

Температурное поведение параметра порядка и диффузного рассеяния в модельных сегнетоэластиках Hg_2Cl_2

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

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

* Saarlandes University, Saarbruecken, Germany

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

(Поступила в Редакцию 3 июня 2004 г.)

Изучены фундаментальные и диффузные рентгеновские рефлексы из X -точек границы зоны Бриллюэна парафазы кристаллов Hg_2Cl_2 , интегральная интенсивность которых связана с параметром порядка и его флуктуациями. Получена информация о температурном поведении параметра порядка и диффузного рассеяния, определены значения критических индексов. Сделан вывод о близости сегнетоэластического фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке.

Работа частично поддержана программой ОФН РАН.

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_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 линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств. Например, кристаллы Hg_2Cl_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[110]} = 347 \text{ m/s}$, рекордно высокое двулучепреломление $\Delta n = +0.66$ и очень высокое акусто-оптическое взаимодействие ($M_2 = 640 \times 10^{-18}$ ед. CGS для ТА волны) [2]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустических линий задержки, поляризаторов, акусто-оптических фильтров и др.

При охлаждении, при $T_c = 186 \text{ K}$ в кристаллах Hg_2Cl_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 $T_c = 186 \text{ K}$, выполнены прецизионные рентгеноструктурные исследования температурного поведения параметра порядка и определены значения критических индексов. Основное внимание уделено изу-

чению X -точек границы ЗБ. Проявление в дифрактограммах рефлексов из этих точек в высокотемпературной тетрагональной парафазе (D_{4h}^{17}) запрещено правилами отбора, они должны „возгорать“ лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „переброса“ в ЗБ, что трансформирует диффузные рефлексы в X -точках ЗБ парафазы ($T > T_c$) в фундаментальные Брэгговские в центре ЗБ (Γ -точка) сегнетоэластической фазы ($T < T_c$). Изучение зависимости интегральной интенсивности от температуры этих фундаментальных рефлексов ($T < T_c$) позволяет получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения критического индекса. Следует напомнить, что в кристаллах Hg_2Cl_2 параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль $[110]$ -направлений центров тяжести ближайших молекул Hg_2Cl_2 , находящихся в соседних плоскостях (110) [3].

Однако в рентгенограммах высокотемпературной фазы ($T > T_c$) можно наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе ЗБ (в нашем случае в X -точках), связанные с динамическими и статическими пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, индуцирующими зарождение кластеров низкотемпературной ромбической фазы в высокотемпературной тетрагональной матрице [4]. Количественное изучение температурной зависимости параметра порядка и определение значений критических индексов — интересная и принципиальная задача, требующая специальных и прецизионных измерений, которые в данной работе и были выполнены.

2. Эксперимент

Рентгеноструктурные измерения были выполнены на двухкружном дифрактометре. Использовалось K_α излучение медного анода. Низкотемпературные измерения выполнялись с использованием гелиевого криостата зам-

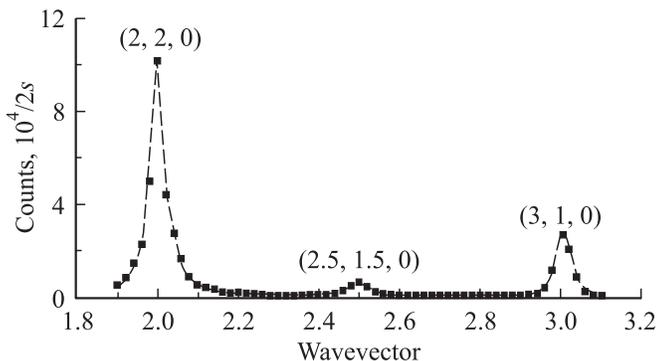


Рис. 1. Фундаментальные брэгговские рефлексы (2,2,0), (3,1,0) и диффузный максимум в X -точке (2,5,1,5,0) ЗБ в протяженном Γ - X - Γ -сканировании при $T = 190$ К.

кнутаго цикла „Cryogenics“ с хорошей стабилизацией температуры (≈ 0.1 К). Образцами являлись высококачественные монокристаллы хлорида ртути размером $3 \times 3 \times 3$ mm. Кристаллы раскальвались по плоскостям спайности $\{110\}$ и пилились по (001) плоскости, а затем в течение небольшого времени травились в смеси $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl}$. Все измерения выполнялись на поверхностях $\{110\}$.

