межплоскостных расстояний наиболее живно должны увеличиваться интенсивности отражений (210), (214), (101), (234), (230), (121) и (321), запрещенных в тетрагональной структуре, а для расщепляющихся в соответствии с (2) отражений характерно уменьшение интенсивности рефлексов с $h = 2$ и 3.

3) Экспериментальные данные. Изменения дифракционной картины, происходящие по мере роста давления до 9 ГПа, согла-

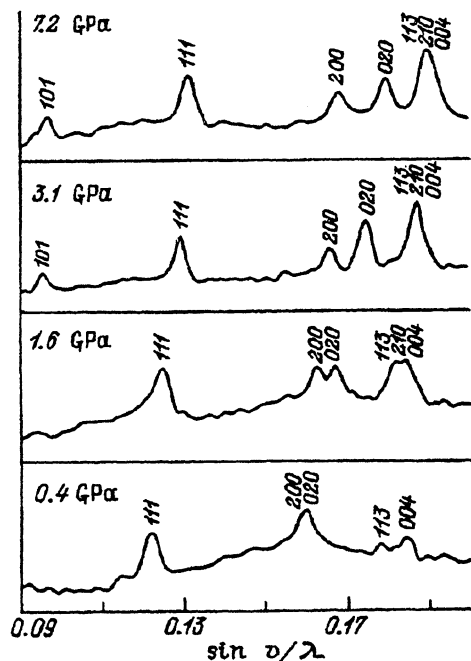


Рис. 1. Дифрактограммы Hg_2Cl_2 при последовательном увеличении давления.

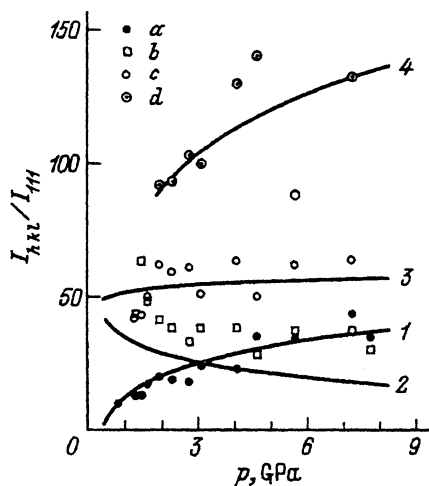


Рис. 2. Зависимость усредненных относительных интенсивностей некоторых отражений ромбической фазы Hg_2Cl_2 от давления.

$a - I_{101}$, $b - I_{200}$, $c - I_{020}$, $d - I_{113} + I_{210} + I_{004}$. Сплошные линии 1-4 — интенсивности отражений, соответствующие $\rho(p)$.

суются с приведенной выше моделью структуры. Начиная с давления 0.8 ГПа, отчетливо видно раздвоение отражений типа (200) и (020), (204) и (024) и ряда других, причем постепенно (200) и (204) делаются слабее; появляются и усиливаются (101), (121) и (230); вследствие анизотропии сжимаемости сливаются отражения (113), (210) и (004), и эта линия становится сильнейшей, (115) и (135) усиливаются за счет наложения (214) и (234) соответственно, гаснущая линия (224) заменяется усиливающейся (321). Изображения начальных участков дифрактограмм при последовательно увеличивающемся давлении, полученные фотометрированием фотопленок, представлены на рис. 1. Экспериментальные зависимости относительных интенсивностей отражений $I_{(hkl)}/I_{(111)}$ от давления представлены на рис. 2. При численном определении относительных интенсивностей отражение (111) выбрано в качестве опорного ввиду наименьшей ошибки в измерениях его интенсивности. Примерно с той же точностью определены интенсивности отражения (101), остальные измерения имеют значительно больший разброс данных.

При 9 ГПа ранее существовавшая дифракционная картина дополняется новой системой линий, что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. При дальнейшем увеличении давления отражения феррофазы исчезают.

