

Кластеры в модельных сегнетоэластиках Hg_2Cl_2

© Ю.Ф. Марков, К. Кнорр*

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

*Universität des Saarlandes,
Saarbrücken, Germany

E-mail: markov@light.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 9 июля 1998 г.)

В модельных кристаллах Hg_2Cl_2 в широком интервале температур и волновых векторов изучены критические флуктуации, индуцированные сегнетоэластическим фазовым переходом и соответствующие мягкой TA -моду в X -точке границы зоны Бриллюэна. В рентгеновском рассеянии обнаружены анизотропные диффузные максимумы в этих точках, связанные с флуктуациями параметра порядка и возникновением низкотемпературных орторомбических кластеров в высокотемпературной тетрагональной матрице. Получена оригинальная информация о температурном поведении восприимчивости и радиуса корреляции, форме и анизотропии кластеров, значения критических индексов.

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и имеют специфическую кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек линейных молекул Hal-Hg-Hg-Hal , слабо связанных друг с другом, образующих объемноцентрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в частности, к сильной упругой анизотропии. Например, кристаллы Hg_2Cl_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (TA) звука $V_{[110]}^{[110]} = 347 \text{ m/s}$, рекордно высокое двулучепреломление $\Delta n = +0.66$ и очень высокое акусто-оптическое взаимодействие ($M_2 = 640 \cdot 10^{-18} \text{ s}^3/\text{g}$ для TA волны) [2]. Эти кристаллы используются успешно в технике как основные элементы акустических линий задержки, акустооптических фильтров, поляризаторов и др.

При охлаждении, при $T_c = 186 \text{ K}$ (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144 \text{ K}$ (Hg_2Br_2) в этих кристаллах происходит несобственные сегнетоэластические фазовые переходы $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$. Эти переходы индуцированы конденсацией наиболее медленной TA -ветви (см. выше) в X -точке границы зоны Бриллюэна ($ЗБ$) тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ -перебросом в $ЗБ$, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3]. Кристаллы галогенидов одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами для исследования общих проблем структурных фазовых переходов.

В настоящей работе в широком температурном интервале (10–300 К), включающем $T_c = 186 \text{ K}$ (Hg_2Cl_2) выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования эффектов фазового перехода в различных высокосимметричных точках обратной решетки. Главное внимание было уделено изучению X -точек границы $ЗБ$.

Фундаментальные, брэгговские рефлексы в этих точках в тетрагональной фазе (D_{4h}^{17}) запрещены правилами отбора и должны возгорать в низкотемпературной орторомбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -переброса в $ЗБ$. Однако и в высокотемпературной фазе возможно наблюдать иногда малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе $ЗБ$ (в нашем случае в X -точках), связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, вызывающими зарождение низкотемпературных кластеров. Недавно исследования диффузного рассеяния были выполнены на модельных перовскитах SrTiO_3 , KMnF_3 , RbCaF_3 , испытывающих фазовые переходы типа смещения из кубической фазы в тетрагональную, индуцированные конденсацией мягкой моды в R -точке границы $ЗБ$. В рентгеноструктурных экспериментах наблюдались две разноразмерные шкалы, хорошо известная короткая и новая длинная, соответствующие широкому и очень узкому максимумам диффузного рассеяния соответственно [4].

В настоящей работе приведена оригинальная информация о температурном поведении диффузных (широких) рефлексов в X -точках $ЗБ$, о кластерах орторомбической фазы в тетрагональной матрице и о температурном поведении их формы и размеров, величины критических индексов. Попытки наблюдать узкую компоненту в диффузном рентгеновском рассеянии в кристаллах Hg_2Cl_2 не имели успеха.

