

УДК 537.226.33

© 1992

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СПОНТАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ Hg_2Cl_2

М. Е. Бойко, Б. С. Задохин, К. Лукашевич,¹ Ю. Ф. Марков,
А. Петрашко,¹ Ю. Степиен-Дамм¹

Проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования параметров решетки чистого несобственного сегнетоэластика Hg_2Cl_2 в интервале температур 100—270 К. Получены температурные зависимости спонтанной деформации, возникающей ниже точки фазового перехода. На основе этих исследований определены критические индексы и показано, что структурный фазовый переход в Hg_2Cl_2 является фазовым переходом, близким к трикритической точке.

Кристаллы Hg_2Cl_2 являются модельными объектами нового класса чистых несобственных сегнетоэластиков, в которых фазовый переход (ФП) из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$) индуцируется TA -мягкой модой в X -точке зоны Бриллюэна парафазы с возникновением ниже T_c спонтанной деформации ε_i^0 ($i = 1, 2, 3, 6$) и сегнетоэластических доменов [1]. В рамках феноменологической теории Ландау ФП II рода был построен термодинамический потенциал с двухкомпонентным параметром порядка (ПП) с учетом нелинейного взаимодействия ПП с деформацией и на основе экспериментальных данных по скачкам теплоемкости, теплового расширения, упругих модулей определены параметры термодинамического потенциала, в частности коэффициенты стрикции [2]. Полученные большие значения этих коэффициентов отражают ярко выраженные сегнетоэластические свойства кристаллов Hg_2Cl_2 , которые экспериментально проявляются в сильной зависимости температуры ФП от внешнего механического напряжения [3,4]. В связи с этим представляет большой интерес исследование температурной зависимости спонтанной деформации при ФП в несобственном сегнетоэластике Hg_2Cl_2 , которая непосредственно определяется в рентгеноструктурных низкотемпературных измерениях параметров решетки. Ранее [5] нами были проведены такие исследования параметров решетки Hg_2Cl_2 в базисной плоскости с помощью рентгенограмм Вайсенберга. Однако недостаточная точность проведенных исследований не позволила определить точную температурную зависимость спонтанной деформации в базисной плоскости. Следует отметить также, что этим методом не удалось определить спонтанную деформацию решетки Hg_2Cl_2 вдоль тетрагональной оси, так как в этом направлении изменение параметра решетки мало [6].

В настоящей работе проведены прецизионные измерения температурных зависимостей параметров решетки Hg_2Cl_2 в базисной плоскости и вдоль тетрагональной оси в области температур 100—270 К, включая точку ФП. На основе этих исследований получены количественные характеристики температурных

¹ Институт низкотемпературных и структурных исследований ПАН, г. Вроцлав, Республика Польша.

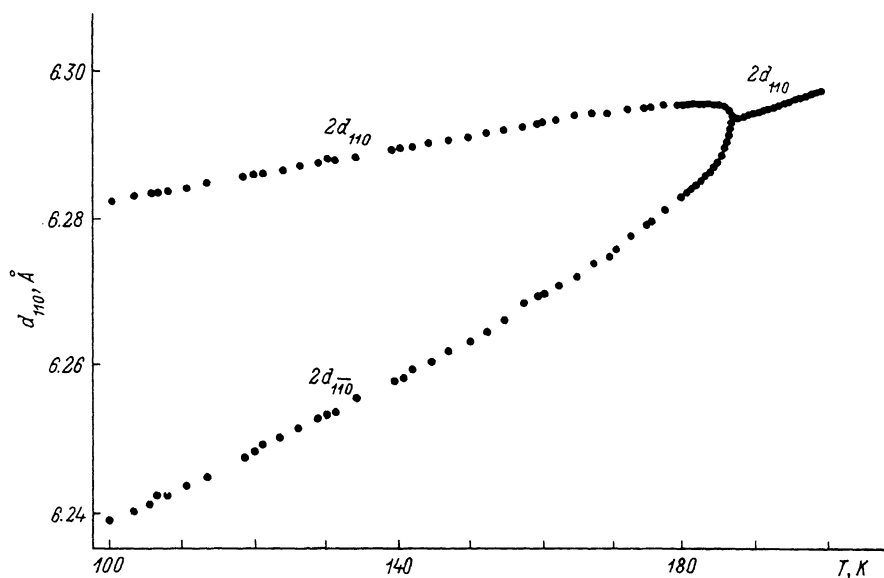


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки Hg_2Cl_2 d_{110} в базисной плоскости.

