

Диффузное рентгеновское рассеяние и нанокластеры в модельных сегнетоэластиках Hg_2Br_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-6600, Germany

E-mail: Yu.Markov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 24 ноября 2005 г.)

Впервые в монокристаллах Hg_2Br_2 в рентгеновском рассеянии обнаружены и изучены диффузные максимумы, связанные с возникновением кластеров ромбической фазы в парафазной тетрагональной матрице и индуцированные фазовым переходом. Зарождение и рост кластеров вызваны пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, соответствующими мягкой ТА-моды в X-точках границы зоны Бриллюэна. Получена информация о температурном поведении восприимчивости и радиуса корреляции, о форме и анизотропии кластеров, определены значения критических индексов.

Настоящие исследования частично поддержаны программами Президиума РАН (П-28), РФФИ № 05-08-33431 и ОФН РАН.

PACS: 77.84.-s, 61.10.Eq, 61.46.Bc

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и имеют кристаллическую структуру, состоящую из параллельных оптической оси (Z) цепочек линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом, образующих объемно-центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке и постоянными решетки $a = 4.64$ и $c = 11.10 \text{ \AA}$ [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в частности к сильной упругой анизотропии. Например, кристаллы Hg_2Br_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V = 282 \text{ m/s}$, рекордно высокие коэффициенты двулучепреломления $\Delta n = \pm 0.85$ и акустооптические константы ($M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ s}^3/\text{g}$) [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 происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированные конденсацией наиболее медленной ТА-ветви в X-точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаемые при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ „перевосходом“ в ЗБ и возникновением спонтанной деформации [3]. В изоморфных кристаллах Hg_2I_2 фазовый переход не происходит при охлаждении вплоть до очень низких температур ($\sim 1.5 \text{ K}$). Фазовый переход в этих виртуальных сегнетоэластиках удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9 \text{ kbar}$ при комнатной

температуре) [4]. Кристаллы галогенидов одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов.

В настоящей работе в широком интервале температур выполнены рентгеноструктурные исследования эффектов фазового перехода в различных высокосимметричных точках обратной решетки кристаллов Hg_2Br_2 . Основное внимание было уделено изучению X-точек границы ЗБ. Фундаментальные (брэгговские) рефлексы в этих точках в тетрагональной фазе (D_{4h}^{17}) запрещены правилами отбора и могут лишь „возгорать“ в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „перевосхода“ в ЗБ. Однако и в высокотемпературной парафазе можно наблюдать иногда малоинтенсивные диффузные рефлексы с границы ЗБ (в нашем случае из X-точек), связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, индуцированными фазовыми переходами и вызывающими зарождение низкотемпературных кластеров в парафазной матрице (см., например, эти эффекты в кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2I_2 в [5]). В настоящей работе приведена оригинальная информация о температурном поведении диффузных рентгеновских рефлексов в X-точках ЗБ, о кластерах ромбической фазы в тетрагональной парафазной матрице и о температурном поведении их формы и размеров, получены значения критических индексов.

2. Эксперимент

Рентгеноструктурные измерения были выполнены на двухкружном дифрактометре, использовалось K_α -излучение медного анода. Низкотемпературные измерения

выполнялись при помощи криостата замкнутого цикла „Cryogenics“ с хорошей стабилизацией температуры (~ 0.1 К). Образцами в этих измерениях служили высококачественные монокристаллы бромида одновалентной ртути размером $3 \times 3 \times 3$ мм, выколотые по плоскостям спайности (110), $(\bar{1}\bar{1}0)$ и вырезанные по (001), которые перед измерениями в течение нескольких минут травились в растворе „царской водки“ в дистиллированной воде. Все измерения выполнялись на поверхностях $\{110\}$.