Следует отметить, что, начиная с ≈ 4 ГПа, на рентгенограмме появляются еще две слабые размытые линии, которые можно интерпретировать как сильнейшие отражения α - и β -фаз Hg. После снятия давления дифракционная картина тетрагональной фазы Hg₂Cl₂ полностью восстанавливается, но по краям отверстия прокладки можно видеть небольшое количество мелких капель ртути, дифракция же на кристаллах сулемы HgCl₂ практически не проявляется.

2. Результаты и их обсуждение

1) Область устойчивости феррофазы. Бриджмен в работе [16] наблюдал максимум на кривой зависимости сдвигового напряжения от аксиального при давлении около 3.5 ГПа, что, по его мнению, могло бы свидетельствовать о наличии фазового превращения. Однако при снижении давления, а также в объемных измерениях фазовый переход обнаружен не был. В этих же экспериментах Бриджмен наблюдал амальгамизацию деталей камеры высокого давления и предположил возможность разложения каломели на свободную ртуть и сулему.

Дифрактограммы Hg₂Cl₂ дают основание утверждать, что ромбическая фаза этого соединения не претерпевает структурных фазовых превращений до 9 ГПа. Появление слабых линий кристаллической ртути и наличие капель ртути после снятия давления говорят о химическом разложении очень небольшой части образца, подтверждая версию Бриджмена о разложении под воздействием давления.

Известно, что под давлением могут осуществляться химические реакции, результатом которых является уменьшение удельного объема. В данном случае при нормальном давлении суммарный объем Hg и HgCl₂ превышает объем Hg₂Cl₂ на 2.2%. При 4 ГПа суммарный объем продуктов разложения с учетом сжатия α -Hg [17] и скачка объема

в HgCl_2 при фазовом переходе при 2 ГПа [18] практически равен объему Hg_2Cl_2 , определенному по нашим данным. Очевидно, что если в приведенном балансе учесть еще сжимаемость HgCl_2 , то реакция разложения делается весьма вероятной. Отсутствие полного разложения определяется, по-видимому, кинетическими причинами.

Предельное давление существования феррофазы (9 ГПа) хорошо согласуется с оценкой, приведенной в [13], где предполагается, что виртуальный при низкой температуре переход в тетрагональную структуру с учетверенной элементарной ячейкой может стать реальным при давлении ≈ 10 ГПа, однако, по нашим предварительным данным, структура фазы выше 9 ГПа не является тетрагональной.

2) Деформационные изменения и параметр порядка α . Параметры ромбической решетки Hg_2Cl_2 определялись методом наименьших квадратов. Относительное изменение объема элементарной ячейки представлено на рис. 3. Экспериментальная зависимость $V(p)/V_t$, аппроксимированная уравнением Мурнагана-Берча второй степени, дает модуль объемного сжатия в точке перехода $B_t = 22.16$ ГПа, производную модуля по давлению $B'_t = 5.44$ с ошибкой аппроксимации 0.25 ГПа. Зависимости от давления межплоскостных расстояний $d_{(200)}$ и $d_{(020)}$ (рис. 4), определяющие сжимаемость вдоль направлений $[100]$ и $[010]$, были использованы также для вычисления сдвиговой ϵ_6^0 и изотропной ϵ_1 спонтанных деформаций ромбической структуры по отношению к тетрагональной

$$\epsilon_6^0 = \frac{d_{(020)_r} - d_{(200)_r}}{d_{(110)_t}^0}, \quad \epsilon_1 = \frac{d_{(020)_r} + d_{(200)_r}}{2d_{(110)_t}^0} - 1, \quad (6)$$

где величина $d_{(110)_t}^0$ соответствует нормальным условиям. Зависимости этих величин от давления приведены на рис. 5 и показывают, что

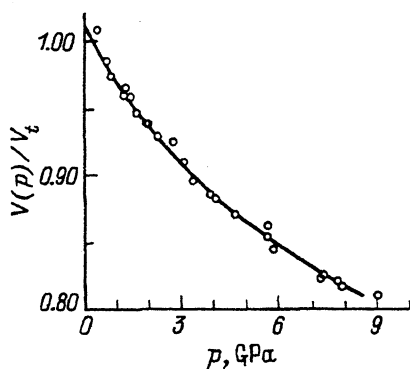


Рис. 3. Относительное изменение объема Hg_2Cl_2 при гидростатическом сжатии.

