

УДК 537.226.32

©1993

СПОНТАННАЯ ДЕФОРМАЦИЯ И ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В НЕСОБСТВЕННОМ СЕГНЕТОЭЛАСТИКЕ Hg_2Br_2

*М.Е.Бойко, Б.С.Задохин, К.Лукашевич,¹ Ю.Ф.Марков,
А.Петрашко,¹ Ю.Степиен-Дамм¹*

Проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования спонтанной деформации в чистом несобственном сегнетоэластике Hg_2Br_2 в интервале температур 100–270 К. На основе этих исследований определены критические индексы для температурной зависимости спонтанной деформации и показано, что структурный фазовый переход в Hg_2Br_2 является фазовым переходом, близким к трикритической точке. Показана определяющая роль сдвиговой спонтанной деформации, а также найдены численные оценки параметров термодинамического потенциала.

Кристаллы Hg_2Br_2 относятся к группе чистых несобственных сегнетоэластиков Hg_2X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), которые являются удобными модельными объектами для изучения общих проблем структурных фазовых переходов (ФП) в кристаллах [1]. При $T = 295$ К кристаллическая решетка Hg_2Br_2 состоит из параллельных линейных цепочек молекул $\text{Br} - \text{Hg} - \text{Hg} - \text{Br}$, слабо связанных между собой, которые образуют объемно-центрированную тетрагональную решетку (пространственная группа D_{4h}^{17} [2]). Такое своеобразное строение кристаллической решетки приводит к чрезвычайно сильной анизотропии физических свойств Hg_2Br_2 , в частности к очень сильной упругой анизотропии [3]. При $T \leq T_c = 144$ К в кристаллах Hg_2Br_2 происходит структурный ФП с удвоением элементарной ячейки и возникновением ниже точки ФП спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [4].

На основе главным образом спектроскопических измерений была предложена модель ФП в Hg_2Br_2 , а именно ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, который индуцируется поперечной мягкой акустической ветвью в X -точке зоны Бриллюэна тетрагональной парафазы. Эта модель однозначно была подтверждена в низкотемпературных рентгеноструктурных измерениях [5], где была получена пространственная симметрия сегнетофазы $\text{Hg}_2\text{Br}_2 - D_{2h}^{17}$. Характерные аномалии физических свойств Hg_2Br_2 вблизи T_c наблюдались при исследованиях тепловых [6,7], упругих свойств [8]. В [4,6,8] модель ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ в Hg_2Br_2 была проанализирована в рамках феноменологической теории Ландау ФП 2-го рода. Следует отметить ярко

¹ Институт низкотемпературных и структурных исследований ПАН, г.Вроцлав, Республика Польша.

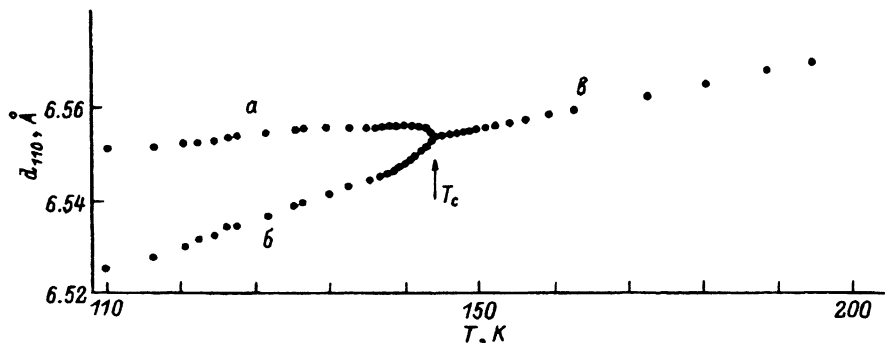


Рис. 1. Температурная зависимость параметра решетки Hg_2Br_2 d_{110} в базисной плоскости
 а, в — $2d_{110}$; б — $2d_{1\bar{1}0}$.