зависимостей спонтанных изотропной и сдвиговой деформаций, определен характер ФП в кристаллах Hg_2Cl_2 , а также получены коэффициенты, отражающие стрикционную связь параметра порядка с деформацией, и показана определяющая роль сдвиговой спонтанной деформации при ФП в Hg_2Cl_2 .

1. Экспериментальные результаты

1. Измерения параметров решетки Hg_2Cl_2 проводились на рентгеновском автоматическом дифрактометре ДРОН-УМ1, работающем по схеме двухкристального спектрометра с низкотемпературной приставкой типа УРНТО-180, и на дифрактометре Бонда [7], который позволил существенно повысить точность измерений. Точность определения параметров решетки 0.001%, точность определения температуры ± 0.02 К. В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки размером $\approx 0.5 \times 2 \times 5$ мм, выпиленные по кристаллографическим осям [110] и [001] с последующим протравливанием поверхности образцов, что также позволило повысить точность определения параметров решетки кристаллов Hg_2Cl_2 (угол мозаичности $\sim 0.2^\circ$).

Температурная зависимость параметров решетки Hg_2Cl_2 в базисной плоскости определялась по основному брэгговскому рефлексу (440). На рис. 1 приведена зависимость параметра $d_{110}(T)$. При понижении температуры происходит плавное уменьшение параметра решетки d_{110} по линейному закону. В области температур 186—270 К величина коэффициента линейного расширения $\alpha_{110} = 44 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ согласуется с dilatометрическими данными [6]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается явно нелинейное ромбическое расщепление. Расщепление брэгговских рефлексов в базисной плоскости при $T \leq T_c$ объясняется возникновением ниже точки ФП доменов, повернутых на 90° относительно друг друга вокруг тетрагональной оси. 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 пики по направлениям [110] и [$\bar{1}\bar{1}0$] будут расщепляться. При дальнейшем понижении температуры

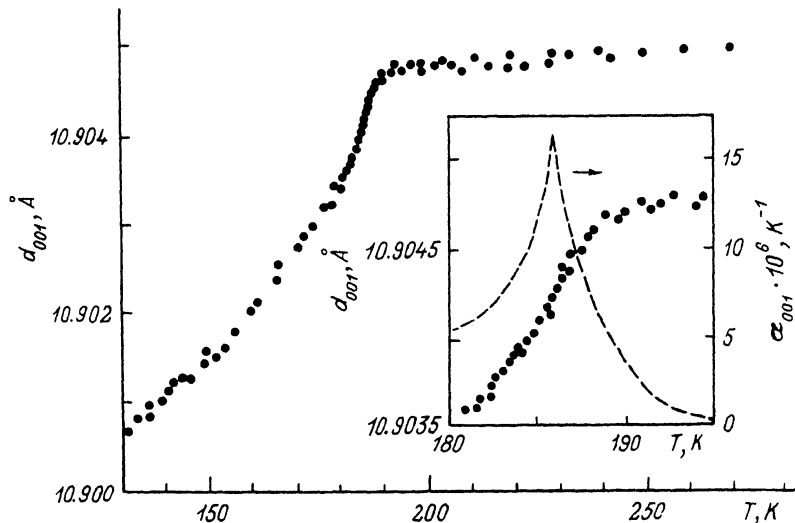


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки Hg_2Cl_2 d_{001} вдоль тетрагональной оси.

разность между ними увеличивается. Соответственно изменяются и параметры решетки d_{110} и $d_{1\bar{1}0}$ ниже T_c , что и отражено на рис. 1. Момент возникновения ромбического репера расщепления использовался в качестве репера при определении температуры ФП, которая оказалась равной $T_c = 186.0 \pm 0.2$ К. Точность определения T_c ограничена точностью определения расщепления брэгговских рефлексов, которое в непосредственной близости от точки ФП становится очень малым и трудноразрешимым. Измерения ромбического расщепления проводились в режиме нагрева и охлаждения. В пределах точности эксперимента гистерезиса не наблюдалось. Не наблюдалось также явного скачка параметров решетки в точке ФП.