3. Экспериментальные результаты

Было обнаружено и изучено малоинтенсивное диффузное рассеяние в различных X -точках границы ЗБ, в том числе в точках $(4.5, 3.5, 0)$ и $(3.5, 4.5, 0)$, $(3.5, 2.5, 0)$ и $(2.5, 3.5, 0)$, $(2.5, 1.5, 0)$ и $(1.5, 2.5, 0)$. Поскольку все основные результаты, полученные для этих X -точек, в пределах погрешности эксперимента близки, в настоящей работе приводятся лишь результаты измерений X -точек с максимальными индексами h, k и $l = 0$. Следует напомнить, что работа с рефлексами с высокими значениями h и k понижает фоновое рассеяние и увеличивает точность измерений, но приводит к меньшей интенсивности изучаемых рефлексов. На рис. 1 при $T = 155$ К можно видеть типичное протяженное сканирование по направлению $\Gamma-X-\Gamma$ ($4.5 + \eta, 3.5 - \eta, 0$) в обратной решетке с брэгговскими $(4, 4, 0)$, $(5, 3, 0)$ и диффузным рефлексом в X -точке $(4.5, 3.5, 0)$ ЗБ. Направление этого сканирования совпадает с направлением распространения мягкой ТА-волны в этих кристаллах. В этом ($\Gamma-X-\Gamma$) сканировании удастся одновременно со слабым и широким диффузным максимумом наблюдать интенсивные фундаментальные (брэгговские) четные ($h + k + l = 2n$) рефлексы $(4, 4, 0)$ и $(5, 3, 0)$, разрешенные для объемно-центрированной тетрагональной решетки (D_{4h}^{17}) кристаллов Hg_2Br_2 . Нечетные ($h + k + l = 2n + 1$) рефлексы запрещены правилами отбора для этой кристаллической структуры и в протяженных сканированиях типа $ZE-X-EZ$ (например, в сканированиях $(4.5 + \eta, 3.5 + \eta, 0)$, $(3.5 + \eta, 2.5 + \eta, 0)$, $(2.5 + \eta, 1.5 + \eta, 0)$) не были обнаружены.

На рис. 2 приведены упомянутые выше диффузные рефлексы (максимумы) в X -точке $(4.5, 3.5, 0)$ для двух взаимно перпендикулярных сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ при некоторых фиксированных температурах вблизи T_c ($T \geq T_c$). Интегральная интенсивность и амплитуда этих рефлексов возрастают при охлаждении и приближении к температуре фазового перехода $T_c = 144$ К, а полуширина (ширина максимума на половине высоты) уменьшается. Контур этих рефлексов удовлетворительно описывается Лоренцианом (сплошные линии на рис. 2)

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

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

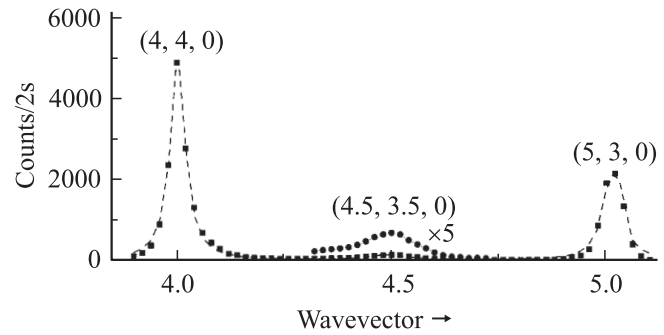


Рис. 1. Фундаментальные рефлексы $(4, 4, 0)$, $(5, 3, 0)$ и диффузный максимум в X -точке $(4.5, 3.5, 0)$ ЗБ в $\Gamma-X-\Gamma$ сканировании в кристаллах Hg_2Br_2 при $T = 155$ К.

удается получить важные характеристики (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 ТА-ветвью (самой медленной ТА-волной) в окрестности X -точки ЗБ, которая по аналогии с изоморфными кристаллами Hg_2Cl_2 должна иметь малую дисперсию в этом направлении по сравнению с большой дисперсией этой ТА-ветви в направлении $ZE-X-EZ$ (в кристаллах Hg_2Cl_2 эти величины равны 8 и $255 \text{ meV}^2 \cdot \text{\AA}^2$ соответственно) [6].