1. Эксперимент

Рентгеноструктурные измерения были выполнены на двухкружном дифрактометре, использовалось K_α излучение медного анода. Низкотемпературные измерения выполнялись с использованием криостата замкнутого цикла "Cryogenics" с хорошей стабилизацией температуры ($\approx 0.1 \text{ K}$). Образцами в этих измерениях служили высококачественные монокристаллы хлорида одновалентной

ртути размером $3 \times 3 \times 3$ mm, выколотые по плоскостям спайности (110), $(1\bar{1}0)$ и вырезанные по (001), которые перед измерениями в течение небольшого времени травились в растворе "царской водки" в дистиллированной воде. Все измерения выполнялись на поверхностях $\{110\}$.

2. Экспериментальные результаты

Изучалось температурное поведение диффузного рассеяния в различных X -точках ЗБ со средними значениями индексов h, k и $l = 0$ обратной решетки (главным образом, точки $(3.5, 2.5, 0)$ и $(2.5, 1.5, 0)$). Следует отметить, что работа с высокими h и k индексами приводит к низкой интенсивности соответствующих диффузных рефлексов, а работа с малыми значениями h и k понижает разрешение и ведет к существенному возрастанию фонового рассеяния в рентгеновских спектрах и погрешностей экспериментальных результатов.

На рис. 1 приведено при $T = 200$ К типичное протяженное сканирование по направлению $\Gamma-X-\Gamma$ $(3.5 + \eta, 2.5 - \eta, 0)$ в обратной решетке (или в ЗБ) с брэгговскими и диффузным рефлексом в X -точке $(3.5, 2.5, 0)$. Направление этого сканирования совпадает с направлением распространения мягкой TA -волны в кристаллах Hg_2Cl_2 . В этом $\Gamma-X-\Gamma$ -сканировании удастся одновременно с диффузным максимумом наблюдать очень интенсивные фундаментальные (брэгговские) четные ($h + k + l = 2n$) рефлексы $(3, 3, 0)$ и $(4, 2, 0)$, разрешенные для объемно-центрированной тетрагональной решетки (D_{4h}^{17}) кристаллов Hg_2Cl_2 . Нечетные ($h + k + l = 2n + 1$) брэгговские рефлексы запрещены правилами отбора для этой структуры, однако в протяженном сканировании $ZE-X-EZ$ $(3.5 + \eta, 2.5 + \eta, 0)$ при T в окрестности T_c широкие малоинтенсивные максимумы $(3, 2, 0)$ и $(4, 3, 0)$ были обнаружены, проявление которых, возможно, индуцировано фазовым переходом, а также структурным несовершенством, в том числе и дефектами (в статье эти малоинтенсивные нечетные рефлексы не приведены на рисунках).

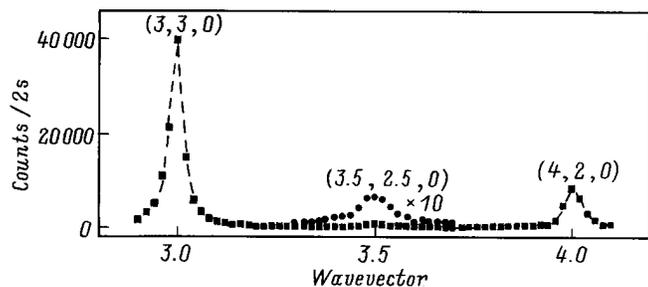


Рис. 1. Фундаментальные брэгговские рефлексы $(3, 3, 0)$, $(4, 2, 0)$ и диффузный максимум в X -точке $(3.5, 2.5, 0)$ ЗБ в протяженном $\Gamma-X-\Gamma$ -сканировании при $T = 200$ К.

На рис. 2 можно видеть вышеупомянутые диффузные рефлексы (максимумы) $(3.5, 2.5, 0)$ для двух взаимно перпендикулярных сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ при различных температурах $T \geq T_c$. Интегральная интенсивность и амплитуда этих рефлексов возрастает при охлаждении и приближении к T_c , а полуширина (ширина максимума на половине высоты) уменьшается. Контур этих рефлексов достаточно хорошо описывается лоренцианом (сплошные линии на рис. 2)

$$I(\mathbf{K}) = A\Delta^2 / \left\{ \Delta^2 + 4(\mathbf{K} - \mathbf{K}_x)^2 \right\}, \quad (1)$$

где A — интенсивность (амплитуда) рефлекса, \mathbf{K}, \mathbf{K}_x — волновые векторы, Δ — полуширина.

