

Рентгенодифракционные исследования последовательности фазовых переходов в кристаллах Cs_2HgCl_4

© Б.Ш. Багаутдинов^{*,**}, I.D. Brown^{**}, Ю.И. Юзюк^{***}, В.П. Дмитриев^{***}

* Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноглазовка, Московская обл., Россия

** Brockhouse Institute of Materials Research, McMaster University,
Hamilton, Ontario, L8S 4M1, Canada

*** Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344014 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: bagautdi@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 апреля 2000 г.)

В окончательной редакции 29 июня 2000 г.)

Рентгенодифрактометрическим методом исследованы температурное поведение параметров решетки и дифракционные картины обратной решетки в кристаллах Cs_2HgCl_4 в интервале 4.2–300 К. Обнаружена последовательность фазовых переходов, связанных с развитием несоизмерных и соизмерных модуляций вдоль кристаллографических *a*- и *c*-осей ячейки исходной *Pnma*-структуры.

Тетрахлоромеркурат цезия Cs_2HgCl_4 относится к семейству кристаллов A_2BX_4 и при комнатной температуре имеет структуру $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ (*Pnma*, $Z = 4$, $c > a > b$) [1]. Большинство из известных к настоящему времени соединений с несоизмерными фазами (НСФ) относятся к семейству A_2BX_4 . Исследования физических свойств кристаллов Cs_2HgCl_4 показали при охлаждении серию фазовых переходов (ФП) [2–7]. По данным поведения ЯКР линий атомов ^{35}Cl и диэлектрической проницаемости авторы [3,6] предположили существование перехода в НСФ ниже 219 К. Диэлектрические измерения показали также полярные свойства в температурных областях 196.4–184.5 и 172.1–164.7. Сочетание несоизмерных и сегнетоэлектрических фаз обуславливает интерес к Cs_2HgCl_4 . Однако приведенные в литературе сведения о температурах ФП в Cs_2HgCl_4 и их последовательности противоречивы. Для выяснения структурных аспектов последовательности ФП в кристалле Cs_2HgCl_4 в данной работе было предпринято систематическое рентгенодифракционное исследование конфигурации обратной решетки и измерение межплоскостных расстояний в широкой температурной области 4.2–300 К.

1. Эксперимент

Кристаллы Cs_2HgCl_4 были выращены методом испарения из водного раствора при комнатной температуре [1]. Исследовались вырезанные из одного кристалла оптически прозрачные монокристалльные срезы (100), (010), (001) размером $1.8 \times 1.5 \times 0.3$ мм. Для измерений образцы помещались в гелиевый криостат, обеспечивающий поддержание температуры с точностью 0.05 К. Изучение температурного развития сателлитных рефлексов проводилось на четырехкратном высоко разрешающем дифрактометре Huber с вращающимся анодом (CuK_α -излучение) и графитовым монохроматором. Регистрация

интенсивности рентгеновских лучей, отраженных от поверхности образцов, проводилась при режимах сканирования $\theta/2\theta$, θ и по неискаженной сетке обратной решетки (*q*-сканирование). Сканирование вдоль выбранных направлений обратной решетки проводилось с шагом $\Delta q = 0.005$. Анализ погасаний дифракционных пиков и поиск сателлитных рефлексов проводились сканированием в узловых плоскостях (*hk0*), (*0kl*) и (*h0l*). Измерения параметров решетки проводились на двухкратном дифрактометре Siemens D500 (CuK_α -излучение), приспособленном для гониометрии монокристаллов. Межплоскостные расстояния вдоль кристаллографических осей исходной высокотемпературной фазы *Pnma* определялись по центрам тяжести брегговских отражений (12,0,0) (дифракционный угол $2\theta \sim 140^\circ$); (0,8,0), ($2\theta \sim 108^\circ$); (0,0,16), ($2\theta \sim 133^\circ$), записанных по схеме $\theta/2\theta$. Точность измерений была не хуже $2 \cdot 10^{-4}$ Å.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Модуляция вдоль *a*-оси. Конфигурация обратной решетки Cs_2HgCl_4 исходной фазы *Pnma* с погасаниями (*hk0*: $h = 2n+1$, *0kl*: $k+l = 2n+1$) остается неизменной при охлаждении до 221 К. Ниже $T_i = 221$ К на дифракционном эксперименте на отражающей плоскости (*hk0*) в направлении оси *a** появляются сателлитные рефлексы, что указывает на развитие структурных модуляций (рис. 1). Позиции сателлитных рефлексов первого порядка описываются вектором $\mathbf{q} = (4/5 - \delta)\mathbf{a}^*$ от разрешенных рефлексов (*hk0*: $h = 2n$) или же вектором $\mathbf{q} = (1/5 + \delta)\mathbf{a}^*$ от запрещенных рефлексов (*hk0*: $h = 2n + 1$), где *a** — вектор обратной решетки исходной фазы *Pnma*, а δ — параметр несоизмерности. Температурное поведение сателлита первого порядка (4/5 - δ , 6, 0) представлено на рис. 2. Изменения позиций и интенсивности сателлитных рефлексов при изменении температуры указывают на несоизмерный

