

УДК 537.226.33

О КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЯХ ВБЛИЗИ ТОЧКИ ФЕРРОЭЛАСТИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ Hg_2Cl_2

Ч. Барта,¹ Б. Басу,² С. Х. Есян, А. Л. Корженевский, А. А. Лужков,
Ю. Ф. Марков

В кристаллах Hg_2Cl_2 проведены исследования температурной зависимости скорости упругих волн с частотой 10 МГц в интервале 190—300 К. Показано, что аномальные температурные зависимости упругих модулей при $T_c + 10 < T < T_c + 55$ К могут быть объяснены при учете флуктуационных поправок.

Структурный сегнетоэластический фазовый переход (ФП) $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{24}$ в кристаллах Hg_2Cl_2 явился предметом многочисленных исследований [1-4]. Установлено, что ФП в Hg_2Cl_2 обусловлен неустойчивостью поперечной акустической моды в X-точке зоны Бриллюэна тетрагональной фазы [3]. В рамках теории Ландау было построено разложение термодинамического потенциала по степеням двухкомпонентного параметра порядка с учетом его связи с упругими деформациями, и из сравнения с опытом определены численные значения параметров потенциала [5]. Наблюдавшиеся в [3, 6-8] отклонения в поведении ряда величин вблизи T_c от предсказаний теории Ландау предполагались связанными с флуктуационными явлениями [4, 9]. Однако количественная проверка этого предположения стала возможной только после измерений неупругого рассеяния нейтронов [10], определивших полный набор дисперсионных кривых, описывающих поведение частоты мягкой моды в Hg_2Cl_2 .

В настоящей работе осуществлено детальное исследование температурной зависимости упругих констант парафазы c_{ik} Hg_2Cl_2 в области $T > T_c$ с целью количественного определения отклонений $c_{ik}(T)$ от предсказаний теории Ландау. Эти отклонения сравниваются далее с результатами проведенного в работе теоретического расчета флуктуационных поправок к упругим модулям Hg_2Cl_2 в парафазе.

Ультразвуковые измерения модулей упругости

Отклонения температурной зависимости $c_{ik}(T)$ от предсказаний теории Ландау наблюдались в работе [8]. Однако количественный анализ этих отклонений невозможен из-за недостаточной экспериментальной точности. Поэтому нами были проведены специальные прецизионные измерения упругих модулей кристалла Hg_2Cl_2 в тетрагональной фазе. Скорость ультразвуковых волн измерялась методом наложения эхо импульсов [11]. Эксперимент проводился с помощью ультразвуковой установки MBS-6600 фирмы «Matec». Относительная точность измерений скорости была не хуже 10^{-4} . Монокристаллические образцы Hg_2Cl_2 имели форму

¹ Институт физики ЧСАН, г. Прага, ЧССР.

² Тата институт фундаментальных исследований, г. Бомбей, Индия.

параллелепипедов со средними размерами $5 \times 5 \times 10$ мм. Упругие волны возбуждались с помощью пьезопреобразователей из кварца.

Изучалось распространение продольных упругих волн с частотой 10 МГц вдоль направлений [100], [110], [001] тетрагональной фазы. Область температур, в которой проводились измерения, составляла 190—300 К. Для сведения до минимума температурных градиентов образцы размещались в специальном кристаллодержателе. Измерения и стаби-

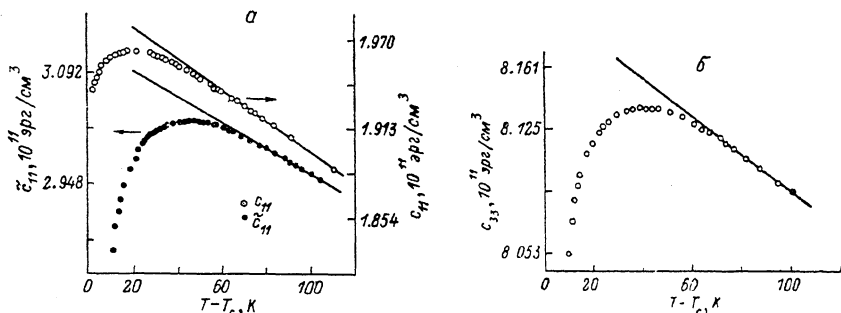


Рис. 1. Температурная зависимость упругих модулей c_{11} , \bar{c}_{11} (а) и c_{33} (б) в тетрагональной фазе.

Точки — экспериментальные значения, сплошные линии — регулярный ход упругих модулей в отсутствие флуктуационных поправок.

лизация температуры (с точностью 0.01 К) осуществлялись с помощью калиброванных платиновых сопротивлений фирмы «Rosemount».

Температурные зависимости упругих модулей c_{11} , c_{33} , $\bar{c}_{11} = (c_{11} + c_{12} + 2c_{66})/2$ представлены на рис. 1.