Из этой обработки можно с высокой точностью получить важные параметры (амплитуду, полуширину, интегральную интенсивность и др.) этих рефлексов. Большая полуширина этих диффузных рефлексов в случае $\Gamma-X-\Gamma$ -сканирования обусловлена главным образом взаимодействием с мягкой TA -ветвью (волной) в окрестности X -точки ЗБ, которая имеет малую дисперсию ($\lambda_1 = 8 \text{ meV}^2 \cdot \text{\AA}^2$) в этом направлении по сравнению с большой дисперсией ($\lambda_2 = 255 \text{ meV}^2 \cdot \text{\AA}^2$) этой TA -ветви в направлении $ZE-X-EZ$ [5].

Зависимости интегральных интенсивностей диффузных рефлексов от температуры в Hg_2Cl_2 приведены на рис. 3. При высоких температурах, вплоть до комнатной в X -точках ЗБ удается наблюдать широкие малоинтенсивные максимумы, из сравнения которых с ближайшими брэгговскими рефлексами (см., например, рис. 1) можно оценить количество орторомбической фазы в тетрагональной парафазной матрице, которое при комнатной температуре приблизительно составляет 0.1%. При охлаждении от комнатной температуры можно наблюдать медленное возрастание интенсивности диффузных рефлексов с резкой аномалией (подъемом) около T_c и последующим замедлением этого подъема при дальнейшем охлаждении ($T < T_c$). Необходимо отметить, что температурные зависимости интегральной интенсивности при $T = T_c$ не демонстрируют каких-либо скачков, что подтверждает непрерывность изучаемого фазового перехода. При $T \leq T_c$ диффузные рефлексы в X -точках ЗБ в связи с фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -переворотом в ЗБ становятся фундаментальными — брэгговскими рефлексами, разрешенными в рентгеновском рассеянии. Поведение интегральной интенсивности этих рефлексов при $T < T_c$ в случае фазовых переходов типа смещения непосредственно связано с температурным поведением параметра порядка. В нашем случае параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль $[110]$ центров тяжести ближайших молекул Hg_2Cl_2 в соседних плоскостях (110) [3]. Количественное изучение температурной зависимости параметра порядка — интересная, но независимая задача, требующая специальных и прецизионных измерений, которые в данной работе не были выполнены.

