

# Параметр порядка и его флуктуации в модельных сегнетоэластиках $\text{Hg}_2\text{Br}_2$

© Ю.Ф. Марков, К. Кнорр\*, Е.М. Рогинский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Universität des Saarlandes,  
Saarbrücken-66041, Germany

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 20 июня 2006 г.)

Изучены фундаментальные и диффузные рентгеновские рефлексы из различных  $X$ -точек границы зоны Бриллюэна парафазы кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , интенсивности которых связаны с параметром порядка и его флуктуациями. Получена информация о температурном поведении параметра порядка и его флуктуаций, определены значения соответствующих критических индексов, указывающих на непосредственную близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке.

Работа поддержана РФФИ (грант № 05-08-33431), программами Президиума (П-03) и ОФН РАН.

PACS: 63.70.+h, 61.10.Nz

## 1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно-центрированную тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Они имеют специфическую кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек (вдоль оптической оси  $C_4(Z)$ ) линейных молекул  $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ , слабо связанных друг с другом. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии упругих и оптических свойств. Например, кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука  $V_{[110]}^{[110]} = 282 \text{ m/s}$ , рекордно высокие двулучепреломление  $\Delta n = +0.85$  и акустооптические константы, например  $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ s}^3/\text{g}$  [2]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустических линий задержки, акустооптических фильтров, поляризаторов, модуляторов, дефлекторов и др.

При охлаждении при  $T_c = 186 \text{ K}$  в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $T_c = 144 \text{ K}$  в  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ( $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ ), индуцированные конденсацией наиболее медленной, мягкой ТА-ветви в  $X$ -точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переходы сопровождаются при  $T \leq T_c$  удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$  „перебросом“ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3]. Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

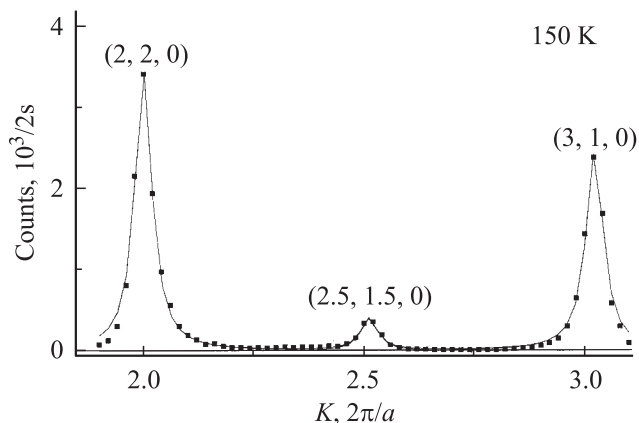
В настоящей работе в широком интервале температур, включающем  $T_c = 144 \text{ K}$ , выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$

температурного поведения фундаментальных и диффузных рефлексов из  $X$ -точек границы ЗБ, характеризующих поведение параметра порядка и его флуктуаций, определены значения критических индексов. Проявление в рентгеновском рассеянии рефлексов из  $X$ -точек границы ЗБ в высокотемпературной тетрагональной парафазе ( $D_{4h}^{17}$ ) запрещено правилами отбора, и они могут „возгорать“ лишь в низкотемпературной ромбической фазе ( $D_{2h}^{17}$ ) вследствие фазового перехода, сопровождаемого удвоением элементарной ячейки и  $X \rightarrow \Gamma$  „перебросом“ в ЗБ. Такой переход трансформирует диффузные рефлексы из  $X$ -точек ЗБ парафазы ( $T > T_c$ ) в фундаментальные брэгговские в центре ЗБ ( $\Gamma$ -точка) сегнетоэластической фазы ( $T < T_c$ ). Изучение зависимости интегральной интенсивности от температуры этих уже фундаментальных рефлексов ( $T < T_c$ ) позволяет непосредственно получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значение критического индекса. Следует напомнить, что в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль  $[110]$ -направлений центров тяжести ближайших молекул  $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$ , находящихся в соседних плоскостях (110) [3].