3. Экспериментальные результаты

В широком интервале температур и волновых векторов изучалось поведение рентгеновского рассеяния (диффузного и брэгговского) в различных X -точках ЗБ (обратной решетки), имеющих полуцелые значения индексов h , k и $l = 0$ (главным образом, точки (3.5, 2.5, 0), (2.5, 3.5, 0), (2.5, 1.5, 0), (1.5, 2.5, 0)).¹ На рис. 1 при $T = 190$ К приведены результаты типичного протяженного сканирования по направлению Γ - X - Γ (2.5 + δ , 1.5 - δ , 0) в обратной решетке (или в ЗБ) кристаллов Hg_2Cl_2 с брэгговскими рефлексами (2,2,0), (3,1,0) и диффузным в X -точке (2.5,1,5,0). Направление этого сканирования совпадает с направлением распространения мягкой ТА-волны. Как видно из рисунка, в этом протяженном Γ - X - Γ -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 Hg_2Cl_2 . Нечетные ($h + k + l = 2n + 1$) брэгговские рефлексы запрещены правилами отбора для этой структуры, однако в протяженном, ортогональном предыдущему сканировании ZE - X - EZ при температурах, близких к T_c , были обнаружены широкие малоинтенсивные максимумы (2,1,0) и (3,2,0), проявление которых могло быть индуцировано

¹ Индексы обратной решетки и особые точки ЗБ — в обозначениях тетрагональной фазы.

фазовым переходом, а также структурным несовершенством (в настоящей работе эти малоинтенсивные нечетные рефлексы на рисунках не приводятся).

При изучении температурного поведения интегральной интенсивности возгорающих рефлексов (в нашем случае из X -точек ЗБ) с целью получения информа-

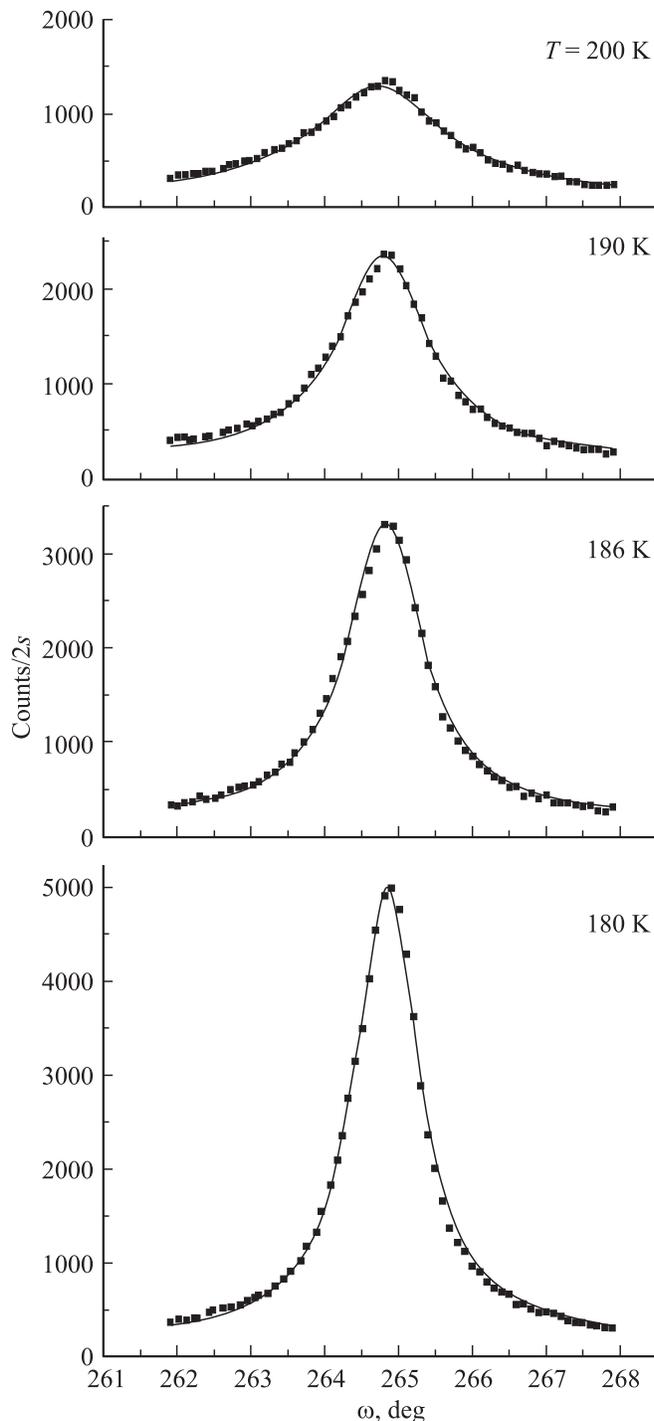


Рис. 2. Диффузные ($T > T_c = 186$ К) и фундаментальные ($T \leq T_c$) рефлексы (3,5,2,5,0) при различных температурах и ω -сканировании (точки — эксперимент, сплошные линии — лоренцианы).