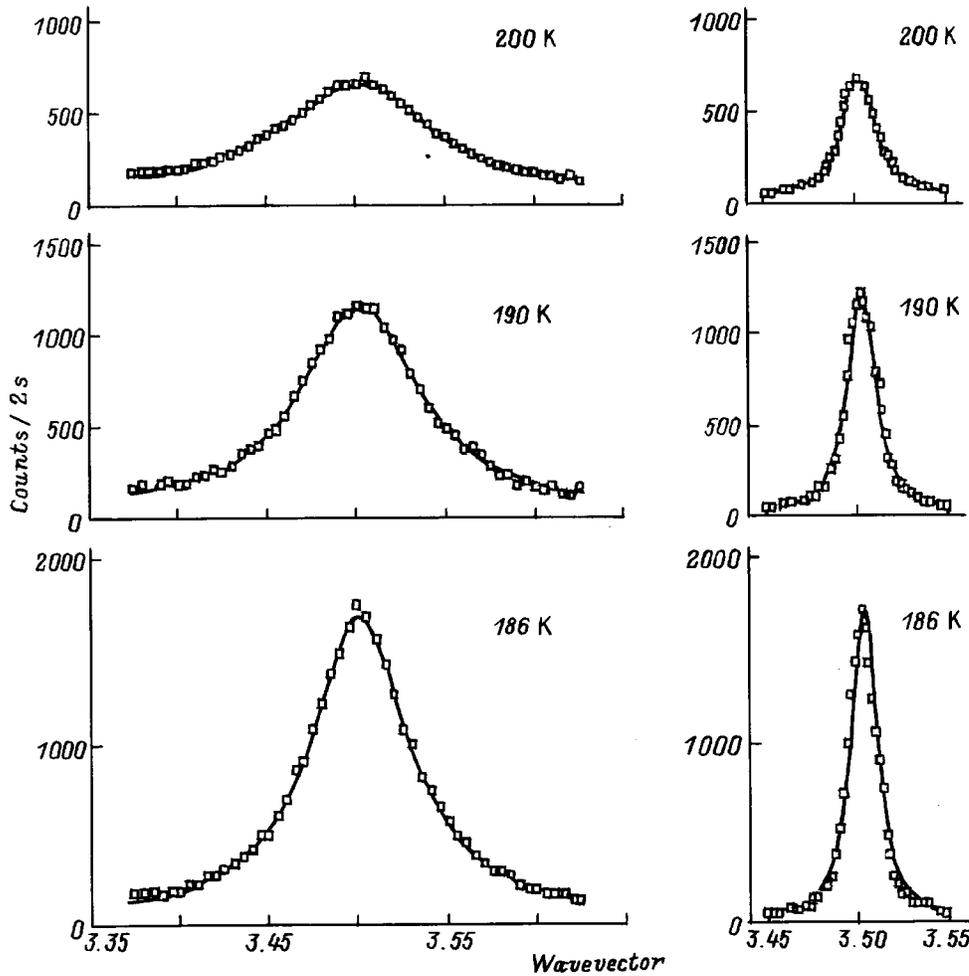


Рис. 2. Диффузные максимумы (3.5, 2.5, 0) при $\Gamma-X-\Gamma$ - (левая часть) и $ZE-X-EZ$ -сканированиях (правая часть) при различных температурах $T \geq T_c$. Точки — эксперимент, сплошные линии — лоренциан.

На рис. 4 приведена температурная зависимость полуширины диффузных рефлексов. Как видно из этого рисунка, полуширина этих рефлексов сильно зависит от температуры, уменьшаясь в несколько раз при охлаждении от комнатной температуры до $T = T_c$ (186 К). При температурах ниже T_c она остается приблизительно постоянной, что связано главным образом с трансформацией этих рефлексов при фазовом переходе в фундаментальные рефлексы, полуширина которых обычно слабо зависит от температуры и в меньшей степени от ограничения разрешения аппаратной функцией рентгеновского дифрактометра. Известно, что принципиальный параметр, характеризующий структурные фазовые переходы, — радиус корреляции — обратно пропорционален полуширине диффузного максимума

$$\xi = 2/\Delta, \quad (2)$$

где ξ — радиус корреляции, Δ — полуширина; появление множителя 2 в этой формуле связано с необходимостью использовать половину полуширины.

Значения радиуса корреляции — это практически размеры кластеров. Таким образом, мы можем полу-

чить температурную зависимость размеров кластеров и их величину из измеренной зависимости полуширины. Ясно, что радиусы корреляции в двух использованных