Температурная зависимость параметров решетки Hg_2Cl_2 вдоль тетрагональной оси определялась по основному брэгговскому рефлексу (0 0 14). На рис. 2 показана зависимость $d_{001}(T)$. При понижении температуры происходит незначительное уменьшение параметра d_{001} . В области температур 195—270 К коэффициент линейного расширения $\alpha_{001} = 0.5 \cdot 10^{-6}$ К согласуется с результатами dilatометрических данных [6].² При дальнейшем понижении температуры наблюдается нелинейное изменение зависимости $d_{001}(T)$, связанное с ФП в Hg_2Cl_2 . В этом случае определение температуры ФП в отличие от определения T_c по ромбическому расщеплению вызывает трудности. Поэтому в области максимального изменения параметра d_{001} (180—195 К) была построена зависимость коэффициента линейного расширения $\alpha_{001}(T)$ по экспериментальным значениям d_{001} (штриховая линия на вставке к рис. 2), которая имеет λ -аномалию с максимумом при $T_c = 186 \pm 0.5$ К, взятым в качестве температуры ФП. В пределах погрешности температуры ФП, определенные по максимуму коэффициента линейного расширения $\alpha_{001}(T)$ и возникновению ромбического расщепления в базисной плоскости, совпадают.

2. Аномальная температурная зависимость параметров элементарной ячейки кристаллов Hg_2Cl_2 непосредственно связана с возникновением при $T < T_c$ спонтанной сегнетоэластической деформации ϵ^0 . По [6] спонтанная деформация в Hg_2Cl_2 в базисной плоскости в сегнетофазе имеет следующие ненулевые ком-

². Следует отметить, что $\alpha_{001} \ll \alpha_{110}$, что, по-видимому, обусловлено цепочечной структурой кристаллов Hg_2Cl_2 [1].

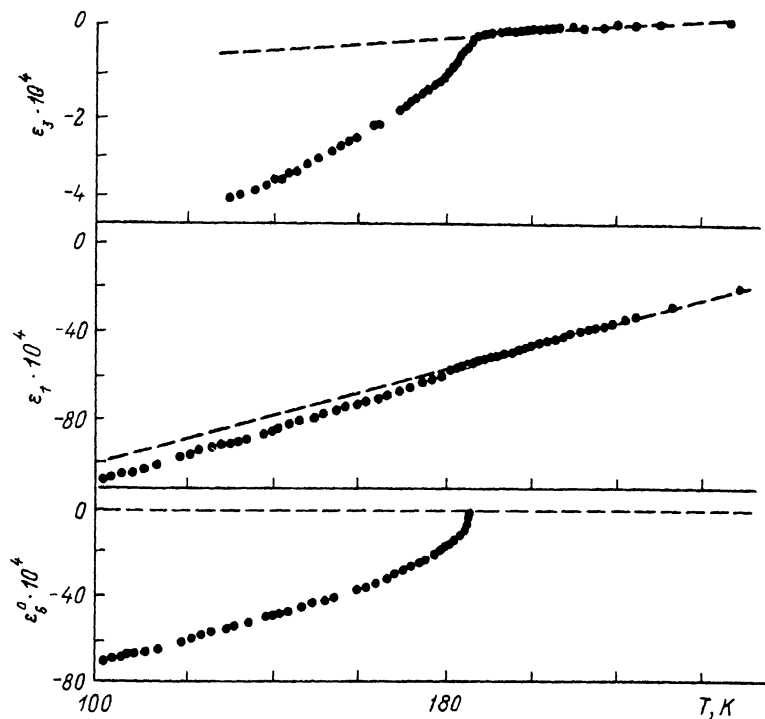


Рис. 3. Температурная зависимость деформации вдоль тетрагональной оси ϵ_3 и в базисной плоскости ϵ_1, ϵ_6^0 .

поненты: $\epsilon_1^0 = (\epsilon_{xx}) = \epsilon_2^0 = (\epsilon_{yy})$, $\epsilon_6^0 = \epsilon_{xy}$, вдоль тетрагональной оси $\epsilon_3^0 = \epsilon_{zz}$, где x, y, z — тетрагональные оси кристалла. Величина ромбического расщепления характеризует сдвиговую спонтанную деформацию ϵ_6^0

$$\epsilon_6^0 = \frac{d_{110} - d_{1\Gamma 0}}{d_{110}}. \quad (1)$$

Температурный ход параметров решетки характеризует изотропную деформацию в базисной плоскости

$$\epsilon_1 = \frac{d_{110} + d_{1\Gamma 0}}{2d_{110}} - 1 \quad (2)$$

и вдоль тетрагональной оси

$$\epsilon_3 = \frac{d_{001}}{d_{001}^0} - 1, \quad (3)$$

где d_{110}^0, d_{001}^0 — соответствующие параметры решетки в парафазе при $T = 270$ К, относительно которых деформация считается равной нулю.