Точки — экспериментальные данные, линия — уравнение Мурнагана-Берча второй степени.

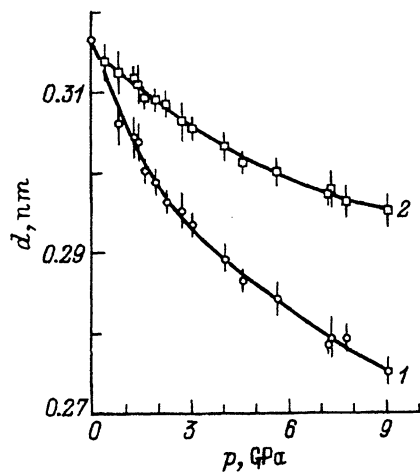


Рис. 4. Зависимость межплоскостных расстояний (200) и (020) в Hg_2Cl_2 от давления.

1 — d_{020} , 2 — d_{200} .

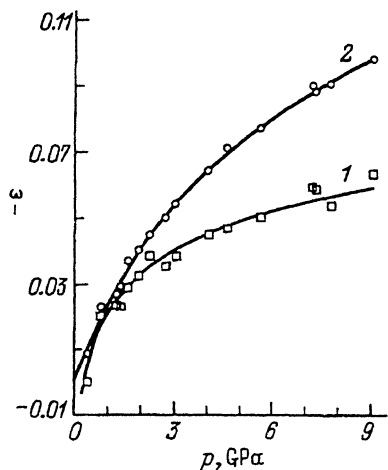


Рис. 5. Зависимости спонтанных деформаций в Hg_2Cl_2 от давления.
1 — сдвиговая деформация ϵ_6^0 , 2 — изотропная деформация ϵ_1 .

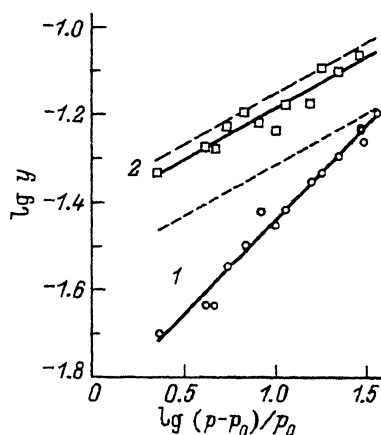


Рис. 6. Линеаризация зависимостей ϵ_6^0 (наклон 0.44 ± 0.02) (1) и ρ (наклон 0.24 ± 0.02) (2) от давления в двойных логарифмических координатах при $k = 0$ (пунктир), 0.862 (сплошная линия), 1 (штриховая линия).

их значения на два порядка больше, чем при понижении температуры [6]. Сдвиговая спонтанная деформация ϵ_6^0 растет во всем диапазоне существования феррофазы до 9 GPa. Величина ϵ_1 включает в себя фоновую деформацию, не связанную с фазовым переходом. Зависимость фоновой деформации от давления, как всякая сжимаемость, заведомо нелинейна и потому не может быть получена экстраполяцией из парафазы, как это делается в температурных измерениях [6], и исключена из ϵ_1 для определения ϵ_1^0 . Таким образом, для характеристики фазового перехода может быть использована только величина ϵ_6^0 . Линеаризация экспериментальной зависимости ϵ_6^0 от давления в соответствии с (1) в двойных логарифмических координатах дает $\beta = 0.22 \pm 0.01$ (рис. 6).