Зависимости интегральных интенсивностей диффузных рефлексов от температуры для двух упомянутых выше сканирований в кристаллах Hg_2Br_2 приведены на рис. 3, а. Как видно из рисунка, при охлаждении этих кристаллов от комнатной температуры можно наблюдать лишь плавное возрастание интенсивности диффузных рефлексов, что связано со значительной удаленностью от температуры фазового перехода. Однако вблизи T_c наблюдается anomalously резкое увеличение интенсивности, индуцированное фазовым переходом и соответствующим $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в ЗБ при $T \leq T_c$, когда диффузные рефлексы из X -точек ЗБ трансформируются в фундаментальные и становятся активными в рентгеновской дифракции. На рис. 3, б справа приведены температурные зависимости полуширины этих диффузных рефлексов. Как видно из рисунка, полуширина этих рефлексов сильно зависит от температуры, уменьшаясь при охлаждении. 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 рефлекса.

Значения радиуса корреляции — это практически размеры кластеров. Таким образом, можно получить температурную зависимость размеров кластеров и их величину из измеренной зависимости полуширины диффузных рефлексов. Очевидно, что радиусы корреляции в двух взаимно перпендикулярных направлениях, использованных в эксперименте, отличаются в несколько раз.

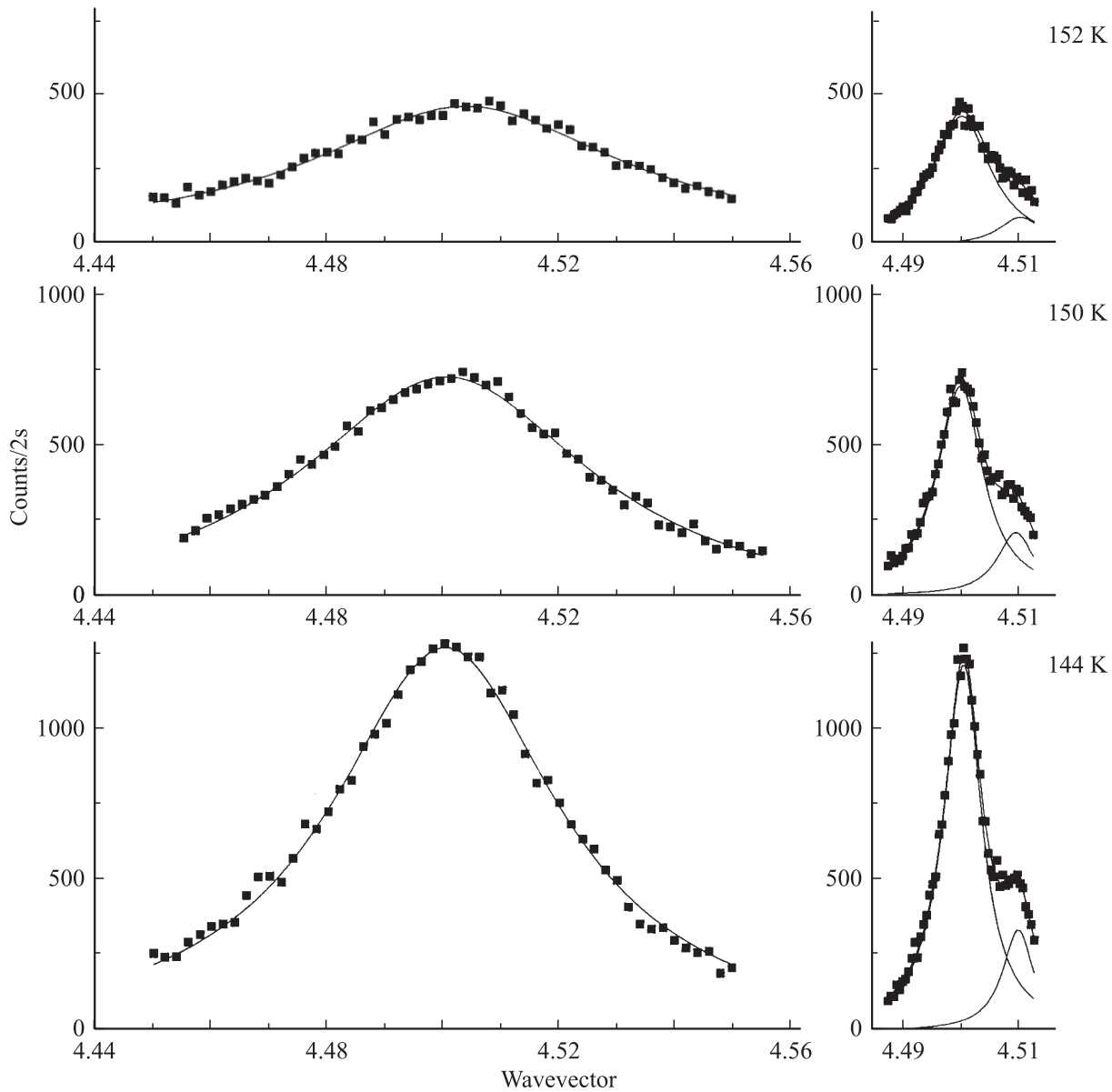