выраженные сегнетоэластические свойства кристаллов Hg_2Br_2 , которые проявляются в сильной зависимости температуры ФП от внешнего механического напряжения [9,10]. В связи с этим представляют большой интерес исследования спонтанной деформации в кристаллах Hg_2Br_2 , которая определяется непосредственно в рентгеноструктурных исследованиях. Предварительные низкотемпературные исследования параметров решетки Hg_2Br_2 проведены в [5].

В настоящей работе проведены количественные температурные рентгеноструктурные исследования спонтанной деформации в области температур 100–270 К, включающей в себя точку ФП в базисной плоскости, а также вдоль тетрагональной оси кристаллов Hg_2Br_2 , которые отсутствовали к настоящему времени. На основе этих исследований определен характер ФП в кристаллах Hg_2Br_2 , получены коэффициенты стрикции, характеризующие связь параметра порядка с деформацией, и показана определяющая роль сдвиговой спонтанной деформации при ФП Hg_2Br_2 .

1. Экспериментальные результаты

Точные измерения температурной зависимости параметров решетки кристаллов Hg_2Br_2 проводились на рентгеновском автоматическом дифрактометре ДРОН-УМ1, работающем по схеме двухкристального спектрометра, с низкотемпературной приставкой типа УРНТ-180. В качестве кристалла-монокроматора использовался срез монокристалла кремния (угловая расходимость выходного пучка $\leq 0.01^\circ$). Кристаллографические параметры исследуемых кристаллов определялись по основным брэгговским пикам с максимальными углами отражения $\theta > 70^\circ$ в режиме ω и θ - 2θ сканирования. Абсолютные значения параметров решетки были уточнены по рефлексам внешнего стандарта (кремния) [11].

Вблизи точки ФП параметры решетки измерялись на дифрактометре Бонда [12], который позволил существенно повысить точность измерений. Точность определения параметров решетки 0.001%, точность определения температуры ± 0.02 К.

В качестве образцов использовались монокристаллические пластинки размером $\approx 0.5 \times 2 \times 5$ мм, выпиленные по кристаллографическим осям

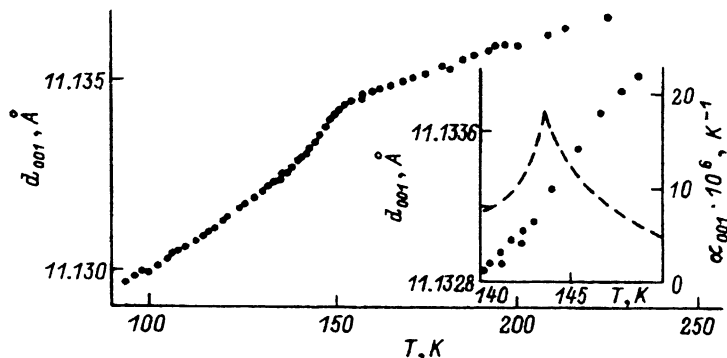


Рис. 2. Температурная зависимость параметра решетки Hg_2Vr_2 d_{001} вдоль тетрагональной оси.

Штриховая линия — температурная зависимость коэффициента линейного расширения α_{001} .

[110], $[1\bar{1}0]$ и $[001]$ с последующим протравливанием поверхности образцов, что также позволило повысить точность определения параметров решетки кристаллов Hg_2Vr_2 (угол мозаичности $\approx 0.2^\circ$).

Температурная зависимость параметров решетки Hg_2Vr_2 в базисной плоскости определялась по основному брэгговскому рефлексу (440). На рис. 1 приведена зависимость параметра $d_{110}(T)$. При понижении температуры происходит плавное уменьшение параметра d_{110} по линейному закону. В области температур 144–270 К величина коэффициента линейного расширения $\alpha_{110} = 45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ согласуется с дилатометрическими данными [6]. При дальнейшем понижении температуры наблюдается явно нелинейное ромбическое расщепление. Момент возникновения ромбического расщепления использовался в качестве ретчера при определении температуры ФП, которая оказалась равной $T_c = 144.0 \pm 0.2 \text{ K}$. Точность определения T_c ограничена точностью определения расщепления брэгговских рефлексов, которое в непосредственной близости от точки ФП становится очень малым и трудно разрешимым.