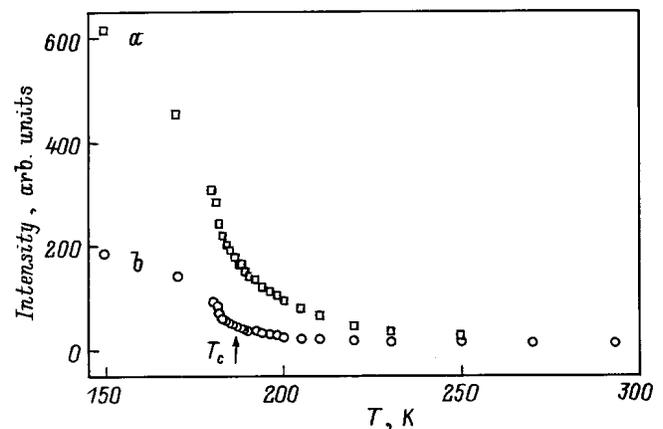


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей диффузного рассеяния в X -точке (3.5, 2.5, 0) границы ЗБ для $\Gamma-X-\Gamma$ - (a) и $ZE-X-EZ$ -сканирований (b).

в эксперименте направления отличаются в несколько раз. При комнатной температуре радиусы корреляции равны, соответственно 70 и 250 Å для $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -направлений. При охлаждении и приближении к T_c эти размеры увеличиваются монотонно в несколько раз и достигают нескольких тысяч ангстрем, становясь сравнимыми с длиной волны видимого света.

Зависимость инверсной величины радиуса корреляции от приведенной температуры t имеет следующий вид:

$$\Delta \sim t^\nu, \quad (3)$$

где $t = T - T_c/T_c$ — приведенная температура, ν — критический индекс. Для того чтобы определить критический индекс ν , вышеуказанная экспериментальная зависимость (рис. 4) за вычетом "фона" — полуширины этих рефлексов при $T \leq T_c$ — была построена в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5). Эксперименталь-

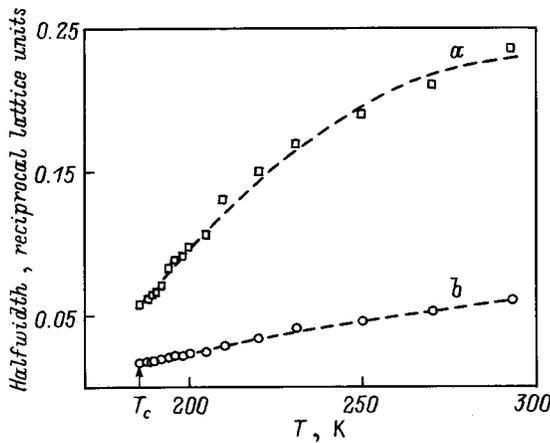


Рис. 4. Температурные зависимости полуширины диффузных рефлексов в X -точке (3.5, 2.5, 0) границы ЗБ при $\Gamma-X-\Gamma$ - (а) и $ZE-X-EZ$ -сканированиях (b). Точки — эксперимент, штриховые кривые проведены для удобства зрительного восприятия эксперимента.

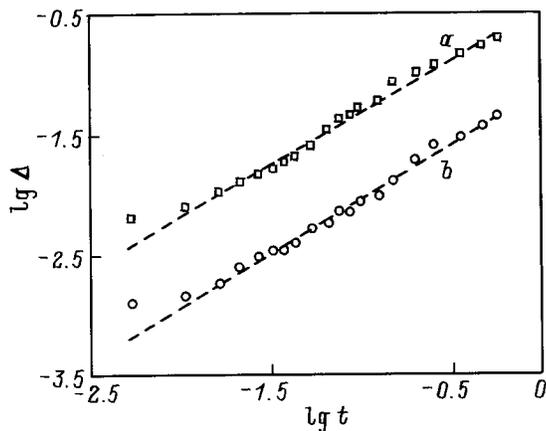


Рис. 5. Зависимость инверсного корреляционного радиуса Δ от приведенной температуры t в двойном логарифмическом масштабе. а — $\Gamma-X-\Gamma$ -сканирование, b — $ZE-X-EZ$ -сканирование, точки — эксперимент, штриховые линии — линейная аппроксимация.