Однако в рентгенограммах высокотемпературной фазы ( $T > T_c$ ) удается наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе ЗБ (в нашем случае в  $X$ -точках), связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, индуцирующими зарождение нанокластеров низкотемпературной ромбической фазы в высокотемпературной тетрагональной матрице [4].

## 2. Эксперимент

Все измерения были выполнены на двухкружном рентгеновском дифрактометре. Использовалось  $K_\alpha$ -излучение медного анода мощностью 1.5 kW. Низкотемператур-



**Рис. 1.** Фундаментальные (брэгговские) рефлексы  $(2, 2, 0)$ ,  $(3, 1, 0)$  и диффузный максимум в  $X$ -точке  $(2.5, 1.5, 0)$  ЗБ кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  в протяженном  $(\Gamma-X-\Gamma)$ -сканировании при  $T = 150$  К.

ные измерения выполнялись с использованием гелиевого криостата замкнутого цикла „Cryogenics“ с хорошей стабилизацией температуры ( $\approx 0.1$  К). В качестве образцов использовались высококачественные монокристаллы бромида ртути размером  $3 \times 3 \times 3$  мм. Кристаллы выкалывались по плоскостям спайности  $\{110\}$  и пилились по  $(001)$  плоскостям, а затем в течение нескольких минут травились в растворе „царской водки“ и дистиллированной воды.