В числене флуктуационных поправок к упругим модулям Hg_2Cl_2 в парафазе

Выражение для соответствующих флуктуационных поправок к измеренным упругим модулям $c_{ik}(T)$ имеет вид

$$\Delta c_{ik}(T) = 4a_i a_k \frac{k_B T_c}{(2\pi)^3} \int_{V_X} d^3p [m^* \omega^2(\mathbf{p}, T)]^{-2} = 4a_i a_k I(T), \quad (1)$$

где $a_1 = a_2 = a$, $a_3 = b$, $a_5 = c$; a , b , c — стрикционные коэффициенты каломели (см. [12]); $\omega(\mathbf{p}, T)$ — частота мягкой поперечной акустической моды; m^* — эффективная масса мягкой моды; V_X — область в зоне Бриллюэна вблизи X -точки, в которой наблюдается зависящее от температуры смягчение $\omega(\mathbf{p}, T)$.

Дисперсионные кривые $\omega(\mathbf{p}, T)$ для разных направлений волнового вектора \mathbf{p} были измерены в [10]. Оказалось, что в окрестности X -точки $\omega^2(\mathbf{p}, T)$ может быть аппроксимирована анизотропным квадратичным законом

$$\hbar^2 \omega^2(\mathbf{p}, T) = \hbar^2 \omega_X^2(T) + \lambda_1 p_1^2 + \lambda_2 p_2^2 + \lambda_3 p_3^2, \quad (2)$$

где $\omega_X(T)$ — частота мягкой моды в X -точке, p_1 , p_2 , p_3 — компоненты \mathbf{p} вдоль направлений $X\Gamma$, XZ , XP , отсчитываемые от точки X . Значения λ_i не зависят от температуры и равны ($\text{мэВ} \cdot \text{Å}$)²: $\lambda_1 \simeq 8$, $\lambda_2 \simeq 1000$, $\lambda_3 \simeq 36$. Исходя из полученных в [10] данных, область «смягчения» V_X можно выбрать в виде эллипсоида, численные значения длин полуосей которого равны (Å^{-1}): $\Lambda_1 = 0.17 \div 0.22$, $\Lambda_2 = 0.015 \div 0.04$, $\Lambda_3 = 0.1 \div 0.15$.

При такой форме V_X и дисперсионном законе (2) интеграл $I(T)$ в (1) может быть взят аналитически. Преобразуем эллипсоид V_X в шар радиусом $\Lambda = \Lambda_1$, сделав замену переменных $\tilde{p}_i = p_i/t_i$, где $t_i = \Lambda_i/\Lambda$, и проинтегрируем по модулю \tilde{p} . Разлагая полученное выражение по степеням

малого параметра $\omega_X(T)/\lambda^{1/2}\Lambda \simeq \omega_X(T)/\omega^*$ (ω^* — фононная частота вдали от T_c) и оставляя два первых члена разложения, для $I(T)$ получаем

$$I(T) = \frac{t_2 t_3 k_B T_c}{2\pi^2} \left\langle \left[\frac{\pi}{2\omega_X \sqrt{m^*}} - \frac{2}{\Lambda G} \right] G^{-3} \right\rangle = \frac{k_B T_c}{8\pi} (m^* g_1 g_2 g_3)^{-1/2} [\omega_X^{-1}(T) - \omega_0^{-1}]. \quad (3)$$

Здесь $\langle \dots \rangle$ обозначает угловое усреднение, $g_i = m^* \lambda_i / \hbar^2$.

$$G = (s_1 n_1^2 + s_2 n_2^2 + s_3 n_3^2)^{1/2}, \quad n_i = p_i / p,$$

где $s_i = t_i^2 g_i$. Величина ω_0 определяется формулой

$$\omega_0 = \frac{\pi \Lambda}{4} (m^* s_1 s_2 s_3)^{-1/2} \langle G^{-4} \rangle^{-1}. \quad (4)$$

Эксперименты по комбинационному рассеянию света [13], а также по неупругому рассеянию нейтронов [10] показывают, что $\omega_X^{-1}(T) = \alpha (T - T_c)$ при $T \geq T_c + 10$ К. Параметр ω_0 можно записать в виде $\omega_0^2 = \alpha (T_0 - T_c)$, тогда T_0 будет играть роль температуры, с которой начинают «работать» флуктуационные поправки (1). Чтобы найти значение T_0 , необходимо вычислить $\langle G^{-4} \rangle$

$$\begin{aligned} \langle G^{-4} \rangle &= \frac{1}{4\pi} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta [(s_1 \cos^2 \varphi + s_2 \sin^2 \varphi) \sin^2 \theta + s_3 \cos^2 \theta]^{-2} = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ (s_2 s_3)^{-1} + [s_3 (s_2 - s_1)]^{-1/2} \left[\frac{E(\varphi, k)}{s_1} + \frac{F(\varphi, k) - E(\varphi, k)}{s_2} \right] \right\}, \quad (5) \\ k &= \left[\frac{s_2 (s_3 - s_1)}{s_3 (s_2 - s_1)} \right]^{1/2}, \quad \varphi = \arcsin (1 - s_1/s_2)^{1/2}, \end{aligned}$$

