

## РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$

*М. Е. Бойко, Б. С. Задохин, Ю. Ф. Марков*

Галогениды одновалентной ртути (ГОР)  $\text{Hg}_2\text{X}_2$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ ) являются чистыми несобственными сегнетоэластиками, в которых при  $T_c=185$  К ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и  $T_c=143$  К ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) происходит фазовый переход из тетрагональной фазы ( $D_{4h}^{17}$ ) в ромбическую ( $D_{2h}^{17}$ ), сопровождаемый удвоением элементарной ячейки и возникновением при  $T=T_c$  спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [1].

В настоящей работе проведены рентгеноструктурные исследования кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  ( $x=0.80 : 0.75 : 0.55 : 0.35 : 0.20 : 0.10$ ) в широкой области температур 100—300 К, включая точки фазового перехода.

Ранее фазовый переход в этих кристаллах был обнаружен по аномальному рассеянию света [2], аномалиям теплового расширения и теплоемкости [3, 4]. Исследования спектров комбинационного рассеяния света в сегнетофазе кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  (появление новых линий, в том числе и ярко выраженной мягкой моды) показали, что фазовый переход в этих кристаллах индуцирован мягкой модой из X-точки зоны Бриллюэна [5].

Исследования проводились на тонких монокристаллических пластинках размером  $\approx 0.5 \times 2 \times 5$  мм, выколотых по граням естественной спайности (110) с последующим протравливанием поверхности образцов, что позволило уменьшить угол мозаичности поверхности кристаллов до  $0.2^\circ$  и тем самым повысить точность измерений.

Дифрактограммы монокристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  снимались на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1, работавшем по схеме двукристалльного спектрометра. В качестве кристалла-монокроматора использовался срез монокристалла кремния (угловая расходимость выходного пучка  $\leq 0.01^\circ$ ). Кристаллографические параметры исследуемых структур определялись по основным брэгговским пикам с максимальными углами отражения ( $\Theta > 70^\circ$ ) в режиме  $\omega$  и  $\Theta-2\Theta$  сканирования. Абсолютные значения параметров решетки были уточнены по рефлексам внешнего стандарта (кремния) [6]. Точность определения параметров решетки элементарной ячейки составляет 0.001 %.

Низкотемпературные исследования производились в криостате типа УРНТ-180 с продувочной парами азота и на криостате производства ФТИНТ АН УССР [7]. Измерение и регулировка температуры образца осуществлялись двумя дифференциальными термопарами медь—константан, расположенными на поверхности образца. Точность поддержания температуры  $\pm 0.1$  К, точность определения температуры образца  $\pm 0.5$  К.

Параметры решеток смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$

$x$	$d_{100}, \text{Å}$	$d_{001}, \text{Å}$	$\alpha_{100} \cdot 10^6, \text{K}^{-1}$	$T_c, \text{K}$
1	2	3	4	5
1.00	4.475	10.92	44	185
0.80	4.508	10.95	46	163
0.75	4.521	10.96	43	157
0.55	4.562	10.99	44	137
0.35	4.607	11.02	45	132
0.20	4.630	11.07	46	134
0.10	4.651	11.09	46	141
0.00	4.665	11.13	45	143

Измерения интенсивностей дифракционных максимумов для всего ряда смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  в плоскости (110) при комнатной температуре показали, что характер и расположение брэгговских рефлексов

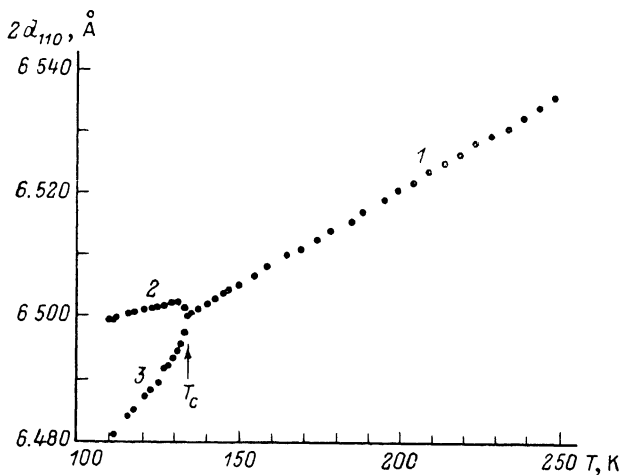


Рис. 1. Температурная зависимость параметров элементарной ячейки кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.2}\text{Br}_{0.8})_2$ .

1, 2 —  $2d_{110}$ ; 3 —  $2d_{1\bar{1}0}$ . Используются обозначения тетрагональной фазы.

отражения такие же, как и в чистых ГОР, т. е. при комнатной температуре кристаллы  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  имеют ту же пространственную группу, что и чистые  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , а именно  $D_{4h}^{17} (I/mmm)$ . Брэгговских рефлексов, соответствующих «чистым»  $\text{Hg}_2\text{X}_2$ , на дифрактограммах смешанных кристаллов обнаружено не было.

В таблице (стб. 2, 3) приведены значения параметров решетки  $a$  и  $c$  для смешанных кристаллов при  $T = 295$  К. Следует отметить небольшое отклонение зависимостей  $a(x)$  и  $c(x)$  от правила Вегарда.