Измерения ромбического расщепления проводились в режиме нагрева и охлаждения. В пределах точности эксперимента гистерезиса не наблюдалось. Не наблюдалось также явного скачка параметров решетки Hg_2Vr_2 в точке ФП.

Температурная зависимость параметров решетки Hg_2Vr_2 вдоль тетрагональной оси определялась по основному брэгговскому рефлексу (0.0.14). На рис. 2 показана зависимость $d_{001}(T)$ для Hg_2Vr_2 . При понижении температуры происходит незначительное уменьшение параметра d_{001} . В области температур 155–270 К коэффициент линейного расширения $\alpha_{001} = 2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, который согласуется с результатами дилатометрических данных [6]. При дальнейшем уменьшении температуры наблюдается нелинейное изменение зависимости $d_{001}(T)$, связанное с ФП в Hg_2Vr_2 . В этом случае нахождение температуры ФП в отличие от определения T_c по ромбическому расщеплению в базисной плоскости вызывает определенные трудности. Поэтому в области максимального изменения параметра d_{001} (140–150 К) была построена зависимость коэффициента линейного расширения $\alpha_{001}(T)$ по экспериментальным значениям d_{001} . На рис. 2 зависимость $\alpha_{001}(T)$ показана штриховой линией, которая имеет

λ -аномалию с максимумом при $T_c = 144.0 \pm 0.5$ К, который был взят в качестве репера T_c . В пределах погрешности температуры ФП, определенные по максимуму коэффициента линейного расширения $\alpha_{001}(T)$ и возникновению ромбического расщепления в базисной плоскости, совпадают.

Аномальная температурная зависимость параметров элементарной ячейки кристаллов Hg_2Vr_2 непосредственно связана с возникновением при $T < T_c$ спонтанной сегнетоэластической деформацией ϵ^0 . Спонтанная деформация в Hg_2Vr_2 в базисной плоскости в сегнетофазе имеет следующие ненулевые компоненты [4] (в обозначениях тетрагональной фазы): $\epsilon_1^0 = (\epsilon_{xx}) = \epsilon_2^0 = (\epsilon_{yy})$, $\epsilon_6^0 = \epsilon_{xy}$, вдоль тетрагональной оси $\epsilon_3^0 = \epsilon_{zz}$, где x, y, z — тетрагональные оси кристалла. Величина ромбического расщепления характеризует сдвиговую спонтанную деформацию ϵ_6^0

$$\epsilon_6^0 = (d_{110} - d_{110}^-)/d_{110}^0. \quad (1)$$

Температурный ход параметров решетки характеризует изотропную деформацию в базисной плоскости

$$\epsilon_1 = (d_{110} + d_{110}^-)/(2d_{110}^0) - 1 \quad (2)$$

и вдоль тетрагональной оси

$$\epsilon_3 = d_{001}/(d_{001}^0) - 1, \quad (3)$$

где d_{110}^0, d_{001}^0 — соответствующие параметры решетки в парафазе при $T = 273$ К, относительно которых деформация считается равной нулю.

На рис. 3 приведены температурные зависимости деформаций $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_6^0$, полученные по формулам (1)–(3). Выше точки перехода сдвиговая спонтанная деформация $\epsilon_6^0 = 0$, а изотропные деформации ϵ_1, ϵ_3 изменяются по линейному закону. При $T < T_c$ наблюдается характерный для структурных ФП температурный ход $\epsilon_1, \epsilon_3, \epsilon_6^0$. Значение спонтанной деформации $\epsilon_1^0, \epsilon_3^0$ определялось как разность между экспериментальными значениями и фоновой деформацией, не связанной с ФП (штриховая линия на рис. 3). Соответствующие зависимости $\epsilon_1^0, \epsilon_3^0, \epsilon_6^0$ от температуры приведены на рис. 4.

Для определения точного вида температурной зависимости спонтанной деформации ϵ_i^0 ($i = 1, 2, 3, 6$) при $T < T_c$ использовалась следующая формула:

$$\epsilon_i^0 = A_i t^{2\beta}, \quad (4)$$

где A_i — постоянный множитель, $t = (T_c - T)/T_c$ — приведенная температура, 2β — степенной показатель (критический индекс).