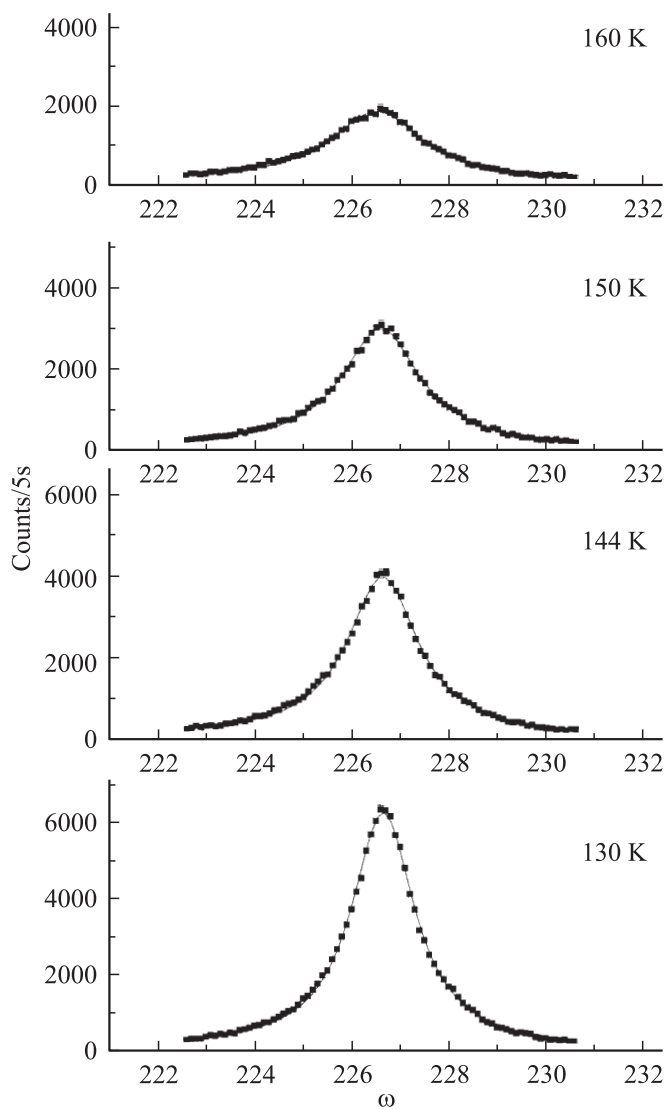
### 3. Экспериментальные результаты

В широком интервале температур и волновых векторов изучалось поведение рентгеновского рассеяния (диффузного и брэгговского) в различных  $X$ -точках ЗБ (обратной решетки), которые имеют полуцелые значения индексов  $h, k$  и  $l = 0$  (в том числе точки  $(4.5, 3.5, 0)$  и  $(3.5, 4.5, 0)$ ,  $(3.5, 2.5, 0)$  и  $(2.5, 3.5, 0)$ ,  $(2.5, 1.5, 0)$  и  $(1.5, 2.5, 0)$ ).<sup>1</sup> На рис. 1 при температуре 150 К, несколько превышающей  $T_c = 144$  К, в качестве примера приведено типичное протяженное сканирование по направлению  $\Gamma-X-\Gamma$  ( $2.5 + \delta, 1.5 - \delta, 0$ ) в ЗБ (или в обратной решетке) кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  с брэгговскими рефлексами  $(2, 2, 0)$ ,  $(3, 1, 0)$  и диффузным в  $X$ -точке  $(2.5, 1.5, 0)$ . Следует отметить, что направление этого сканирования совпадает с направлением распространения мягкой ТА-волны. Можно видеть (рис. 1), что в этом протяженном  $\Gamma-X-\Gamma$ -сканировании удается одновременно наблюдать малоинтенсивный диффузный максимум  $(2.5, 1.5, 0)$  и интенсивные фундаментальные — брэгговские четные ( $h + k + l = 2n$ ) рефлексы  $(2, 2, 0)$  и  $(3, 1, 0)$ , разрешенные для этой объемно-центрированной тетрагональной решетки ( $D_{4h}^{17}$ ) кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Нечетные ( $h + k + l = 2n + 1$ ) брэгговские рефлексы в

<sup>1</sup> Индексы обратной решетки и особые точки ЗБ представлены в обозначениях тетрагональной фазы.

этих кристаллических структурах запрещены правилами отбора.

При изучении температурного поведения интегральной интенсивности возгорающих рефлексов (в нашем случае из  $X$ -точек ЗБ) с целью получения информации о температурном поведении параметра порядка ( $T < T_c$ ) необходимо использовать достаточно большие щели дифрактометра и  $\omega$ -сканирование, соответствующее повороту только кристалла при фиксированных положениях излучателя и детектора рентгеновских лучей. Следует заметить, что направление этого сканирования в обратном пространстве немного отличается от  $\Gamma-X-\Gamma$ -сканирования. На рис. 2 приведены типичные диффузные ( $T > T_c$ ) и фундаментальные ( $T \leq T_c$ ) рефлексы  $(2.5, 3.5, 0)$  при различных температурах, выше и ниже  $T_c = 144$  К. Как видно из рисунка, при охлаждении интегральная интенсивность и амплитуда этих рефлек-



**Рис. 2.** Диффузные ( $T > T_c = 144$  К) и фундаментальные ( $T \leq T_c$ ) рефлексы  $(2.5, 3.5, 0)$  в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при различных температурах и  $\omega$ -сканировании (точки — эксперимент, сплошные линии — лоренцианы).

сов возрастают, а полуширина (ширина максимума на половине высоты) уменьшается. Интенсивность этих экспериментально полученных рефлексов достаточно хорошо описывается лоренцианом (сплошные линии на рис. 2)