Другой важной характеристикой перехода является параметр порядка ρ , отождествляемый со смещением центра тяжести молекулы Hg_2Cl_2 из положения $1/4, 1/4, \pm z$ вдоль направления [100] в ромбической ячейке. Из рис. 2 видно, что относительная интенсивность отражения (101) быстро растет с давлением и имеет наименьший разброс величин по сравнению с другими отражениями. Ввиду этого отражение (101) было выбрано для определения смещения молекул Hg_2Cl_2 от давления. Каждое значение $I_{(101)}/I_{(111)}$ из набора величин, измеренных при известном давлении, численно сравнивалось с графической зависимостью $I_{(101)}/I_{(111)}$ от x_{Hg} , рассчитанной в рамках вышеуказанных допущений (z атомов не меняется, $x_{\text{Cl}} = 0.862x_{\text{Hg}}$) с параметрами решетки, соответствующими данному давлению. Набор полученных таким способом величин x_{Hg} усреднялся, определялись статистическая ошибка среднего значения x_{Hg} и положение центра тяжести молекулы ρ для данного давления. Зависимость ρ от давления представлена на рис. 7. При максимальном давлении существования феррофазы (9 GPa) смещение молекул из положения $x = 1/4$ составляет 0.087 па-

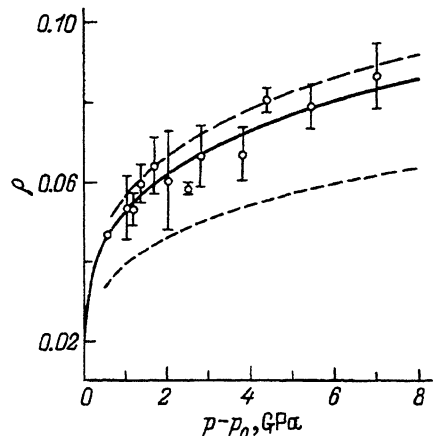


Рис. 7. Зависимость параметра порядка ρ от давления: при $k = 0$ (пунктир), 0.862 (сплошная линия), 1 (штриховая линия).

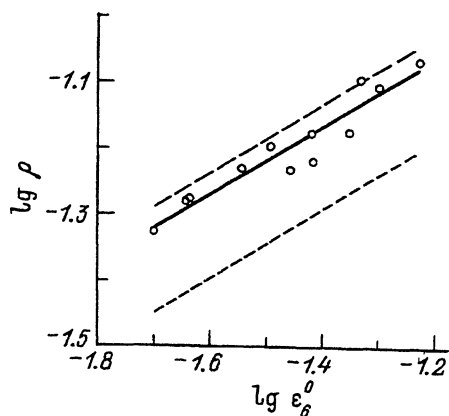


Рис. 8. Линеаризация зависимости $\rho(\varepsilon_6^0)$ в двойных логарифмических координатах (наклон равен 0.51 ± 0.02) при $k = 0$ (пунктир), 0.862 (сплошная линия), 1 (штриховая линия).

параметра решетки a , что соответствует 0.0515 nm . Линеаризация экспериментальных зависимостей ρ от ε_6^0 и от относительного давления в соответствии с (1) дает коэффициенты наклона 0.51 ± 0.02 для $\rho(\varepsilon_6^0)$ и $\beta = 0.24 \pm 0.01$ (рис. 6, 8).

Перерасчет полученных смещений в интенсивности (сплошные линии на рис. 2) удовлетворительно согласуется с экспериментом,¹ тем не менее сделанные допущения могут внести систематическую ошибку в зависимость $\rho(p)$. Возможные отклонения в величинах z пренебрежимо мало сказываются на $I_{(101)}/I_{(111)}$, так как одинаково влияют на структурные множители обоих отражений. Гораздо существеннее неопределенность коэффициента k в (5). Однако благодаря линейной зависимости (5) между x -координатами Hg и Cl величина k не может влиять на значение β , определяющее характер перехода, и показатель степени в $\rho(\varepsilon_6^0)$. Повторение процедуры определения зависимости $\rho(p)$ для двух предельных случаев смещения максимально изогнутых ($k = 0$, Cl не смещается) и прямолинейных ($k = 1$, $x_{\text{Cl}} = x_{\text{Hg}}$) молекул подтверждает данное положение (пунктирные линии на рис. 6–8).