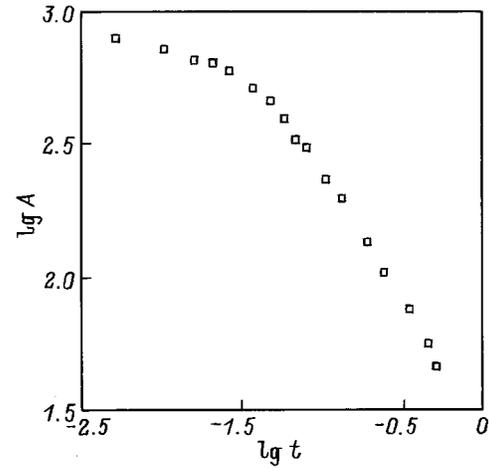


Рис. 6. Логарифмическая зависимость амплитуды диффузных максимумов A от приведенной температуры t .

ные точки этих зависимостей были аппроксимированы прямыми линиями, из наклона которых были определены средние значения критических индексов — 0.85 ± 0.1 и 0.90 ± 0.1 для $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -направлений соответственно. Различие этих величин находится в пределах погрешности эксперимента. Здесь следует заметить, что при приближении к T_c эти индексы несколько уменьшаются и непосредственно вблизи T_c достигают величины ~ 0.5 .

Важной характеристикой диффузного рентгеновского рассеяния является амплитуда дифракционных максимумов. В результате моделирования контура этих максимумов лоренцианом была получена температурная зависимость амплитуды (статической восприимчивости), похожая на зависимость интегральной интенсивности. Известно, что

$$A \sim t^{-\gamma}, \quad (4)$$

где A — амплитуда (интенсивность в максимуме рефлекса), t — приведенная температура, γ — критический индекс.

На рис. 6 в двойном логарифмическом масштабе построена эта зависимость, из которой было определено значение критического индекса γ . От комнатной температуры до $T \cong 195$ К критический индекс γ остается практически постоянным и равен 1.0 ± 0.1 (естественно, эти величины в двух использованных в работе ортогональных сканированиях равны друг другу). При дальнейшем охлаждении и приближении к $T_c = 186$ К критический индекс γ изменяет свою величину, непрерывно уменьшаясь. Этот вполне надежный экспериментальный вывод несколько удивителен и показывает, что в непосредственной окрестности T_c увеличение амплитуды диффузных максимумов замедляется.

Все вышеупомянутые результаты были связаны с рентгеновскими исследованиями широкой диффузной компоненты. Мы в наших экспериментах вблизи T_c пытались также обнаружить вторую более узкую компоненту в

Hg_2Cl_2 , которая недавно наблюдалась в кристаллах перовскитов (SrTiO_3 , RbCaF_3 , KMnF_3) [4] с использованием вращающегося анода или синхротронного излучения большой мощности, высококачественных монокристаллов и очень высокого разрешения. Однако нами был получен отрицательный результат, возможно связанный с худшими параметрами нашего эксперимента.

3. Обсуждение результатов

Исследования, выполненные на монокристаллах Hg_2Cl_2 , показали, что конденсация TA -мягкой моды имеет место в X -точке границы ЗБ, и фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости и X - Γ -перебросом в ЗБ. Монотонное возрастание интегральной интенсивности диффузных рефлексов и отсутствие каких-либо скачков при $T = T_c$ не противоречат модели непрерывного сегнетоэластического фазового перехода в окрестности трикритической точки [6]. Обнаруженное и изученное диффузное рассеяние при высоких температурах связано главным образом с появлением статических кластеров. Но при охлаждении и приближении к T_c динамические эффекты, связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, будут возрастать, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Последний эффект, несомненно, имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся. Большая анизотропия радиуса корреляции в двух ортогональных направлениях Γ - X - Γ и ZE - X - EZ кроме вышеуказанной причины (взаимодействие с TA -мягкой волной (ветвью) в X -точке ЗБ) может определяться также, но в меньшей степени, некоторой упругой анизотропией вблизи поверхности этих кристаллов (средняя глубина проникновения рентгеновских лучей около $5 \mu\text{m}$). Зарождение статических кластеров естественно связать с присутствием в изученных кристаллах различных дефектов ростового происхождения, например с дислокациями, остаточными полями упругих напряжений, точечными дефектами и т.д. Следует напомнить, что в этих кристаллах имеет место очень сильная зависимость (увеличение) температуры фазового перехода T_c от гидростатического и одноосного давлений (соответственно 43.8 и 103 K/kbar) [7], т.е. различные дефекты, создающие вокруг себя поля упругих напряжений, могут даже при комнатной температуре индуцировать зародыши низкотемпературной орторомбической фазы. Кроме того, необходимо отметить, что с точки зрения минимума упругой и поверхностной энергий более выгодно возникновение зародышей сегнетофазы в парафазной матрице в виде протяженных малого радиуса цилиндров или очень тонких пластин. Из результатов оптических экспериментов [8] и вычислений, проведенных на кристаллах Hg_2Cl_2 , следует образование зародышей только в виде пластин, параллельных $\{110\}$ -плоскостям, сечение этих зародышей может иметь два различных