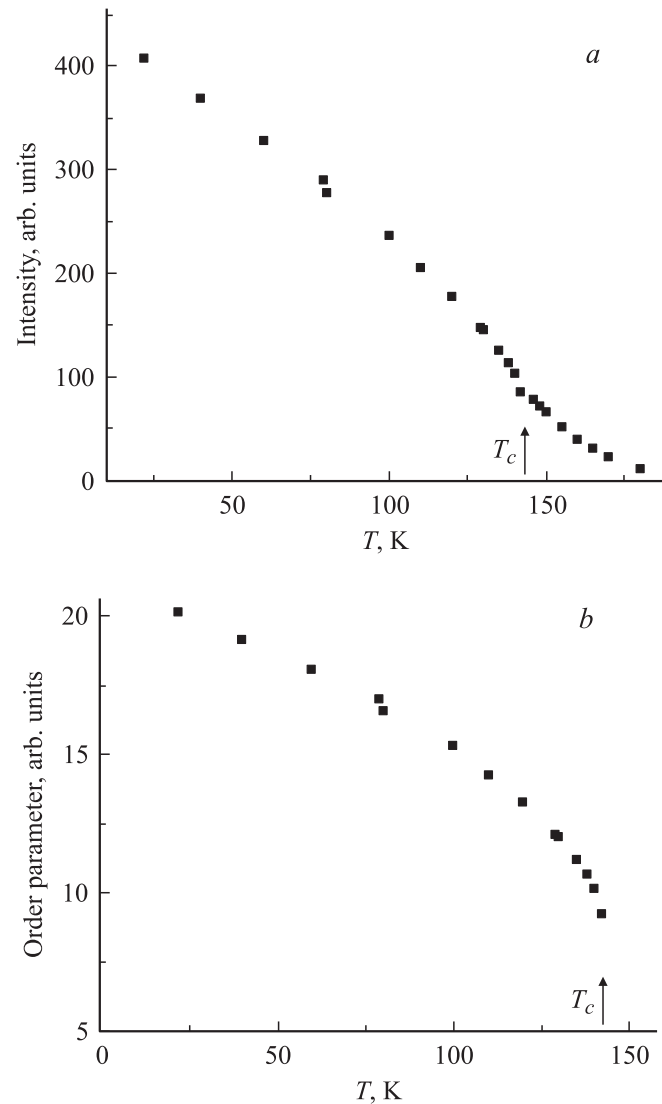
$$I(\omega) = A\Delta^2 / \{\Delta^2 + 4(\omega - \omega_x)^2\}, \quad (1)$$

где  $A$  — амплитуда рефлекса;  $\Delta$  — полуширина;  $\omega$ ,  $\omega_x$  — значения углов.

Из этой обработки с высокой точностью можно получить основные параметры указанных рефлексов, а именно интегральную интенсивность, амплитуду и полуширину. Большая полуширина диффузных рефлексов в  $X$ -точках при этих сканированиях обусловлена главным образом взаимодействием с мягкой ТА-ветвью (волной), которая в окрестности  $X$ -точки ЗБ, по-видимому, имеет малую дисперсию в направлении  $\Gamma-X-\Gamma$  (близким к  $\omega$ -сканированию) по сравнению с большой дисперсией этой ТА-ветви в ортогональном направлении ( $ZE-X-EZ$ ). Последнее предположение следует из величин дисперсии по упомянутым выше направлениям, равным  $\lambda_1 = 8 \text{ meV}^2 \times \text{\AA}^2$  ( $\Gamma-X-\Gamma$ ) и  $\lambda_2 = 255 \text{ meV}^2 \times \text{\AA}^2$  ( $ZE-X-EZ$ ) в случае изоморфных кристаллов  $Hg_2Cl_2$  [5], имеющих аналогичные аномалии фоновых ветвей.

В результате моделирования контуров этих максимумов, зарегистрированных при различных температурах вплоть до гелиевых, была получена зависимость интенсивности от температуры. На рис. 3, *a* приведена температурная зависимость интегральной интенсивности рефлекса (2.5, 3.5, 0), являющейся типичной для всех изученных в работе  $X$ -точек ЗБ. Напомним, что при  $T > T_c$  рефлексы являются диффузными, а при  $T \leq T_c$  в связи с фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и  $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в ЗБ трансформируются в фундаментальные — брэгговские рефлексы, разрешенные в рентгеновском рассеянии, температурная зависимость интегральной интенсивности которых связана уже с поведением параметра порядка. Можно видеть (рис. 3, *a*), что интенсивность в точке перехода ( $T = T_c$ ) плавно возрастает, не испытывая скачка. Такое поведение интенсивности свидетельствует в пользу непрерывного фазового перехода, близкого в первом приближении к фазовым переходам второго рода.