На рис. 3 приведены температурные зависимости деформаций $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_6^0$, полученные по формулам (1)–(3). Выше точки перехода сдвиговая спонтанная деформация $\epsilon_6^0 = 0$, а изотропные деформации ϵ_1, ϵ_3 изменяются по линейному закону. При $T \ll T_c$ наблюдается характерный для структурных ФП темпера-

³ В обозначениях тетрагональной фазы.

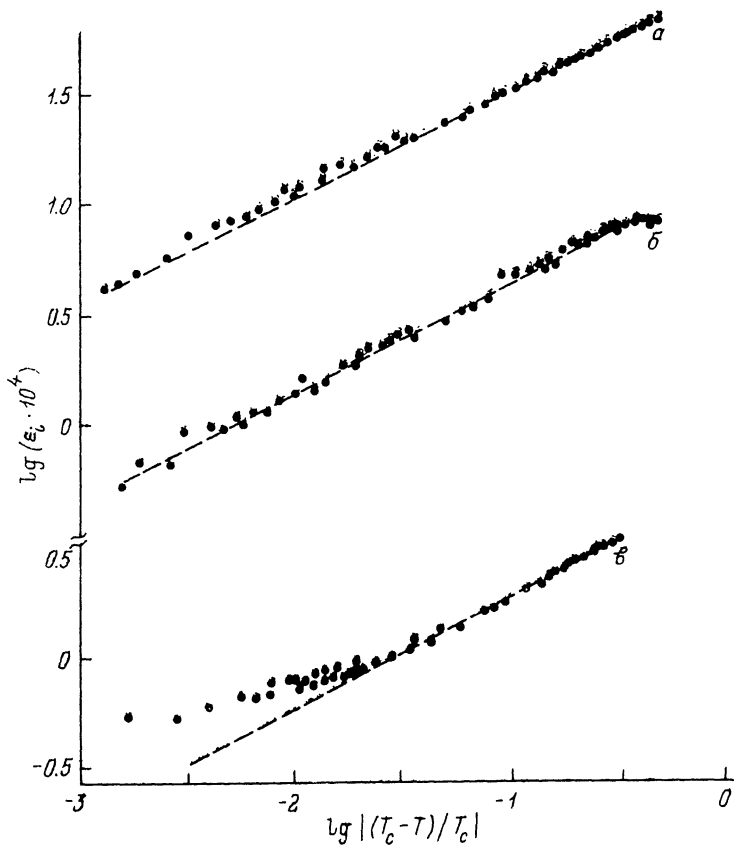


Рис. 4. Зависимость спонтанных деформаций ϵ_3^0 (а), ϵ_1^0 (б), ϵ_6^0 (в) от приведенной температуры $t = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе.

турный ход $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_6^0$. Значение спонтанной деформации ϵ^0 определялось как разность между экспериментальными значениями и фоновой деформацией, не связанной с ФП (штриховая линия на рис. 3).

Для определения точной температурной зависимости спонтанной деформации ϵ_i^0 ($i = 1, 3, 6$) при $T \leq T_c$ использовалась следующая формула:

$$\epsilon_i^0 = a_i t^{2\beta}, \quad (4)$$

где a_i — постоянный множитель, $t = (T_c - T)/T_c$ — приведенная температура, 2β — степенной показатель (критический индекс).

На рис. 4 в двойном логарифмическом масштабе приведены экспериментальные значения $\epsilon_1^0, \epsilon_3^0, \epsilon_6^0$ в зависимости от приведенной температуры t . В области температур $1.6 \cdot 10^{-3} < t < 4.6 \cdot 10^{-1}$ (ϵ_1^0), $1.6 \cdot 10^{-2} < t < 2.9 \cdot 10^{-1}$ (ϵ_3^0), $1.6 \cdot 10^{-3} < t < 4.6 \cdot 10^{-1}$ (ϵ_6^0) экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью, из которой методом наименьших квадратов были определены численные значения критического индекса 2β , равного 0.51 ± 0.08 (ϵ_1^0), 0.48 ± 0.08 (ϵ_3^0), 0.53 ± 0.06 (ϵ_6^0). Следует отметить, что наиболее точно находится критический индекс для спонтанной сдвиговой деформации ϵ_6^0 , так как в этом

случае нет проблемы фона. Были также найдены коэффициенты a_i ; $a_1 = 14 \cdot 10^{-4}$ (ϵ_1^0), $a_3 = 6.0 \cdot 10^{-4}$ (ϵ_3^0), $a_6 = 99 \cdot 10^{-4}$ (ϵ_6^0).