На рис. 5 в двойном логарифмическом масштабе приведены экспериментальные значения $\epsilon_1^0, \epsilon_3^0, \epsilon_6^0$ в зависимости от приведенной температуры t . В области температур $1.6 \cdot 10^{-2} < t < 3.1 \cdot 10^{-1}$ ($\epsilon_1^0, \epsilon_6^0$), $3 \cdot 10^{-2} < t < 3.5 \cdot 10^{-1}$ (ϵ_3^0) экспериментальные точки хорошо описываются линейной зависимостью, из которой методом наименьших квадратов были определены численные значения критического индекса 2β (см. таблицу). Следует отметить, что наиболее точно находится критический

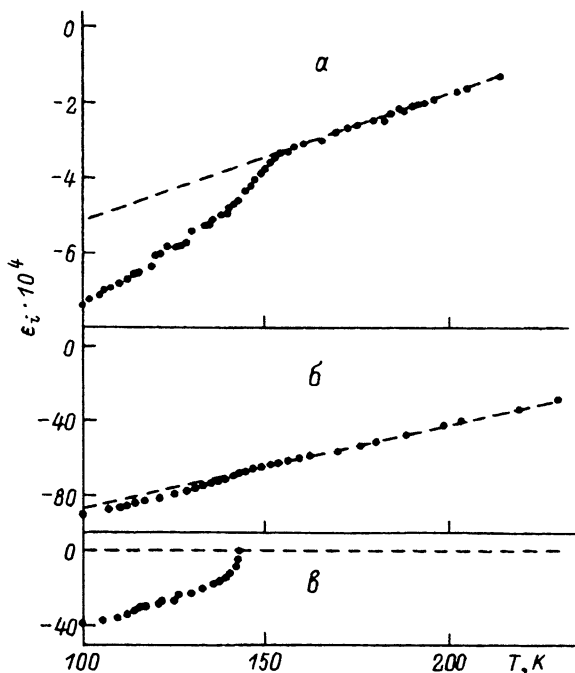


Рис. 3. Температурная зависимость изотропной деформации вдоль тетрагональной оси ϵ_3 (а), в базисной плоскости ϵ_1 (б) и спонтанной сдвиговой деформации ϵ_6^0 (е) в кристаллах Hg_2Br_2 .

Штриховая линия — фоновая деформация.

индекс для спонтанной сдвиговой деформации ϵ_6^0 , так как тепловое расширение кристалла, не связанное с ФП, на сдвиговые компоненты тензора деформаций не влияет.

Были также найдены коэффициенты A_i , которые оказались равными $A_1 = 7 \cdot 10^{-4}$, $A_3 = 4.0 \cdot 10^{-4}$, $A_6 = 65 \cdot 10^{-4}$. Из сравнения между собой этих коэффициентов видно, что сдвиговая спонтанная деформация является основной ($A_6 \gg A_1, A_3$) и играет определяющую роль при фазовом переходе $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$. Коэффициенты стрикции для Hg_2Br_2 по порядку величины оказались близкими к коэффициентам стрикции, полученным для изоморфного кристалла Hg_2Cl_2 [13].

2. Обсуждение экспериментальных результатов

Рассмотрим полученные результаты в рамках феноменологической теории Ландау. В [7] был получен термодинамический потенциал на одну молекулу Hg_2X_2 для ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, с учетом сегнетоэластического взаимодействия, который имеет вид

$$\Phi = (1/2)\tilde{\alpha}\rho^2 + (1/2)\rho^2 B s_{\sigma\sigma} \sigma_6 \sin 2\varphi + (1/4)\gamma_1 \rho^4 + (1/6)G\rho^\sigma (1/2)V \sum_{ij} S_{ij} \sigma_i \sigma_j, \quad (5)$$