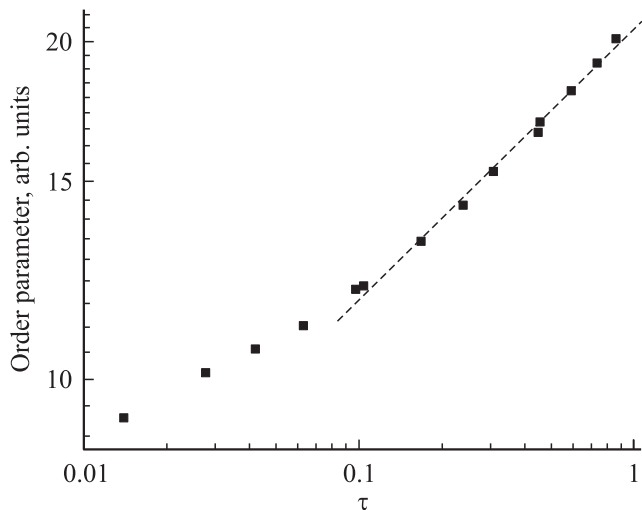
Известно, что значения параметра порядка пропорциональны корню квадратному из интегральной интенсивности возгорающих рефлексов. На рис. 3, *b* приведена зависимость параметра порядка  $\eta$  от температуры для упомянутой выше  $X$ -точки ЗБ (2.5, 3.5, 0). Как видно из рисунка, эта зависимость представляет собою плавную кривую, стремящуюся при глубоком охлаждении к насыщению, т.е. параметр порядка при охлаждении плавно возрастает и стремится к конечной фиксированной величине. Для точного определения значения критического индекса  $\beta$  эта зависимость ( $\eta \sim \tau^\beta$ ), но уже от приведенной температуры  $\tau = (T_c - T)/T_c$ , была построена в двойном логарифмическом масштабе (рис. 4), из наклона полученной линейной зависимости



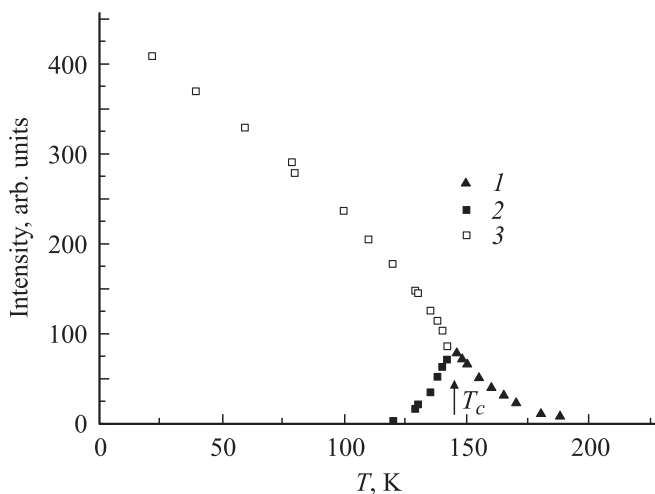
**Рис. 3.** *a* — температурная зависимость интегральной интенсивности диффузных ( $T > T_c$ ) и фундаментальных ( $T < T_c$ ) рефлексов (2.5, 3.5, 0) из  $X$ -точки границы ЗБ. *b* — поведение параметра порядка, полученное из температурной зависимости ( $T < T_c$ ) интегральной интенсивности фундаментального рефлекса (2.5, 3.5, 0).

определено значение критического индекса  $\beta$ , равного  $0.26 \pm 0.2$  для  $X$ -точки (2.5, 3.5, 0). Для других  $X$ -точек, изученных в настоящей работе, были получены близкие значения критического индекса  $\beta$ , значения которых находятся в пределах указанной выше погрешности. Здесь необходимо пояснить также, что отклонение ряда точек графика от прямой в интервале нескольких градусов вблизи  $T_c$  ( $T < T_c$ ) связано с вкладом в интегральную интенсивность диффузного рассеяния индуцированного флуктуациями параметра порядка, но уже в сегнетоэластической фазе.

В парафазе ( $T > T_c$ ) наблюдаются лишь диффузные рефлексы, возникновение которых индуцировано флуктуациями параметра порядка. Однако при  $T \leq T_c$ , т.е.