2. Обсуждение результатов и выводы

Рассмотрим полученные результаты в рамках феноменологической теории Ландау. Для чистых несобственных сегнетоэластиков вблизи точки ФП термодинамический потенциал Ландау можно записать в виде ряда по малому ПП η [8]

$$\Phi = \Phi_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B \eta^4 + \frac{1}{6} D \eta^6 + K \eta^2 \epsilon + \frac{1}{2} C \epsilon^2, \quad (5)$$

где Φ_0 — термодинамический потенциал парафазы; B, D — постоянные коэффициенты; K — коэффициент стрикции, характеризующий сегнетоэластические свойства кристалла; ϵ — деформация решетки (здесь ограничились линейными членами разложения по деформации); C — модуль упругости. Для коэффициента при η^2 принимается простейшая линейная зависимость от температуры $A = \lambda (T - T_c)$. С учетом взаимодействия ПП с упругой деформацией термодинамический потенциал (5) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 + \frac{1}{2} A \eta^2 + \frac{1}{4} B' \eta^4 + \frac{1}{6} D \eta^6, \\ B' &= B - \frac{K^2}{2C}. \end{aligned} \quad (6)$$

Зависимость ПП от температуры запишется как

$$\eta^2 = -\frac{1}{2D} [B' - \sqrt{B'^2 + 4\lambda D (T_c - T)}]. \quad (7)$$

Спонтанная деформация ϵ^0 связана с ПП при $T \ll T_c$ следующей формулой:

$$\epsilon^0 = -\frac{K}{C} \eta^2. \quad (8)$$

В зависимости от характера ФП зависимость ПП от температуры, а следовательно, и спонтанной деформации от температуры будет подчиняться различным законам. В случае ФП II рода ($B'^2 \gg 4\lambda D (T_c - T)$) температурная зависимость ϵ^0 имеет вид

$$\epsilon^0 = -\frac{K}{C} \left[\frac{\lambda}{B'} (T_c - T) \right]^{2\beta}, \quad (9)$$

где $2\beta = 1$ — критический индекс для спонтанной деформации. Если же ФП в кристалле близок к трикритической точке (ТКТ) ($B'^2 \ll 4\lambda D (T_c - T)$), то в этом случае спонтанная деформация будет иметь иную зависимость от температуры с другим значением критического индекса 2β

$$\epsilon^0 = -\frac{K}{C} \left[\frac{\lambda}{D} (T_c - T) \right]^{2\beta}, \quad (10)$$

где $2\beta = 0.5$.

Сравнивая экспериментальные значения 2β , полученные из температурных зависимостей спонтанных деформаций $\epsilon_1^0, \epsilon_3^0, \epsilon_6^0$ с теоретическими значениями 2β для различных типов ФП в кристаллах можно заключить, что ФП в несобственном сегнетоэластике Hg_2Cl_2 является ФП, близким к ТКТ. Этот результат

подтверждает выводы работы [9], где на основании экспериментальных исследований температурной зависимости теплоемкости кристалла Hg_2Cl_2 получено, что ФП в Hg_2Cl_2 близок к ТКТ.

Полученные коэффициенты a_1 , a_3 , a_6 для Hg_2Cl_2 , отражающие стрикционную связь ПП с деформацией, показывают, что при ФП сдвиговая спонтанная деформация ε_0^0 играет определяющую роль.

Таким образом, прецизионные низкотемпературные исследования параметров решетки кристаллов Hg_2Cl_2 позволили определить тип ФП в Hg_2Cl_2 (как ФП, близкого к ТКТ), а также показать непосредственно определяющую роль сдвиговой спонтанной деформации.

Авторы благодарят А. А. Каплянскою, А. П. Леванюка, Б. З. Малкина за полезное обсуждение результатов данной 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] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1555—1558.
- [3] Midorikawa M. M., Ishibashi Y., Nakashima S., Mitsuishi A. M. // Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 2. P. 554—556.
- [4] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю., Степанов Н. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 223—226.
- [5] Бойко М. Е., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 2. С. 400—403.
- [6] Барта Ч., Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф., Морозова О. В., Савченко Б. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 12. С. 3664—3670.
- [7] Lukaszewicz K., Kucharczyk D., Malinowski M., Pietraszko A. // Kristall und Technik. 1978. V. 13. N 5. P. 561—567.
- [8] Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. М.: Наука, 1983. 267 с.
- [9] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 9. С. 2739—2743.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
18 октября 1991 г.