Величины β , равные 0.24 для ρ и 0.22 для ε_6^0 , характеризуют ферроэластический переход под давлением в Hg_2Cl_2 как близкий к трикритическому (при переходе второго рода $\beta = 0.5$). Согласно теории непрерывных переходов, нелинейная связь параметра порядка с деформацией модифицирует параметры разложения термодинамического потенциала и может изменить род перехода на первый [19]. Точка фазовой диаграммы, где меняется род перехода от второго к первому, является трикритической. Отсутствие данных о сжимаемости тетрагональной

¹ Систематическое отклонение экспериментальных и рассчитанных интенсивностей отражения (200) обусловлено наложением на него β -линий слившихся отражений (113), (210) и (004).

фазы не позволяет утверждать, что при нормальной температуре переход протекает без скачка объема. Учитывая результаты [13], где показано, что низкотемпературный переход в Hg_2Cl_2 имеет трикритический характер, и результаты, полученные нами, можно полагать, что участок границы равновесия переходов $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ в интервале температур от 185 К до комнатной расположен в области влияния трикритической точки на род перехода. При этом положение трикритической точки остается неопределенным.

В заключение авторы приносят свою благодарность В.Н. Зарицкому и С.В. Кушнерову за помощь в фотометрических измерениях рентгенограмм.

Настоящая работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 93-02 14239).

Список литературы

- [1] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. ЖЭТФ **70**, 4, 1429 (1976).
- [2] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [3] Малкин Б.З., Мительман А.А., Поликарпов С.Д. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1598 (1979).
- [4] Задохин Б.С., Каплянский А.А., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. ФТТ **22**, 5, 1555 (1980).
- [5] Барта Ч., Добржанский Г.Ф., Лимонов М.Ф., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф., Мительман А.А. ФТТ **23**, 10, 3153 (1981).
- [6] Бойко М.Е., Задохин Б.С., Марков Ю.Ф. Кристаллография **26**, 2, 400 (1981).
- [7] Леманов В.В., Есаян С.Х., Шпель Ж.П. ФТТ **23**, 1, 262 (1981).
- [8] Барта Ч., Добржанский Г.Ф., Зингер Г.М., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. ФТТ **24**, 10, 2952 (1982).
- [9] Rehager E., Fisher H., Dultz W. Phys. Rev. **B 25**, 9, 5889 (1982).
- [10] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. ФТТ **27**, 8, 2500 (1985).
- [11] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Степанов Н.Н. ФТТ **27**, 1, 223 (1985).
- [12] Бойко М.Е., Задохин Б.С., Марков Ю.Ф. ФТТ **33**, 645 (1991).
- [13] Boiko M.E., Markov Yu.F., Vikhnin V.S., Yurkov A.S., Zadokhin B.S. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).
- [14] Колобянина Т.Н., Демишев Г.Б., Дюжева Т.И., Лосев В.Г., Кабалкина С.С. ПТЭ, **2**, 194 (1984).
- [15] Piermarini G.J., Block S., Barnett J.D. J. Appl. Phys. **44**, 12, 5377 (1973).
- [16] Bridgman P.W. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **71**, 387 (1937).
- [17] Schulte O., Holzapfel W.B. Phys. Lett. **A 131**, 1, 38.
- [18] Bridgman P.W. Proc. Am. Acad. Arts Sci. **72**, 45 (1937).
- [19] Брус А., Каули Р. Структурные фазовые переходы. М. (1984). 407 с.