**Рис. 4.** Зависимость параметра порядка от приведенной температуры  $\tau = (T_c - T)/T_c$  в двойном логарифмическом масштабе; точки — экспериментальные результаты ( $X$ -точка ЗБ (2.5, 3.5, 0)), штриховая линия — линейная аппроксимация.



**Рис. 5.** Температурная зависимость интегральной интенсивности диффузного рассеяния в  $X$ -точке (2.5, 3.5, 0) как в парафазе при  $T > T_c$  (1), так и в сегнетоэластической фазе при  $T \leq T_c$  (2), 3 — поведение интегральной интенсивности этого рефлекса при  $T < T_c$ .

при фазовом переходе и  $X \rightarrow \Gamma$ -, переброе“ в ЗБ рефлексы из  $X$ -точки ЗБ трансформируются в фундаментальные (брэгговские) в центре ЗБ ( $\Gamma$ -точка), активные в рентгеновской дифракции. Но и при  $T \leq T_c$  существует температурная область флуктуаций параметра порядка, проявляющаяся также в виде диффузного рассеяния. В случае сильно первородных фазовых переходов все достаточно просто, когда при охлаждении в точке перехода ( $T = T_c$ ) на широком малоинтенсивном диффузном максимуме скачком появляется узкий фундаментальный (брэгговский) рефлекс, интенсивность которого при дальнейшем охлаждении растет, а интенсивность диф-

фузного рефлекса падает. При моделировании контуров этих максимумов удается достаточно легко разделить эти рефлексы и получить температурное поведение их основных параметров. В случае непрерывных фазовых переходов (второго рода, например) обычно при  $T \leq T_c$  не удается строго получить вклад диффузного рассеяния в общую интенсивность возгорающего рефлекса, однако можно оценить вклад диффузного рассеяния, в том числе и его температурную зависимость ( $T \leq T_c$ ), из анализа зависимостей параметра порядка от температуры (или интегральной интенсивности от температуры), построенных в двойной логарифмической шкале. Этот вклад связан непосредственно с величиной отклонений экспериментальных точек (и соответствующих графиков) от линейности вблизи  $T_c$  ( $T < T_c$ ) (рис. 4).

На рис. 5 построены температурные зависимости интегральной интенсивности диффузного рассеяния как в парафазе ( $T > T_c$ ), так и в сегнетоэластической фазе ( $T \leq T_c$ ). Из этого графика видно значительное сужение температурной области диффузного рассеяния в низкотемпературной фазе по сравнению с высокотемпературной. А если учесть непосредственную связь флуктуаций параметра порядка с интенсивностью диффузного рассеяния, то можно сделать вывод, что температурная область флуктуаций параметра порядка в сегнетоэластической фазе значительно уже (более чем в 2 раза), чем в парафазе, что не противоречит теоретическим предсказаниям.

#### 4. Обсуждение результатов

Рассмотрим температурную зависимость параметра порядка в рамках феноменологической теории Ландау для различных типов фазовых переходов. Для чистых несобственных сегнетоэластиков вблизи точки фазового перехода термодинамический потенциал Ландау можно записать в виде ряда по малому параметру порядка  $\eta$  [6]

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2/2 + \beta\eta^4/4 + D\eta^6/6 + K\eta^2\varepsilon + C\varepsilon^2/2, \quad (2)$$

где  $\Phi_0$  — термодинамический потенциал парафазы;  $B, D, K$  — постоянные коэффициенты;  $\varepsilon$  — деформация кристаллической решетки;  $C$  — модуль упругости. Для коэффициента при  $\eta^2$  принимается простейшая линейная зависимость от температуры  $A = \lambda(T - T_c)$ . С учетом перенормировки и минимизации по  $\varepsilon$  термодинамический потенциал (2) преобразуется к виду

$$\Phi = \Phi_0 + A\eta^2/2 + B'\eta^4/4 + D\eta^6/6, \quad (3)$$

$$B' = B - 2K^2/C. \quad (4)$$

Зависимость параметра порядка от температуры записывается как

$$\eta^2 = \left\{ [B'^2 + 4\lambda D(T_c - T)]^{1/2} - B' \right\} / 2D. \quad (5)$$