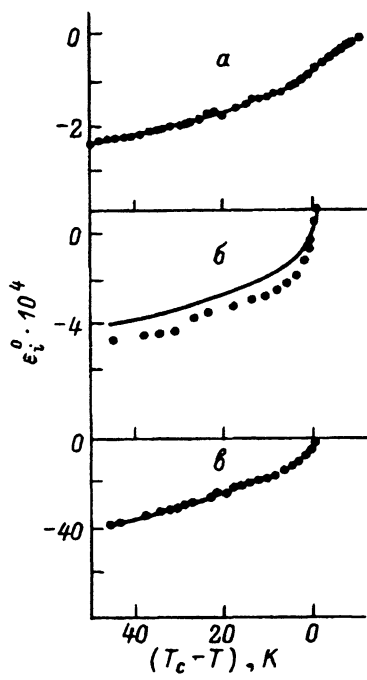


Рис. 4. Температурная зависимость изотропной спонтанной деформации вдоль тетрагональной оси ϵ_3^0 (а), в базисной плоскости ϵ_1^0 (б) и спонтанной сдвиговой деформации ϵ_6^0 (в) в кристаллах Hg_2Br_2 . Сплошная линия — теоретическая кривая.

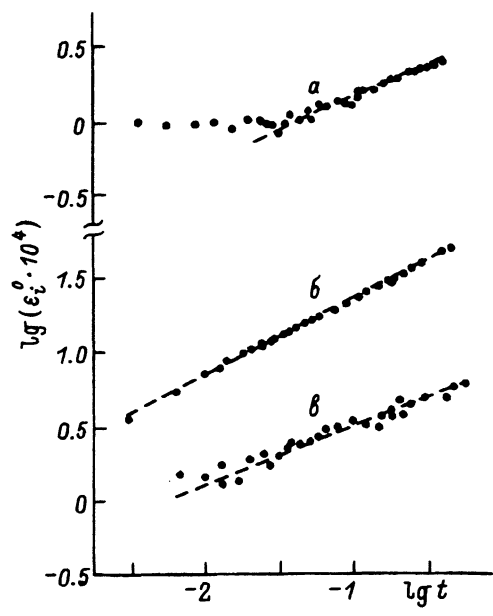


Рис. 5. Зависимость изотропной спонтанной деформации вдоль тетрагональной оси ϵ_6^0 (а) от приведенной температуры t в двойном логарифмическом масштабе для кристаллов Hg_2Br_2 .

Критические индексы для спонтанной деформации ϵ_i^0

	Эксперимент		Теория	
	Hg_2Br_2		2-й род	ТКТ
	1		2	3
$2\beta \left\{ \begin{array}{l} \epsilon_1^0 \\ \epsilon_3^0 \\ \epsilon_6^0 \end{array} \right.$	-0.4		} 1	0.5
	0.45 ± 0.08			
	0.47 ± 0.08			

где

$$\begin{aligned} \tilde{\alpha} &= \lambda(T - T_c) + P(\sigma_1 + \sigma_2) + Q\sigma_3, \\ \gamma_1 &= \beta_1 - [B^2 S_{\sigma\sigma} + (F - 2D)Q + 2(F + D)P] / (2\nu), \\ P &= F(S_{11} + S_{12} + S_{13}) + D(S_{11} + S_{13} - 2S_{13}), \\ Q &= F(2S_{13} + S_{33}) + 2D(S_{13} - S_{33}). \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь ρ , σ_i ($i = 1, 2, 3, 6$) — компоненты параметра порядка и тензора упругих напряжений соответственно; $v = a^2 c/2$ — объем элементарной ячейки; S_{ij} — упругие податливости тетрагональной фазы; λ , β_1 , B , D , F , G , — параметры «затравочного» потенциала, зависимостью которых от температуры и давления мы пренебрегаем.