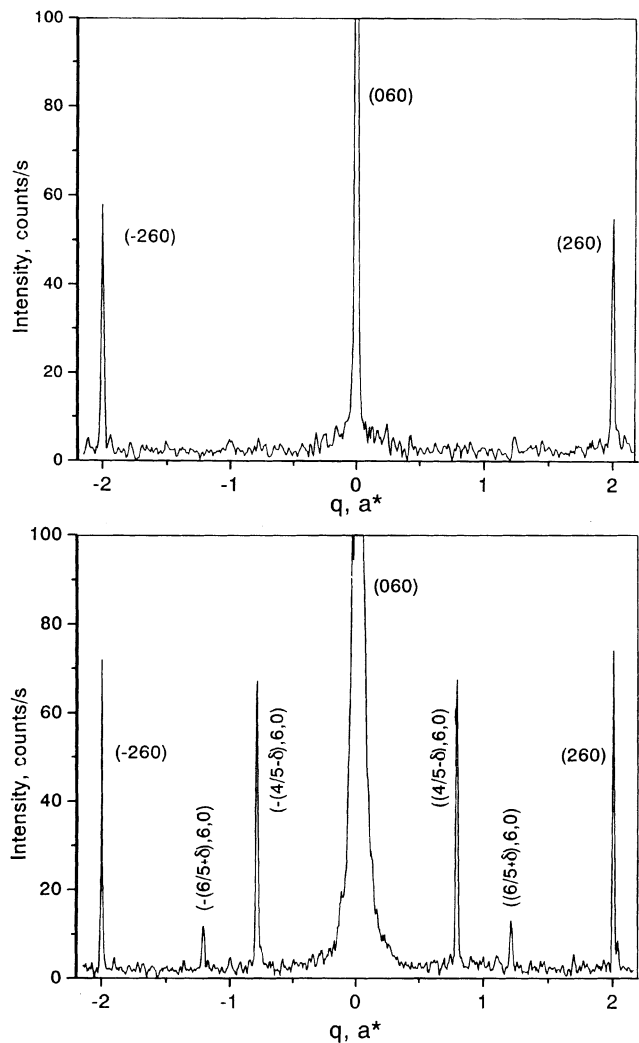


Рис. 1. Дифракционные картины узлового ряда ($h60$) в исходной фазе $Pnma$ ($T = 293$ К) (а) и температурной области НСФ ($T = 197$ К) (б). Дополнительные к брегговским (сателлитные) рефлексы в НСФ зафиксированы.