Для фазовых переходов второго рода, далеких от трикритической точки ( $B'^2 \gg 4AD$ ), зависимость параметра порядка от температуры подчиняется закону

$$\eta = [\lambda(T_c - T)/B']^\beta, \quad \text{где } \beta = 0.5. \quad (6)$$

Если же  $B^2 \ll 4AD$  (а это может произойти за счет достаточно сильного взаимодействия параметра порядка с деформацией; см. формулы (3–5)), фазовый переход в кристаллах близок к трикритической точке [6]. В этом случае параметр порядка будет иметь температурную зависимость с другим критическим индексом  $\beta$

$$\eta = [\lambda(T_c - T)/D]^\beta, \quad \text{где } \beta = 0.25. \quad (7)$$

Итак, теоретические значения критических индексов  $\beta$  в случае фазовых переходов второго рода и переходов вблизи трикритической точки равны 0.5 и 0.25 соответственно. Анализируя полученные экспериментальные результаты, видно, что экспериментальные значения  $\beta = 0.26$  очень близки к значению 0.25, что прямо свидетельствует в пользу модели фазового перехода в кристаллах  $Hg_2Br_2$  как перехода непосредственно вблизи трикритической точки. Следует напомнить, что в изоморфных кристаллах  $Hg_2Cl_2$  значения аналогичного критического индекса  $\beta = 0.28$  и 0.29 для двух различных  $X$ -точек ЗБ [7], что указывает также на близость фазового перехода и в этих кристаллах к трикритической точке. Однако на фазовой диаграмме переходы в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  более удалены от трикритической точки по сравнению с кристаллами  $Hg_2Br_2$ , причем это удаление направлено в сторону фазовых переходов первого рода. В пользу такого предположения свидетельствуют наши более ранние оптические исследования эффектов возгорания в спектрах четных (раман-активных) и нечетных колебаний (ИК-активных и акустических) с границы ЗБ ( $X$ -точка), индуцированных фазовыми переходами и  $X \rightarrow \Gamma$ -„перебросом“ в ЗБ. Эти эффекты в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  были более „быстрыми“ по температуре и более ярко выраженными по сравнению с кристаллами  $Hg_2Br_2$  [8]. Здесь следует напомнить, что ранее нами при комплексном и прецизионном изучении температурного поведения мягких мод, теплоемкости, спонтанных деформаций и др. в кристаллах  $Hg_2Cl_2$  и  $Hg_2Br_2$  были вычислены параметры термодинамического потенциала и определены соответствующие критические индексы, из величины которых следовала близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке [9]. Предложенная модель фазового перехода позволила объяснить и согласовать все известные экспериментальные результаты, полученные при исследовании этих кристаллов.

Наши исследования, выполненные на монокристаллах  $Hg_2Br_2$ , показали также, что конденсация ТА-мягкой моды происходит в  $X$ -точках границы ЗБ и фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки и „ $X \rightarrow \Gamma$ “-перебросом в ЗБ. Монотонное возрастание интегральной интенсивности диффузных рефлексов и отсутствие каких-либо скачков при  $T = T_c$  не противоречит модели непрерывного сегнетоэластического фазового перехода в окрестности трикритической точки [9]. Обнаруженное диффузное рассеяние, индуцированное пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, при высоких температурах ( $T \gg T_c$ ) связано

главным образом с зарождением статических нанокластеров. При охлаждении и приближении к  $T_c$  динамические эффекты возрастают, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Последний эффект несомненно имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся.

В заключение авторы благодарят А.А. Каплянского за обсуждение результатов этого исследования.

## Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Kristallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. of the 2nd Int. Symp. on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ĀSFR (1989). P. 264.
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 1641 (1979).
- [4] Yu.F. Markov, K. Knorr, E.M. Roginskii. J. Ferroelectrics **265**, 67 (2001).
- [5] J.P. Benoit, G. Hauret, J. Levebvre. J. Physique **43**, 641 (1982).
- [6] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). С. 67.
- [7] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. ФТТ **47**, 314 (2005).
- [8] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 1429 (1976).
- [9] M.E. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).