При понижении температуры происходит плавное уменьшение параметров решетки  $d_{110}$ . На рис. 1 в качестве примера приведена температурная зависимость этого расстояния для одного из изученных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.2}\text{Br}_{0.8})_2$ . Аналогичные зависимости получены для всего ряда сме-

Рис. 2. Дифрактограммы брэгговского рефлекса (440) кристалла  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.2}\text{Br}_{0.8})_2$   $T = 134$  (а), 132.5 (б), 130.9 (в).  
1—3 — (440); 4, 5 — (440).

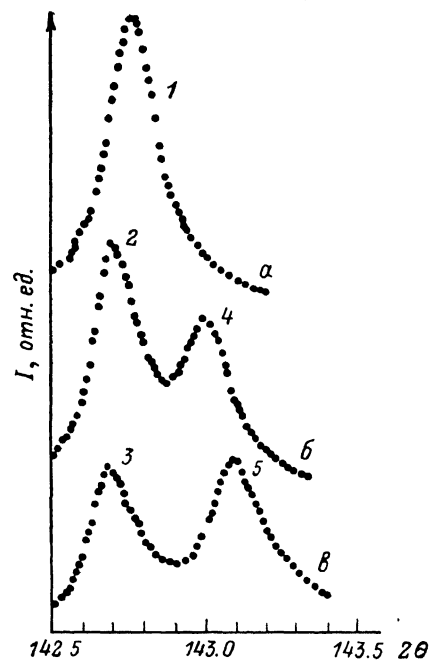


Рис. 2. Дифрактограммы брэгговского рефлекса (440) кристалла  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.2}\text{Br}_{0.8})_2$   $T = 134$  (а), 132.5 (б), 130.9 (в).

1—3 — (440); 4, 5 — (440).

шанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$ . В таблице (стб. 4) приведены коэффициенты теплового расширения  $\alpha_{110}$ , которые оказались близкими друг к другу и совпадающими с коэффициентами теплового расширения, полученными из дилатометрических измерений [4].

Ниже точки фазового перехода во всех смешанных кристаллах наблюдаются расщепление «основных» брэгговских пиков и появление «новых», сверхструктурных рефлексов. На рис. 2 приведены дифрактограммы брэг-

говокского максимума (440) кристалла  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.2}\text{Br}_{0.8})_2$  выше (а) и ниже  $T_c$  (б, в). Расщепление брэгговских пиков объясняется возникновением ниже  $T_c$  доменов, повернутых на  $90^\circ$  относительно друг друга вокруг оси  $z$ . На отражение от плоскости (110) накладывается отражение от плоскости ( $\bar{1}\bar{1}0$ ). Так как в низкотемпературной фазе размеры новой элементарной ячейки по направлениям [110] и [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] становятся неравными друг другу, то на дифрактограммах ниже  $T_c$  брэгговские рефлексы по направлениям [110] и [ $\bar{1}\bar{1}0$ ] будут расщепляться (рис. 2, б, в). При дальнейшем понижении температуры разность между ними увеличивается. Соответственно изменяются и параметры решетки  $d_{110}$  и  $d_{\bar{1}\bar{1}0}$  ниже  $T_c$  (рис. 1). Момент возникновения ромбического расщепления использовался в качестве репера при определении температуры фазового перехода  $T_c$ . В таблице (стб. 5) приведены значения  $T_c$  смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$ . В области средних концентраций наблюдается ярко выраженный минимум  $T_c(x)$ . Полученная в настоящей работе зависимость  $T_c(x)$  в смешанных кристаллах подтверждает немонотонную зависимость  $T_c(x)$ , обнаруженную ранее по аномальному рассеянию света для кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  [2].

Характерные особенности изменения дифрактограмм повторяют картину фазового перехода в «чистых» ГОР, что свидетельствует о том, что фазовый переход в кристаллах  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  происходит из тетрагональной фазы в ромбическую с удвоением элементарной ячейки. Таким образом, низкотемпературные рентгеновские исследования смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  показали, что в этих кристаллах фазовый переход происходит по той же схеме, что и в чистых ГОР, а именно  $D_{1h}^{17} - D_{2h}^{17}$ , которая была предложена ранее на основании исследований спектров комбинационного рассеяния [5].

Авторы благодарят А. А. Вайполину и А. А. Каплянскою за обсуждение результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1641—1650.
- [2] Барта Ч., Добржанский Г. Ф., Лимонов М. Ф., Малкин Б. Э., Марков Ю. Ф., Миттельман А. А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3153—3158.
- [3] Барта Ч., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф., Морозова О. В. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1515—1518.
- [4] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2159—2162.
- [5] Dobrzanski G. F., Kaplyanski A. A., Limonov M. F., Markov Yu. F. // Ferroelectrics. 1983. V. 48. N 1. P. 69—80.
- [6] Реньян В. Р. // Технология полупроводникового кремния. М., 1969. С. 335.
- [7] Прохвятилов А. И., Барыльниг А. А. // ПТЭ. 1981. В. 3. С. 261.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград

Поступило в Редакцию  
25 июля 1990 г.

## ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПОРОГА ОПТИЧЕСКОЙ ИОНИЗАЦИИ И АНИЗОТРОПНОЙ ПОСТОЯННОЙ $F$ -ЦЕНТРОВ $\text{NaCl}$

К. Б. Толыго, Э. Я. Штаерман

Использование динамической теории кристаллической решетки с деформируемыми оболочками [1] позволило последовательно в рамках одинаковых приближений рассмотреть вопрос о поляризации кристалла