характер модуляций. Поведение волнового вектора модуляций $\mathbf{q} = (1/5 + \delta)\mathbf{a}^*$ как функции температуры представлено на рис. 3. Сателлиты возникают при $T_i = 221$ К с $\delta = 0.045$ и при охлаждении приближаются к рациональным позициям, соответствующим волновому вектору $\mathbf{q} = 1/5\mathbf{a}^*$ при 185 К, где $\delta = 0$. При этом интенсивность сателлитов резко уменьшается с исчезновением при дальнейшем охлаждении ниже 184 К. При нагреве обнаруживается гистерезисное поведение: соразмерные модуляции с $\mathbf{q} = 1/5\mathbf{a}^*$ охватывают область температур от 184 до 195 К, далее вектор модуляций стремится к значению $\mathbf{q}(T_i)$. Глобальный характер гистерезиса, охватывающий температурные интервалы несоизмерной и соразмерной фаз, возможно, связан с взаимодействием модуляций со структурными дефектами. Сателлитов высших гармоник не было обнаружено, что указывает на преимущественно синусоидальную

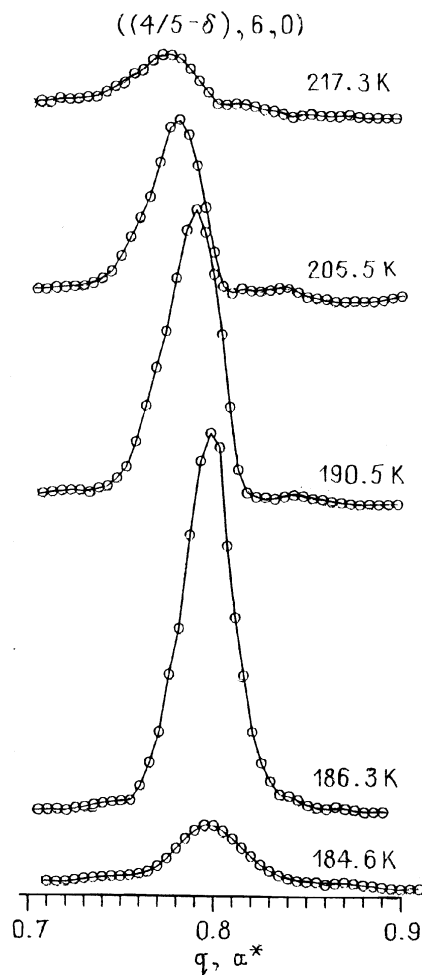


Рис. 2. Температурное поведение сателлитного рефлекса $(4/5 - \delta, 6, 0)$. Видны изменения позиций и интенсивности.

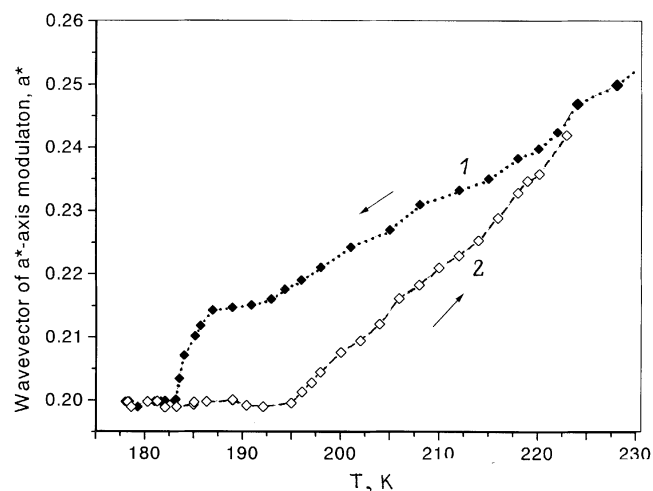


Рис. 3. Температурная зависимость волнового вектора модуляций вдоль оси \mathbf{a}^* . 1, 2 — в процессе охлаждения и нагрева образца соответственно.

форму волны модуляций. Во всей температурной области выше 184 К для брегговских рефлексов наблюдались условия, соответствующие скользящим плоскостям a ($hk0$: $h = 2n$) и n ($0kl$: $k + l = 2n$). Эти условия согласуются с пространственными группами исходной параэлектрической фазы $Pnma$, усредненной структуры $Pnma$ в НСФ и полярной фазы $Pn2_1a$. В области НСФ (195–221 К) сателлиты соответствуют условию $hk0m$: $k + m = 2n$, что указывает на характерную для A_2BX_4 соединений группу $Pnma$ ($\alpha, 0, 0$) $0ss$ в четырехмерном суперпространственном представлении [8]. Поскольку в области соразмерной фазы (184–195 К) диэлектрические измерения [5,6] показали полярные свойства, то соответствующая пространственная группа является нецентросимметричной, т.е. $Pn2_1a$.