Рис. 2. Диффузные максимумы при сканировании Γ - X - Γ (слева) и ZE - X - EZ (справа) в кристаллах Hg_2Br_2 при различных температурах $T \geq T_c = 144$ К (точки — эксперимент, сплошные линии — Лоренцианы; второй малоинтенсивный максимум в сканировании ZE - X - EZ связан с дифракцией излучения $K\alpha_2$).

При температурах вблизи комнатной радиусы корреляции равны ~ 30 и ~ 200 Å для направлений Γ - X - Γ и ZE - X - EZ соответственно. При дальнейшем охлаждении образцов Hg_2Br_2 эти величины (практически размеры кластеров) монотонно возрастают и вблизи T_c достигают тысяч ангстрем, становясь сравнимыми с длиной волны видимого света и приводя к аномальному рассеянию света.

Важной характеристикой диффузного рентгеновского рассеяния является амплитуда дифракционных максимумов (статическая восприимчивость). В результате моделирования контура диффузных максимумов Лоренцианом (рис. 2) была получена температурная зависимость амплитуды, возрастающей при охлаждении и приближе-

нии к T_c ($T > T_c$), ведущая себя аналогично зависимости интегральной интенсивности.

Известно, что амплитуда диффузных максимумов зависит от температуры следующим образом:

$$A \sim \tau^{-\gamma}, \quad (3)$$

где $\tau = (T - T_c)/T_c$ — приведенная температура, γ — критический индекс.

На рис. 4, *b* в двойном логарифмическом масштабе построена эта зависимость, из линейной аппроксимации которой было определено значение критического индекса γ . В большей части изученной температурной области критический индекс γ остается постоянным и равен 1.2 ± 0.1 (естественно, значение γ в двух