где $F(\varphi, k)$, $E(\varphi, k)$ — нормальные эллиптические интегралы Лежандра первого и второго рода соответственно (см. формулы (3.158.5), (3.158.9) в [14]). Используя приведенные выше данные для λ_i , Λ_i , получаем следующую оценку для величины $\omega_0 \sqrt{m^*}$: $\omega_0 \sqrt{m^*} = 17 \div 28$ эрг^{1/2}/см. Соответственно значение параметра T_0 с учетом некоторой неоднозначности в выборе параметров обрезания Λ_i , оказывается заключенным в интервале $T_0 = (T_c + 40 \text{ К}) \div (T_c + 110 \text{ К})$.

Обсуждение результатов и выводы

Из рис. 2 видно, что в парафазе Hg_2Cl_2 при подходе к точке ФП можно выделить область температур $T_c + 55 \text{ К} \geq T \geq T_c + (10 \div 15) \text{ К}$, в которой имеются поправки к регулярному ходу упругих модулей, линейно зависящие от $(T - T_c)^{-1/2}$. Необходимо при этом отметить, что соответствующие различным упругим модулям прямые на рис. 2 пересекают ось температур при одном и том же значении $T'_0 \simeq T_c + 55 \text{ К}$, как это и должно быть для аномальных добавок флуктуационного происхождения. Полученное путем обработки данных ультразвуковых измерений численное значение T'_0 достаточно хорошо согласуется с вычисленным в предыдущем разделе значением T_0 .

По наклонам соответствующих прямых на рис. 2 находим соотношения между стрикционными коэффициентами $a^2 + c^2 \simeq 2.06b^2$, $a^2 \simeq 0.27b^2$. Используя (1), (3), получаем $b^2 / (am^* g_1 g_2 g_3)^{1/2} \simeq 1.62 \cdot 10^{25} \text{ К}^{1/2} \times \text{см}^{-2}$. Из измерений в [10] $(am_0 g_1 g_2 g_3)^{1/2} \cdot \mu^2 \simeq 1.1 \cdot 10^{-16} \text{ эрг}^2 / (\text{см} \cdot \text{К}^{1/2})$, откуда для стрикционных коэффициентов находим следующие значения (эрг·см⁻²): $a/\mu \simeq 2.2 \cdot 10^4$, $b/\mu \simeq 4.2 \cdot 10^4$, $c/\mu \simeq 5.7 \cdot 10^4$. В приведенных оценках $\mu = m^*/m_0$, где m_0 — масса молекулы Hg_2Cl_2 .

Среди экспериментально измеренных для кристаллов Hg_2Cl_2 величин наиболее надежные данные имеются по сдвигу T_c при всестороннем сжатии. Эта величина измерена различными методиками, которые дают одно

и то же значение: $\partial T_c / \partial p \approx 4.4 \text{ K} \cdot (\text{кГ/мм}^2)^{-1}$ [15, 16]. Подставляя полученные нами значения коэффициентов a , b в выражение для этой величины

$$\partial T_c / \partial P = \frac{2}{am^*} [2a (s_{11} + s_{12} + s_{13}) + b (2s_{12} + s_{33})], \quad (6)$$

где s_{ik} — матрица упругих податливостей тетрагональной фазы [8], находим не зависящее от неизвестного параметра μ значение $\partial T_c / \partial p \approx 3.4 \text{ K} \cdot (\text{кГ/мм}^2)^{-1}$. Учитывая экспериментальные погрешности (особенно значительны они, по-видимому, при измерениях коэффициентов дисперсии λ_i по сечению неупругого рассеяния нейтронов), такое значение $\partial T_c / \partial p$ можно считать находящимся в удовлетворительном согласии с данными по непосредственному измерению этой величины.