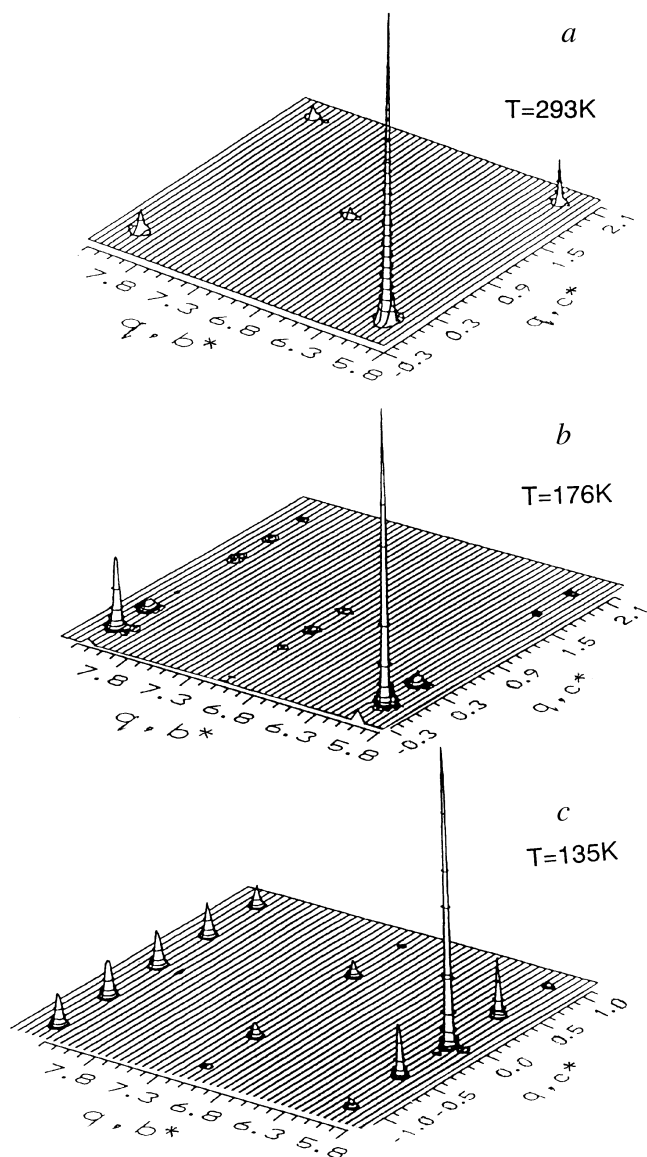


Рис. 4. Карта распределения рассеянной интенсивности участка плоскости $(0kl)$ при 293 (a), 177 (b) и 135 К (c). На (b) и (c) зафиксированы сателлитные рефлексы вдоль оси c^* .

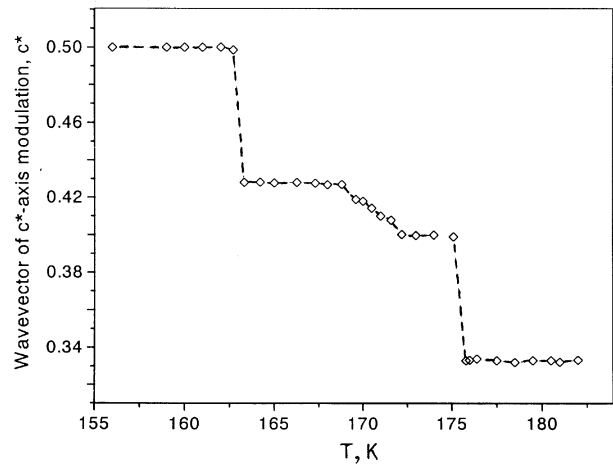


Рис. 5. Температурная зависимость волнового вектора модуляций вдоль оси c^* . Приведенные данные получены в режиме охлаждения образца.