ции о температурном поведении параметра порядка необходимо использовать большие щели дифрактометра и ω -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 Γ - X - Γ -сканирования. На рис. 2 приведены типичные диффузные ($T > T_c$) и фундаментальные ($T \leq T_c$) рефлексы (3.5,2.5,0) при различных температурах. При охлаждении интегральная интенсивность и амплитуда этих рефлексов возрастают, а полуширина уменьшается. Контур этих максимумов достаточно хорошо описывается лоренцианом (линии на рис. 2)

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

где A — интенсивность (амплитуда) рефлекса, Δ — полуширина (ширина максимума на половине высоты); ω , ω_x — значения углов.

Из этих данных с высокой точностью можно получить основные параметры (интегральную интенсивность, амплитуду, полуширину и др.) указанных рефлексов. Большая полуширина этих диффузных рефлексов в X -точках при этих сканированиях обусловлена главным образом взаимодействием с мягкой TA -ветвью (волной), которая в окрестности X -точки ЗБ имеет малую дисперсию ($\lambda_1 = 8 \text{ meV}^2 \times \text{\AA}^2$) в направлении Γ - X - Γ (близком к ω -сканированию) по сравнению с большой дисперсией ($\lambda_2 = 255 \text{ meV}^2 \times \text{\AA}^2$) этой TA -ветви в ортогональном направлении ZE - X - EZ [5].

В результате моделирования контуров этих максимумов, зарегистрированных при различных температурах вплоть до гелиевых, была получена зависимость интенсивности от температуры. На рис. 3, *a* приведены температурные зависимости интегральной интенсивности рефлексов из X -точек ((3.5,2.5,0) и (2.5,3.5,0)) 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 $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в ЗБ трансформируются в фундаментальные — брэгговские рефлексы, разрешенные в рентгеновском рассеянии, интегральная интенсивность которых уже характеризует поведение параметра порядка. Из рисунка видно, что интенсивность в точке перехода ($T = T_c$) не испытывает скачка. Следовательно, этот фазовый переход не является первородным, а является непрерывным и близок, в первом приближении, к фазовым переходам II-го рода.

Известно, что значения параметра порядка пропорциональны корню квадратному из интегральной интенсивности возгорающих рефлексов. На рис. 3, *b* приведены соответствующие типичные зависимости параметра порядка η от температуры для двух X -точек ЗБ. Эти зависимости представляют собой плавные кривые, стремящиеся при глубоком охлаждении к насыщению, т.е. параметр порядка при охлаждении плавно возрастает