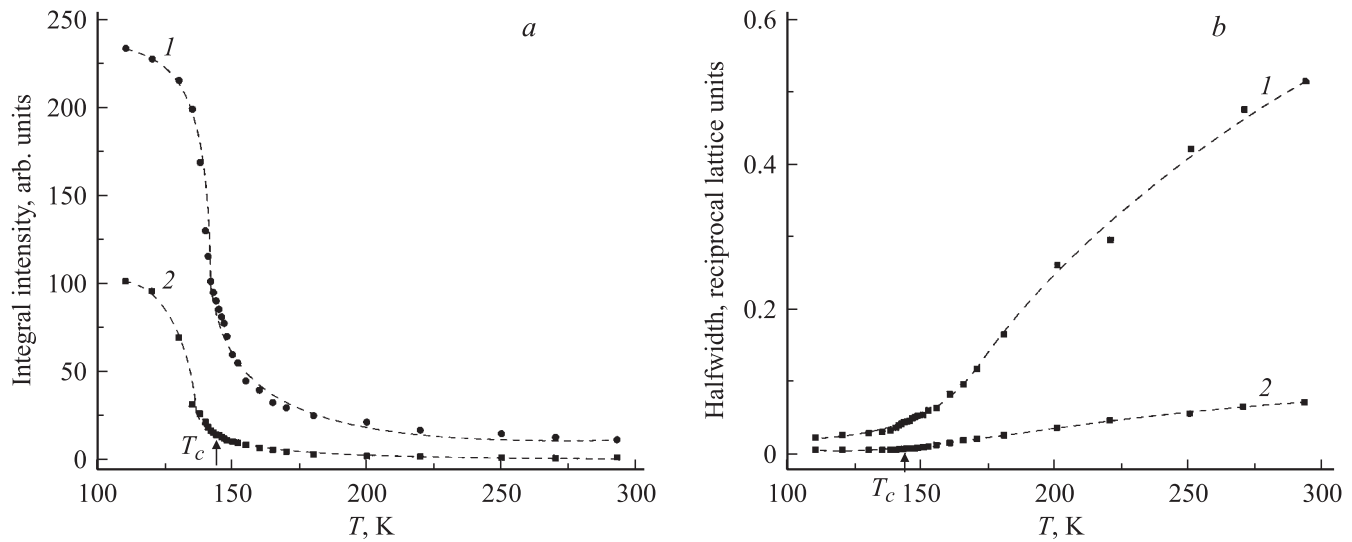


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей (а) и полуширины диффузных рефлексов (b) в X-точке (4.5, 3.5, 0) границы ЗБ для сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ (1) и $ZE-X-EZ$ (2) (точки — эксперимент, штриховые линии — визуализация эксперимента).

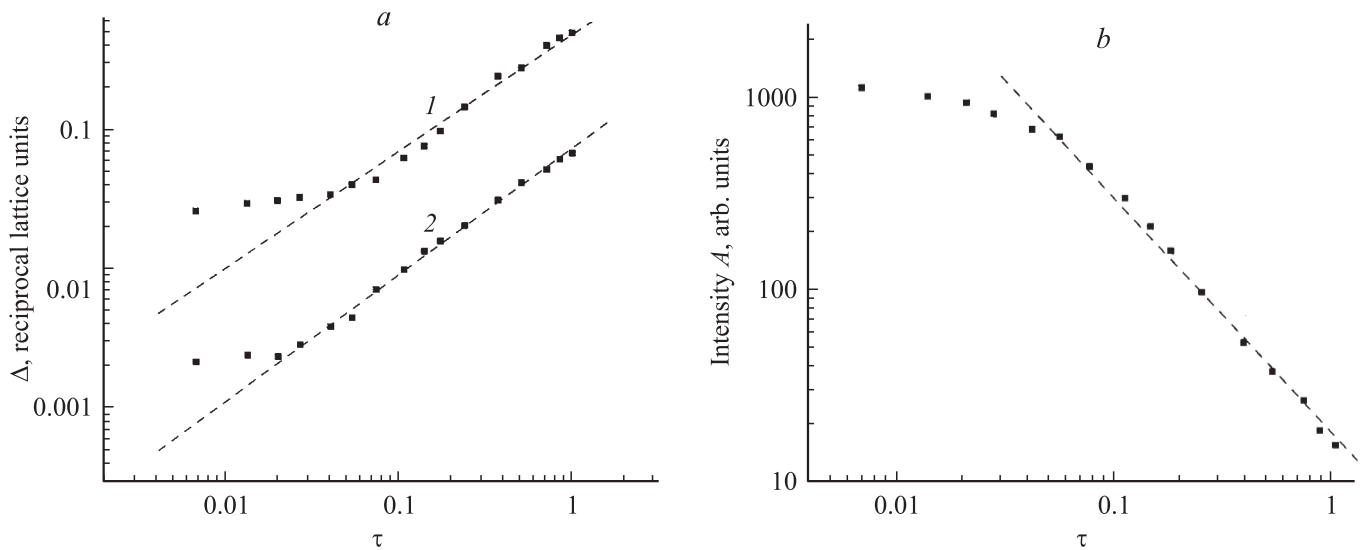


Рис. 4. Зависимость инверсного корреляционного радиуса Δ (а) и амплитуды диффузных максимумов A (b) от приведенной температуры τ в двойном логарифмическом масштабе (1 — сканирование $\Gamma-X-\Gamma$, 2 — сканирование $ZE-X-EZ$; точки — эксперимент, штриховые линии — линейная аппроксимация).