2.2. Модуляция вдоль c -оси. Ниже 184 К сателлиты фиксируются на плоскостях $(0kl)$ и $(h0l)$ обратной решетки в направлении оси c^* . На рис. 4 приведена карта двумерного распределения рассеянной интенсивности на плоскости $(0kl)$. Как видно на рис. 4, при низких температурах сателлиты обнаруживаются в позициях $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$. Итак, при 184 К происходит изменение направления модуляций структуры: волновой вектор $\mathbf{q} = \alpha\mathbf{a}^*$ преобразуется в $\mathbf{q} = \gamma\mathbf{c}^*$. Детальные температурные исследования сателлитов вдоль c^* -оси определили такую трансформацию волнового вектора модуляций: $T_1 = 184$ К, $\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/3$; $T_2 = 175$ К, $\mathbf{q} = 2\mathbf{c}^*/5$; $T_3 = 172$ К, $\mathbf{q} = (3/7 - \delta)\mathbf{c}^*$; $T_4 = 169$ К, $\mathbf{q} = 3\mathbf{c}^*/7$; $T_5 = 163$ К, $\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/2$ и $T_6 = 112$ К, $\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/2$ (рис. 5). Структура с удвоенной вдоль оси c ячейкой ($\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/2$) остается неизменной до 4.2 К. Итак, все ФП кристалла Cs_2HgCl_4 в интервале 221–163 К связаны с перестройками модуляций. При 112 К были фиксированы брегговские рефлексы в позициях $0k0$: $k = 2n$, что указывает на ФП с изменением симметрии структуры с $P2_1/c$ (163–112 К) в Pc . Отметим, что в НСФ большинства соединений A_2BX_4 модуляции распространяются вдоль псевдогексагональной оси a , а модуляции вдоль оси c найдены только в нескольких соединениях A_2BX_4 [9]. Cs_2HgCl_4 является первым кристаллом семейства A_2BX_4 , где структура модулирована сначала вдоль оси a^* , а затем вдоль оси c^* исходной структуры $Pnma$.

2.3. Температурный ход межплоскостных расстояний. При комнатной температуре структура кристалла Cs_2HgCl_4 характеризовалась параметрами решетки $a = 9.8136(9)$ Å, $b = 7.6018(6)$ Å, $c = 13.4201(9)$ Å [10]. Соотношение $c \sim \sqrt{3}b$ указывает на псевдогексагональную структуру β - K_2SO_4 . Данные температурных измерений межплоскостных расстояний $d_{(100)}$, $d_{(010)}$, $d_{(001)}$ от 4.2 до 300 К и объема представ-