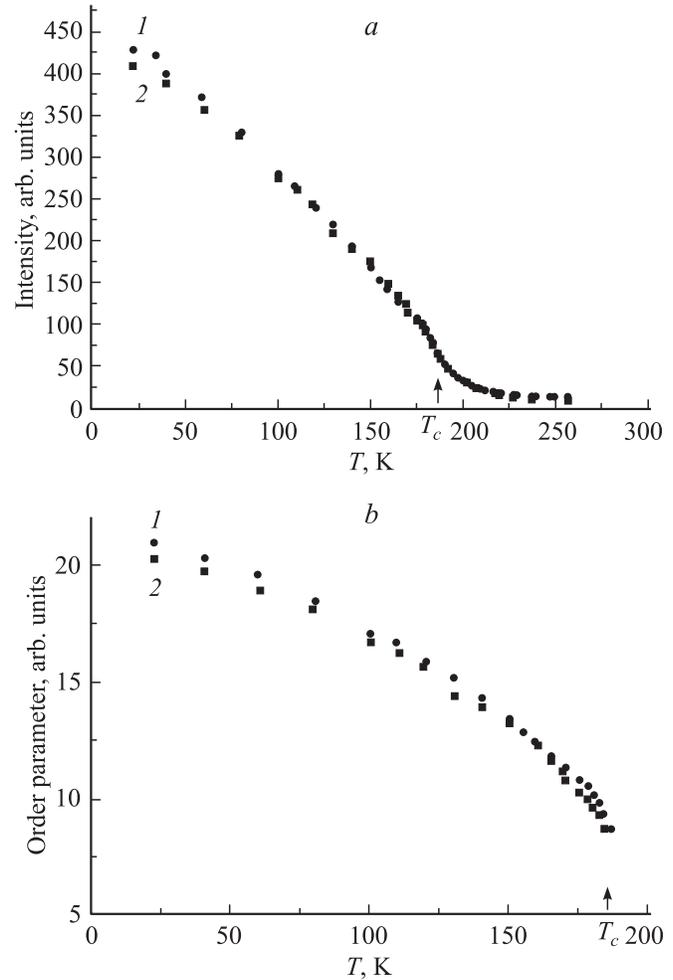


Рис. 3. *a* — температурные зависимости интегральных интенсивностей диффузных ($T > T_c$) и фундаментальных ($T < T_c$) рефлексов из X -точек границы ЗБ; *b* — температурное поведение параметра порядка; 1 — рефлекс (2.5,3.5,0), 2 — рефлекс (3.5,2.5,0).

и стремится к конечной фиксированной величине. Однако для точного определения значений критического индекса β эти зависимости ($\eta \sim \tau^\beta$), но уже от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ были построены в двойном логарифмическом масштабе (рис. 4); получены линейные зависимости, из наклона которых определены значения критических индексов β , равные 0.28 ± 0.02 и 0.29 ± 0.02 для X -точек (3.5,2.5,0) и (2.5,3.5,0) соответственно. Здесь необходимо пояснить, что отклонение нескольких 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.

Известно, что интенсивности диффузного рассеяния как в парафазе, так и в сегнетоэластической фазе пропорциональны флуктуациям параметра порядка. В парафазе ($T > T_c$) наблюдаются лишь диффузные рефлексы,

возникновение которых индуцировано этими флуктуациями. Однако при $T \leq T_c$, т.е. при фазовом переходе и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросе“ в ЗБ, рефлексы из X -точки ЗБ трансформируются в фундаментальные (брэгговские) в центре ЗБ (Γ -точка), активные в рентгеновской дифракции. Но и при $T \leq T_c$ существует температурная область флуктуаций параметра порядка, проявляющаяся в виде диффузного рассеяния. В случае фазовых переходов I-го рода все достаточно просто. При охлаждении в точке перехода ($T = T_c$) на широком диффузном максимуме скачком появляется узкий фундаментальный

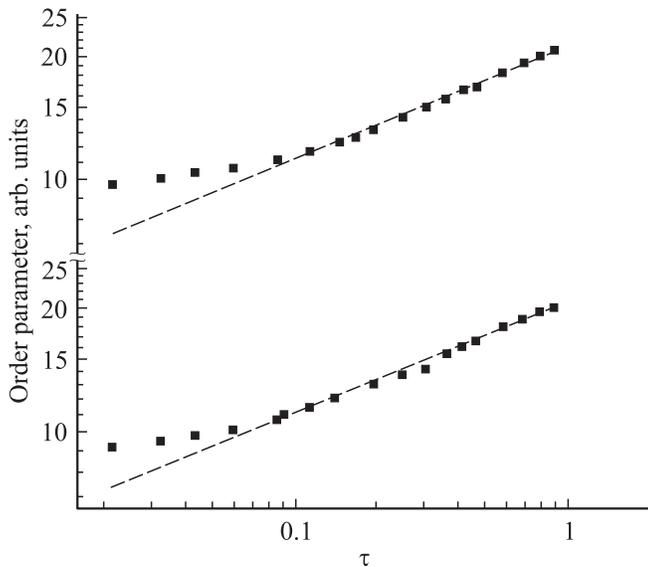


Рис. 4. Зависимость параметра порядка от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе; верхняя кривая соответствует X -точке (2.5,3.5,0), нижняя — точке (3.5,2.5,0); точки — эксперимент, штриховая кривая — линейная аппроксимация.

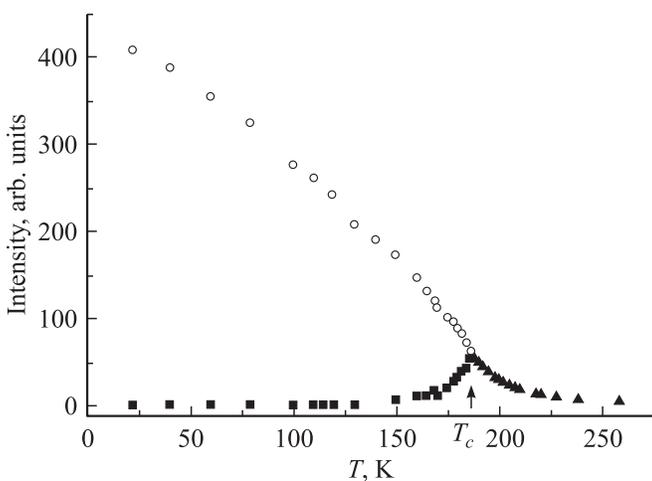


Рис. 5. Температурная зависимость интегральной интенсивности диффузного рассеяния в X -точке (3.5,2.5,0) как в парафазе при $T > T_c$ (треугольники), так и в сегнетоэластической фазе при $T < T_c$ (квадраты); светлые кружки соответствуют поведению интегральной интенсивности этого рефлекса при $T < T_c$.