Зависимость параметра порядка от температуры имеет вид

$$\rho^2 = \left\{ [\gamma_1^2 + 4\lambda G(T_c - T)]^{1/2} - \gamma_1 \right\} / (2G). \quad (7)$$

Компоненты тензора деформаций (в отсутствие внешних напряжений) определяются формулами

$$\varepsilon_1^0 = -(P/\lambda)(2G/\lambda^3)^{-1} \rho^2, \quad (8)$$

$$\varepsilon_3^0 = -(Q/\lambda)(2G/\lambda^3)^{-1} \rho^2, \quad (9)$$

$$\varepsilon_6^0 = -(B/\lambda)^2 S_{\sigma\sigma} \sin 2\varphi (2G/\lambda^3)^{-1} \rho^2. \quad (10)$$

Условие $\rho^2[T_c(\sigma)] = 0$ определяет зависимость температуры ФП при одноосном сжатии по [110]

$$\Delta T_c / \Delta P_{[110]} = [(B/\lambda) S_{\sigma\sigma} \sin 2\varphi + 2(P/\lambda)] / 2, \quad (11)$$

при гидростатическом сжатии:

$$\Delta T_c / \Delta P = (Q/\lambda) + 2(P/\lambda). \quad (12)$$

Из уравнений (8)–(12) видно, что набор пяти независимых параметров потенциала Ландау (γ_1/λ^2 , G/λ^3 , P/λ , Q/λ , $B S_{\sigma\sigma}/\lambda$) описывает поведение спонтанных деформаций в области ФП, а также сдвиг температуры перехода при одноосном сжатии и гидростатическом давлении.

Как видно из формулы (7), характер ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, и следовательно, температурные зависимости спонтанной деформации (8)–(10) имеют качественно различное поведение в зависимости от γ_1 .

а) $\gamma_1 \gg [4\lambda G(T_c - T)]^{1/2} > 0$. В этом случае ФП является переходом 2-го рода. Соответствующие критические индексы для спонтанной деформации (2β) приведены в стб. 2 таблицы.

б) $\gamma_1 \approx 0$. В этом случае ФП близок к трикритической точке. Соответствующие этому переходу критические индексы 2β приведены в стб. 3 таблицы.

в) $\gamma_1 < 0$. Это соответствует ФП 1-го рода. При этом $T_{кр} = T_c + (3/16)(\gamma_1^2/G)$, а параметр порядка ρ в точке перехода претерпевает скачок $\rho_0^2 = (3/4)(\gamma_1^2/G)$. Максимальная область температурного гистерезиса равна $\gamma_1^2/(4\lambda G)$. Приведенные выше экспериментальные данные по спонтанной деформации вблизи температуры ФП свидетельствуют, что если гистерезис и существует, то он может составлять величину менее 0.5 К. Кроме того, экспериментально не наблюдается скачков спонтанной деформации в точке ФП. Это говорит о том, что ФП в Hg_2Vr_2 не является ярко выраженным ФП 1-го рода.

Сравнивая экспериментальные значения критических индексов для спонтанной деформации $\varepsilon_i^0(2\beta)$ с теоретическими значениями для ФП

2-го рода и ФП, близкого к ТКТ (см. таблицу), можно сделать вывод о том, что ФП в Hg_2Vg_2 близок к ТКТ. Этот вывод согласуется с экспериментальными результатами по теплоемкости и спектроскопическими измерениями мягкой моды [7], где для этих величин были получены температурные зависимости, характерные для ФП, близкого к ТКТ.

Вся совокупность экспериментальных температурных зависимостей спонтанных деформаций ϵ_i^0 (4) может быть описана в основном двумя параметрами термодинамического потенциала (5), а именно: γ_1/λ^2 и G/λ^3 . При этом значения коэффициентов стрикции P/λ , Q/λ , $(BS_{\sigma\sigma})/\lambda$ определяются независимо от типа перехода по сдвигу T_c при всестороннем сжатии и отношений компонент тензора деформаций $\epsilon_i^0/\epsilon_j^0$ (8)–(10). Используя экспериментальные зависимости спонтанной деформации, аномальной части теплоемкости, полученной в [7], а также данные по $\Delta T_c/\Delta P$ [10], с помощью формул (8)–(12) мы получили следующие численные значения коэффициентов термодинамического потенциала: $\gamma_1/\lambda^2 \approx 1 \cdot 10^{18} \text{ К}^2/\text{эрг}$, $\beta_1/\lambda^2 = 19 \cdot 10^{18} \text{ К}^2/\text{эрг}$, $G/\lambda^3 = 1.7 \cdot 10^{36} \text{ К}^4/\text{эрг}^2$, $P/\lambda = 7.0 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{эрг}$, $Q/\lambda = 0.81 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{эрг}$, $BS_{\sigma\sigma}/\lambda = 19 \cdot 10^{-8} \text{ см}^3 \cdot \text{К}/\text{эрг}$. При этом параметры термодинамического потенциала варьировались таким образом, чтобы получить наилучшее согласование теории со всей совокупностью экспериментальных данных.