использованных в работе ортогональных сканированиях одинаково). Однако вблизи T_c в интервале нескольких градусов наблюдаются замедление роста амплитуды диффузных максимумов (рис. 4) и соответствующее уменьшение значений критического индекса.

Зависимость инверсной величины радиуса корреляции (полуширины диффузного максимума) от приведенной температуры τ имеет следующий вид:

$$\Delta \sim \tau^\nu, \tag{4}$$

где ν — критический индекс. Для того чтобы определить значения критических индексов для двух ортогональных направлений сканирования, экспериментальные

величины полуширин максимумов (рис. 3, b) за вычетом аппаратной функции были построены в двойном логарифмическом масштабе (рис. 4, a). В широкой области температур экспериментальные точки этих зависимостей были аппроксимированы прямыми линиями, из наклона которых были определены средние значения критических индексов: 0.88 ± 0.10 и 0.90 ± 0.10 для направлений $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ соответственно. Различие этих величин находится в пределах погрешности эксперимента. Здесь следует также заметить, что несколько точек вблизи T_c , как и в случае поведения восприимчивости (рис. 4, b), выпадают из линейной зависимости и демонстрируют меньшие значения критического индекса ν .

4. Обсуждение результатов

В случае сегнетоэластического фазового перехода значительно выше T_c ($T > T_c$) удалось обнаружить эффекты этого перехода — диффузное рентгеновское рассеяние в различных X -точках границы ЗБ, индуцированное пространственно-временными флуктуациями параметра порядка и связанное с зарождением ромбических кластеров сегнетоэластической фазы в парафазной тетрагональной матрице. Исследования этого диффузного рассеяния, выполненные на монокристаллах сегнетоэластика Hg_2Br_2 , показали, что имеют место флуктуации параметра порядка (параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль $[110]$ центров тяжести ближайших молекул Hg_2Br_2 в соседних плоскостях (110)) [3], соответствующие конденсации ТА-мягкой моды в X -точке границы ЗБ, и что фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в ЗБ. Монотонное возрастание интенсивности диффузных рефлексов при охлаждении, вызванное зарождением и последующим ростом кластеров низкотемпературной фазы, и отсутствие каких-либо скачков при $T = T_c$ не противоречат модели непрерывного сегнетоэластического фазового перехода в этих кристаллах в окрестности трикритической точки [7]. Обнаруженное и изученное диффузное рассеяние при достаточно высоких температурах ($T > T_c$) связано главным образом с зарождением статических кластеров, но при охлаждении и приближении к T_c динамические эффекты, связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, возрастают, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Последний эффект, по-видимому, и имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся. Даже при комнатной температуре в X -точках ЗБ удастся наблюдать широкие малоинтенсивные максимумы, из сравнения которых с ближайшими брэгговскими рефлексами (см., например, рис. 1) можно оценить количество ромбической сегнетоэластической фазы в тетрагональной парафазной матрице, которое при температурах вблизи комнатной составляет сотые доли процента, а в окрестности температуры фазового перехода ($T > T_c$) количество сегнетофазы в парафазной матрице Hg_2Br_2 составляет уже несколько процентов, но это уже случай двухфазного смешанного кристалла. Возможно, что последний вывод справедлив только для области вблизи поверхности кристалла. При комнатной температуры радиусы корреляции (практически размеры кластеров) имеют значения ~ 30 и $\sim 200 \text{ \AA}$ для двух ортогональных направлений $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ соответственно. Большая анизотропия радиуса корреляции кроме указанной выше причины (взаимодействие с ТА-мягкой волной (ветвью) в X -точках ЗБ) может определяться также, но в меньшей степени, некоторой упругой анизотропией вблизи поверхности этих кристаллов (средняя глубина проникновения рентгеновских лучей в кристаллы Hg_2Br_2 около $5 \mu\text{m}$). Однако из наших

экспериментов следует общий вывод о том, что в случае структурных фазовых переходов в области температур выше T_c в парафазной матрице могут присутствовать кластеры низкотемпературной фазы, представляющие собой анизотропные объемные дефекты, ухудшающие качество кристаллов и сужающие область их практического использования.