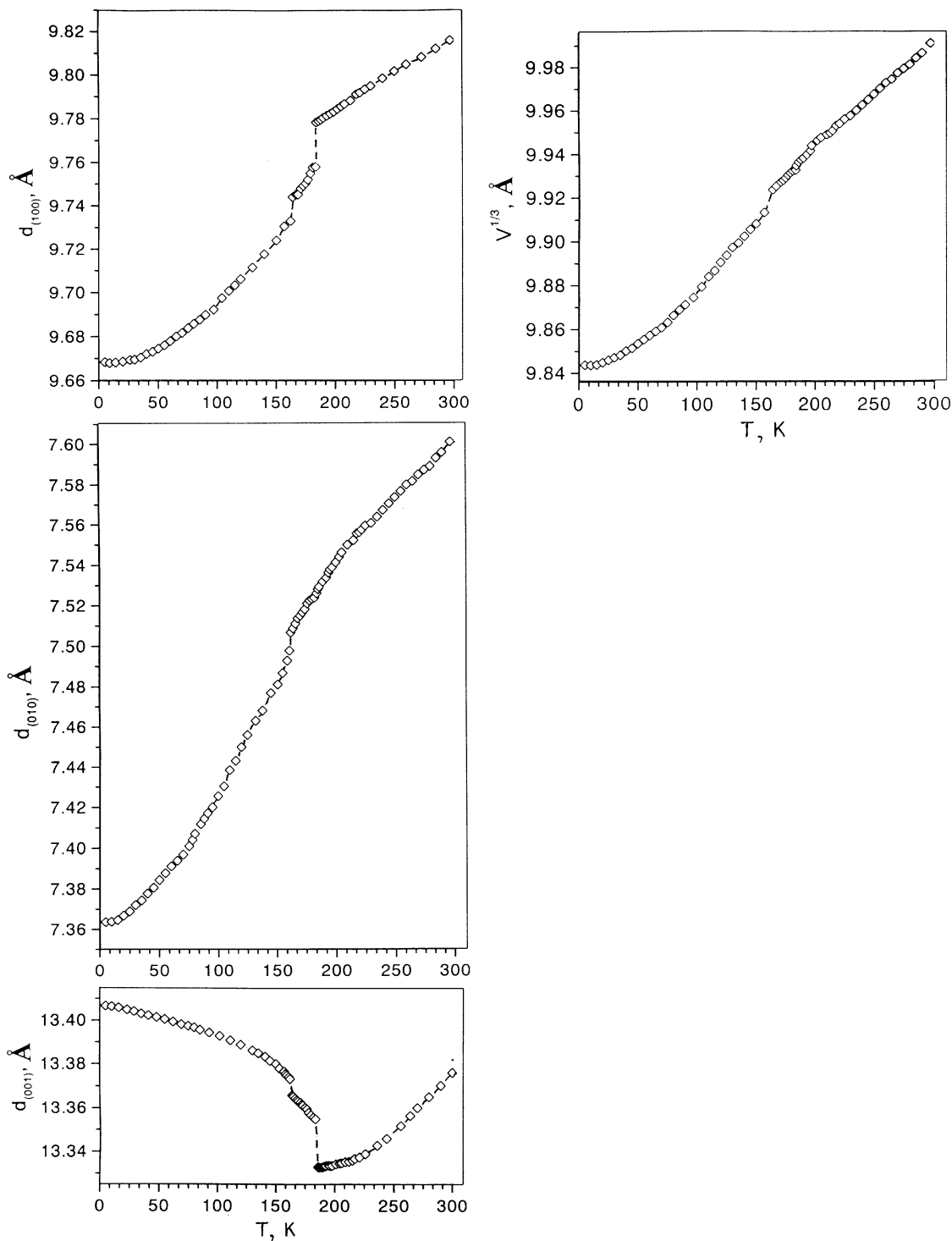


Рис. 6. Температурные зависимости межплоскостных расстояний $d_{(100)}$, $d_{(010)}$, $d_{(001)}$ и объема решетки кристалла Cs_2HgCl_4 . Измерения проводились в режиме нагрева. Для сравнения с параметрами решетки данные объема представлены в степенном виде. ФП при $T_5 = 163$ К сопровождается изменением объема на 0.3%.

лены на рис. 6. Значения коэффициентов термического расширения (КТР), соответствующие областям существования наблюдаемых фаз, приведены в таблице. На температурном ходе параметров ярко выраженные аномалии обнаруживаются в области ФП при $T_1 = 184$

и $T_5 = 163$ К. Скачки параметров и температурные гистерезисы ($\Delta T = 1.5$ К) в окрестности этих температур указывают на ФП первого рода. Особенностью термического расширения в Cs_2HgCl_4 является замедление изменений параметра c при переходе в НСФ и

КТР в температурных интервалах фаз Cs_2HgCl_4 ($\times 10^{-5} \text{K}^{-1}$)

Температурный интервал	Волновой вектор	α_{100}	α_{010}	α_{001}
300–221 К	—	3.98	7.64	3.66
221–195 К	$(1/5 - \delta)a^*$	4.11	9.53	1.13
195–184 К	$1/5a^*$	3.39	11.03	0.59
184–175 К	$1/3c^*$	9.42	6.31	–4.69
175–172 К	$2/5c^*$	5.69	8.99	–4.55
172–169 К	$(3/7 - \delta)c^*$	2.79	10.18	–4.11
169–163 К	$3/7c^*$	3.48	13.41	–3.89
163–112 К	$1/2c^*$	7.67	13.35	–3.24
112–4.2 К	$1/2c^*$	3.09	7.11	–1.64

обращение в отрицательный КТР ниже 184 К. Отметим, что многие кристаллы при переходе в несоизмерное состояние показывают аналогичное замедление и даже обращение в нуль КТР вдоль направления, перпендикулярного волновому вектору [11].