На рис. 4 сплошной линией показаны теоретические зависимости для спонтанных деформаций ниже T_c , соответствующие формулам (8)–(10) и полученным значениям коэффициентов потенциала. Наблюдается удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных данных. Некоторое систематическое отклонение экспериментальных точек от теоретической кривой для ϵ_1^0 связано, по всей видимости, с неточностью определения фоновой деформации $\epsilon_1^{\text{фон}}$, которая существенно влияет на определение спонтанной деформации ϵ_1^0 , так как фоновая деформация по порядку величины сравнима с экспериментально измеренной деформацией ϵ_1 (рис. 3).

Зная коэффициенты стрикции, можно определить сдвиг T_c при одноосном сжатии (9), который оказался равным $\Delta T_c/\Delta P_{[110]} = 114 \text{ К/кбар}$ (Hg_2Vg_2). Эта оценка согласуется с экспериментальными данными, полученными из сдвига частоты ММ от одноосного сжатия по направлению [110] [9].

В заключение отметим, что перенормированный коэффициент γ_1/λ^2 при четвертой степени параметра порядка в разложении термодинамического потенциала (5), хотя и достаточно мал, но больше нуля. Это свидетельствует о том, что ФП в Hg_2Vg_2 является фазовым переходом 2-го рода, близким к ТКТ.

Таким образом, прецизионные низкотемпературные исследования параметров решетки кристаллов Hg_2Vg_2 позволили определить тип ФП в Hg_2Vg_2 (как ФП 2-го рода, близкого к ТКТ), показать непосредственно определяющую роль сдвиговой спонтанной деформации, а также найти численные оценки параметров термодинамического потенциала.

Авторы благодарят А.А.Каплянского, А.С.Юркова за полезное обсуждение результатов данной работы.

Список литературы

- [1] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. № 8. С. 1641-1650.
- [2] Havighurst R.J. // J.Amer. Chem. Soc. 1926. V. 48. P. 2113-2115.
- [3] Proc. of the Second International Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov, Czechoslovakia, 1989. 221 p.
- [4] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. № 4. С. 1429-1444.
- [5] Бойко М.Е., Задохин Б.С., Марков Ю.Ф. // Кристаллография. 1981. Т. 26. № 2. С. 400-403.
- [6] Барта Ч., Задохин Б.С., Каплянский А.А., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф., Морозова О.В., Савченко Б.А. // Кристаллография. 1979. Т. 24. № 5. С. 1063-1065.
- [7] Boiko M.E., Markov Yu.F., Vikhnin V.S., Yurkov A.S., Zadokhin B.S. // Ferroelectrics. 1992. V. 130. P. 263-283.
- [8] Леманов В.В., Есяян С.Х., Шапель Ж.П. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 1. С. 262-270.
- [9] Karlyanskiĭ A.A., Kulakov V.V., Markov Yu.F. // Sol.St.Comunn. 1977. V. 21. N 11. P. 1023-1025.
- [10] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Степанов В.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 1. С. 223-225.
- [11] Реньян В.Р. Технология полупроводникового кремния. М., 1969. 335 с.
- [12] Lukaszewicz K., Kucharczyk D., Malinowski M., Pietraszko A. // Kristall und Technik. 1978. V. 13. N. 5. P. 561-567.
- [13] Бойко М.Е., Задохин Б.С., Лукашевич К., Марков Ю.Ф., Петрашко А., Степиен-Дамм Ю. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 3. С. 902-908.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
25 декабря 1992 г.