Зарождение статических кластеров естественно связать с присутствием в изученных кристаллах различных дефектов ростового происхождения, например дислокаций, остаточных полей упругих напряжений, точечных дефектов и т.д. Следует напомнить, что в этих кристаллах имеет место сильная зависимость (увеличение) температуры фазового перехода T_c от одноосного и гидростатического давлений (46.8 K/kbar) [8], т.е. различные дефекты, создающие вокруг себя поля упругих напряжений, могут в широкой температурной области ($T > T_c$) индуцировать зародыши низкотемпературной ромбической фазы. Кроме того, необходимо отметить, что с точки зрения минимума упругой и поверхностной энергий более выгодно возникновение зародышей сегнетоэластической фазы в парафазной матрице в виде протяженных цилиндров малого радиуса или очень тонких пластин. Из теоретических оценок, выполненных для кристаллов Hg_2Br_2 , следует ожидать образования зародышей только в виде вытянутых вдоль оптической оси (Z) тонких лент, огранка которых параллельна $\{110\}$ -плоскостям. Сечение этих зародышей должно 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 направлений $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ (рис. 2, 3).

Следует напомнить, что феноменологическая теория фазовых переходов дает следующие значения критических индексов: $\nu = 0.5$ и $\gamma = 1.0$. Однако в случае кристаллов Hg_2Br_2 средние значения критического индекса ν , полученные из температурной зависимости инверсного радиуса корреляции в кристаллах Hg_2Br_2 , равны 0.88 и 0.90 для сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ соответственно. А критический индекс γ в Hg_2Br_2 , описывающий достаточно хорошо температурную зависимость амплитуды диффузных рефлексов (восприимчивости), в широком температурном интервале постоянен и равен 1.2. Замедление роста восприимчивости (амплитуды диффузных максимумов) и корреляционного радиуса (рис. 4) и соответствующее уменьшение значений критических индексов вблизи T_c ($T > T_c$) связаны с резким возрастанием упругого взаимодействия нанокластеров (зародышей) в связи с увеличением их концентрации и размеров. В пользу этого вывода свидетельствуют результаты работы [9], где было рассмотрено взаимодействие флуктуаций параметра порядка друг с другом и упругими полями дефектов. Оказалось, что учет упругого взаимодействия может приводить даже к сильному изменению вблизи T_c дисперсии фоновых ветвей кристаллической матрицы в окрестности особых

точек ЗБ (в нашем случае X-точек) и в итоге к изменению температурного поведения восприимчивости, корреляционного радиуса и значений критических индексов ν и γ .

Полученные значения ν и γ заметно отличаются от теоретических, что, по-видимому, и должно быть в случае структурных фазовых переходов в реальных кристаллических системах. Например, такая ситуация имеет место для значений критических индексов в модельных перовскитах $KMnF_3$, $RbCaF_3$, $SrTiO_3$ и др. [10]. В кристаллах $SrTiO_3$, испытывающих несобственный сегнетоэластический фазовый переход при $T_c = 106$ К с конденсацией мягкой моды в R-точке границы ЗБ, критические индексы ν и γ равны 0.83 и 1.40 соответственно. Некоторые различия величин критических индексов в измеренных нами кристаллах Hg_2Br_2 и в модельных перовскитах, возможно, связаны с влиянием различной степени первородности рассмотренных фазовых переходов и дефектов.

В заключение авторы благодарят А.А. Каплянского за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] Y.Mark, J. Steinbach. Z. Krystallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium. on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ĀSFR (1989). P. 265.
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мирвицкий. ФТТ **27**, 8, 2500 (1985).
- [5] Yu. Markov, K. Knorr, E.M. Roginskii. Ferroelectrics **265**, 67 (2001).
- [6] J.P. Benoit, G. Hauret, J. Levebre. J. de Phys. **43**, 641 (1982).
- [7] M.E. Boiko, Yu. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).
- [8] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мирвицкий, Н.Н. Степанов. ФТТ **27**, 1, 223 (1985).
- [9] А.С. Юрков. ЖЭТФ **126**, 3, 704 (2004).
- [10] U.J. Nicholls, R.A. Cowley. J. Phys. C: Sol. State Phys. **20**, 3417 (1987).