Проделанный выше анализ позволяет сделать вывод о наличии флуктуационных явлений в тетрагональной парафазе кристаллов Hg_2Cl_2 в области температур $T_c + (10 \div 15) \text{ K} < T < T_c + 55 \text{ K}$. При дальнейшем приближении к точке ФП наблюдаемые аномалии упругих модулей представляются

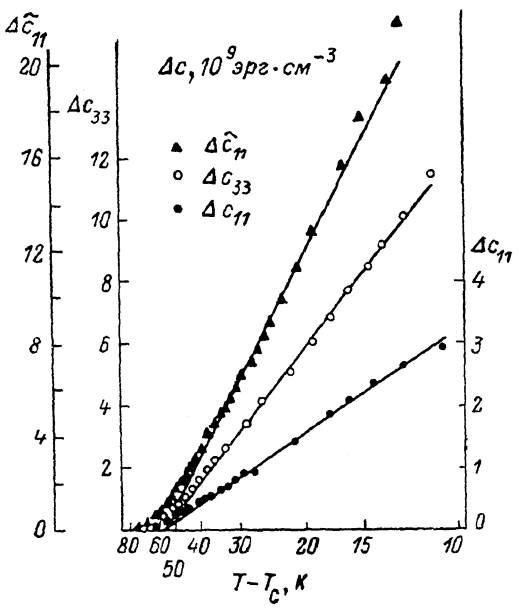


Рис. 2. Температурная зависимость отклонений от регулярного хода упругих модулей как функция от $(T - T_c)^{1/2}$.

Точки — экспериментальные данные, сплошные линии проведены для выделения «области действия» флуктуационных поправок.

заметно большими, чем это можно получить в рамках флуктуационной теории идеального кристалла. Этот факт не кажется, вообще говоря, удивительным, так как из оптических экспериментов получены данные, свидетельствующие о наличии пространственно-неоднородного состояния Hg_2Cl_2 непосредственно вблизи T_c [17], а также об аномалии светопропускания при приближении к точке ФП, начиная с $T \approx T_c + (10 \div 15) \text{ K}$ [18]. Неоднородное состояние соответствует регулярной гетерофазной сверхструктуре с большим ($\sim 50 \text{ мкм}$) периодом. В работах [19, 20] предложен механизм образования гетерофазных сверхструктур вблизи T_c в кристаллах достаточно высокого качества, причем их регулярность связывается с суперпозицией внутренних напряжений, индуцированных зародышами новой (ферро) фазы в матрице парафазы. Очевидно, что появление областей ромбической фазы должно приводить к уменьшению эффективных упругих модулей, что будет выглядеть при $T \rightarrow T_c^+$ как рост зависящих от температуры поправок к ним.

По нашему мнению, поведение кристаллов Hg_2Cl_2 в области $T_c < T < T_c + (10 \div 15) \text{ K}$ нуждается в дальнейшем экспериментальном и теоретическом изучении. В частности, существенную для понимания механизма ФП в реальном кристалле Hg_2Cl_2 информацию можно было бы извлечь из измерений интенсивности рассеянного на фиксированный угол света и его поляризационных характеристик.

В заключение мы выражаем свою благодарность А. А. Каплянскому и В. В. Леманову за полезное обсуждение ряда вопросов, относящихся к ФП в Hg_2Cl_2 .

Список литературы

- [1] Барта Ч., Каплянский А. А., Кулаков В. В., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1974. Т. 16. № 10. С. 3125—3127.
- [2] Барта Ч., Каплянский А. А., Кулаков В. В., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 4. С. 1129—1132.
- [3] Барта Ч., Каплянский А. А., Кулаков В. В., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1429—1444.
- [4] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1641—1650.
- [5] Задохин Б. С., Каплянский А. А., Малкин Б. З., Марков Ю. Ф. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 5. С. 1555—1558.
- [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] Барта Ч., Жигалов В. П., Задохин Б. С., Ковряков А. Н., Марков Ю. Ф., Чажкин Ю. Р. // ФТТ. 1976. Т. 18. № 9. С. 3116—3117.
- [8] Cao Huan An, Hauret G., Chapelle J. P. // Sol. St. Comm. 1977. V. 24. N 3. P. 443—447.
- [9] Малкин Б. З., Мительман А. А., Поликарпов С. Д. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1598—1605.
- [10] Benoit J. P., Hauret G., Lefebvre J. // J. Phys. 1982. V. 43. N 4. P. 641—649.
- [11] Papadakis E. P. Physical Acoustics XII / Eds. W. P. Mason, R. N. Thurston. N. Y., 1976. 277 p.
- [12] Леманов В. В., Есаян С. Х., Шпель Ж. П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 1. С. 262—270.
- [13] Барта Ч., Задохин Б. С., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф. // Письма в ЖЭТФ. 1977. Т. 26. № 6. С. 480—483.
- [14] Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и производений. М., 1971. 1108 с.
- [15] Midorikawa M., Ishibashi Y., Nakashima S., Mitsuishi A. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 2. P. 554—556.
- [16] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю., Степанов Н. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 223—226.
- [17] Барта Ч., Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 875—878.
- [18] Каплянский А. А., Марков Ю. Ф., Мировицкий В. Ю. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3625—3628.
- [19] Корженевский А. Л. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 1223—1225.
- [20] Korzhenevskii A. L. // Ferroelectrics. 1986. V. 67. N 2/3/4. P. 211—215.

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

Поступило в Редакцию
27 июля 1988 г.
В окончательной редакции
8 февраля 1989 г.