(брэгговский) рефлекс, интенсивность которого при дальнейшем охлаждении растет, а интенсивность диффузного рефлекса падает. При моделировании контуров этих рефлексов удается достаточно легко разделить эти рефлексы и получить температурное поведение их основных параметров. В случае непрерывных фазовых переходов (II-го рода, например) обычно при $T \leq T_c$ не удается строго получить вклад диффузного рассеяния в общую интенсивность возгорающего рефлекса, однако можно достаточно строго оценить вклад диффузного рассеяния и его температурную зависимость ($T \leq T_c$) из анализа зависимостей параметра порядка от температуры (интегральной интенсивности от температуры), построенных в двойном логарифмическом масштабе. Этот вклад связан непосредственно с величиной отклонения этих 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 резкое сужение области диффузного рассеяния в низкотемпературной фазе по сравнению с высокотемпературной. А если учесть непосредственную связь флуктуаций параметра порядка с интенсивностью диффузного рассеяния, можно сделать вывод, что температурная область флуктуаций параметра порядка при $T < T_c$ значительно меньше (более чем в 2 раза), чем при $T > T_c$, 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 η [6]

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

где Φ_0 — термодинамический потенциал парафазы; B , D , K — постоянные коэффициенты; ε — деформация кристаллической решетки; C — модуль упругости. Для коэффициента при η^2 принимается простейшая линейная зависимость от температуры $A = \lambda(T - T_c)$. С учетом перенормировки и минимизации по ε 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 запишется как

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

Для фазовых переходов II-го 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 кристалле близок к трикритической точке [6]. В этом случае параметр порядка будет иметь температурную зависимость с другим критическим индексом β

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

Итак, теоретические значения критических индексов β в случае фазовых переходов II-го рода и переходов вблизи трикритической точки равны 0.5 и 0.25 соответственно. При анализе полученных экспериментальных результатов видно, что значения критических индексов, равные 0.28 и 0.29, противоречат описанию фазовых переходов II-го рода, далеких от трикритической точки. Экспериментальные значения β близки к значению 0.25, они убедительно и прямо свидетельствуют в пользу модели фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 как перехода вблизи трикритической точки. Можно лишь предположить, что фазовый переход в этих кристаллах происходит не непосредственно в трикритической точке, а лишь в ближайшей ее окрестности. Однако из наших экспериментов нельзя однозначно заключить, в какую сторону от трикритической точки смещен фазовый переход — в сторону слабых фазовых переходов I-го рода или в область переходов II-го рода. Здесь следует напомнить, что ранее нами при комплексном и прецизионном изучении температурного поведения мягких мод, теплоемкости, спонтанных деформаций и др. в этих кристаллах были вычислены параметры термодинамического потенциала, определены соответствующие критические индексы, из величины которых следовала близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке [7]. Предложенная модель фазового перехода позволила объяснить и согласовать все известные экспериментальные результаты, полученные при исследовании кристаллов Hg_2Cl_2 .

Наши исследования, выполненные на монокристаллах Hg_2Cl_2 , показали также, что конденсация TA-мягкой моды происходит в X-точках границы ЗБ и фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „переворотом“ 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 [7]. Обнаруженное диффузное рассеяние, индуцированное пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, при высоких температурах ($T \gg T_c$) связано главным образом с зарождением статических кластеров. При охлаждении и приближении к T_c динамические

эффекты возрастают, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Последний эффект, несомненно, и имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся. Учитывая непосредственную связь флуктуаций параметра порядка с интенсивностью диффузного рассеяния, очевидно сужение (более чем в 2 раза) температурной области флуктуаций параметра порядка в сегнетоэластической фазе ($T < T_c$) по сравнению с парафазой ($T > T_c$).

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

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Kristallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ČSFR (1989). 264 p.
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 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] Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). С. 67.
- [7] M.E. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. Ferroelectrics **130**, 263 (1992).