размера, толщину и ширину вдоль $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$. Соответствующая анизотропия (различный радиус корреляции) и наблюдалась в наших рентгеновских экспериментах при сканировании вдоль Γ - X - Γ - и ZE - X - EZ -направлений (см. рис. 4).

Интересно сравнить значения критических индексов, полученные в настоящей работе, с аналогичными величинами вышеупомянутых перовскитов, испытывающих слабо первородные фазовые переходы с конденсацией мягкой моды в R -точке границы зоны Бриллюэна. Средние значения критического индекса ν , полученные из температурной зависимости инверсного радиуса корреляции в кристаллах Hg_2Cl_2 равны 0.85 и 0.90 для Γ - X - Γ - и ZE - X - EZ -сканирований соответственно. Эти значения несколько больше соответствующих параметров кристаллов перовскитов ($\nu = 0.62$ для KMnF_3 , 0.64 для RbCaF_3 , 0.83 для SrTiO_3) [4].

Критический индекс γ , описывающий достаточно хорошо температурную зависимость амплитуды (восприимчивости) диффузных рефлексов от комнатной температуры до ~ 195 K, приблизительно постоянен и равен 1.0. Для сравнения приведем здесь значения аналогичных параметров для KMnF_3 , RbCaF_3 , SrTiO_3 : $\gamma = 1.19$, 1.34, 1.40 соответственно. Замедление роста амплитуды рефлексов (рис. 6) и радиуса корреляции (рис. 4, 5) в Hg_2Cl_2 при температурах вблизи T_c ($T > T_c$) наблюдалось также ранее в кристаллах перовскитов, но не было объяснено [4]. По-видимому, этот эффект вблизи T_c индуцирован возникновением взаимодействия кластеров, так как при этих температурах количество сегнетоэластической фазы в парафазной матрице Hg_2Cl_2 составляет уже несколько процентов, т.е. реализуется случай смешанного гетерофазного кристалла. Возможно, что последний вывод имеет место только в области вблизи поверхности кристалла.

В заключение авторы благодарят А.А. Каплянско и А.П. Леванюка за полезные обсуждения.

Настоящая работа поддержана частично РФФИ-DFG (грант № 96-02-00138) и РФФИ (грант № 98-02-16144).

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Krystallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ČSFR (1989).
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [4] S.R. Andrews. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **19**, 3721 (1986). U.J. Nicholls, R.A. Cowley. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **20**, 3417 (1987); A. Gibaud, R.A. Cowley, P.W. Mitchell. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **20**, 3849 (1987).
- [5] J.P. Benoit, G. Hauret, J. Levebvre. J. de Phys. **43**, 641 (1982).
- [6] M.E. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).
- [7] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Н.Н. Степанов. ФТТ **27**, 1, 223 (1985).
- [8] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. ФТТ **24**, 3, 875 (1982).