Таким образом, проведенный анализ позволил установить, что в кристаллах Cs_2HgCl_4 при охлаждении, начиная с $T_i = 221$ К, происходят процессы, связанные с перестройками в модулированной структуре, проявляющимися в поведении спутанных рефлексов. При охлаждении в структуре организуются несоизмерные и соизмерные модулированные состояния. Определены восемь ФП при температурах: $T_i = 221$ К ($\mathbf{q} = (1/5 + \delta)\mathbf{a}^*$); $T_c = 195$ К ($\mathbf{q} = \mathbf{a}^*/5$); $T_1 = 184$ К ($\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/3$); $T_2 = 175$ К ($\mathbf{q} = 2\mathbf{c}^*/5$); $T_3 = 172$ К ($\mathbf{q} = (3/7 - \delta)\mathbf{c}^*$); $T_4 = 169$ К ($\mathbf{q} = 3\mathbf{c}^*/7$); $T_5 = 163$ К ($\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/2$) и $T_6 = 112$ К ($\mathbf{q} = \mathbf{c}^*/2$). Особенностью модуляций в Cs_2HgCl_4 является их переключение с псевдогексагонального направления \mathbf{a} в перпендикулярное \mathbf{c} -направление. Изменения в межплоскостных расстояниях происходят со скачками в области ФП первого рода при 184 и 163 К.

Авторы благодарны В.И. Пахомову (ИОНХ РАН) за предоставление кристаллов, В.Д. Gaulin (McMaster University, Canada), и И.М. Шмытько (ИФТТ РАН) за предоставление рентгеновских аппаратов с гелиевыми криостатами.

Список литературы

- [1] С.А. Линде, А.Я. Михайлова, В.И. Пахомов, В.В. Кириленко, В.Г. Шульга. Координац. химия **9**, 7, 998 (1983).
- [2] В.В. Петров, В.Г. Пиццога, В.А. Гордеев, А.В. Богданова, М.А. Багина, А.Ю. Халахан. ФТТ **25**, 11, 3465 (1983).
- [3] А.А. Богуславский, Р.Ш. Лотфуллин, М.В. Симонов, В.В. Кириленко, В.И. Пахомов, А.Я. Михайлова. ФТТ **27**, 2, 523 (1985).
- [4] В.В. Петров, А.Ю. Халахин, В.Г. Пиццога, В.Е. Ячменов. ФТТ **30**, 5, 1563 (1988).
- [5] В.П. Дмитриев, Ю.И. Юзюк, А.В. Трегубченко, Е.С. Ларин, В.В. Кириленко, В.И. Пахомов. ФТТ **30**, 4, 1214 (1988).

- [6] С.Н. Каллаев, В.В. Гладкий, В.А. Кириков, В.И. Пахомов, И.Н. Иванова-Корфуни, А.В. Горюнов. ФТТ **31**, 7, 291 (1989).
- [7] О.Г. Влох, В.Г. Грибик, А.В. Китык, О.М. Мокрый, И.Д. Олексеюк, С.А. Пирога. Кристаллография **35**, 6, 1483 (1990).
- [8] P.M. de Wolff, T. Janssen, A. Janner. Acta Cryst. **A37**, 625 (1981).
- [9] G. Madariaga, M. Alberdi, F.J. Zuniga. Acta Cryst. **C46**, 299 (1990).
- [10] B. Bagautdinov, J. Luedecke, M. Schneider, S. Van Smaalen. Acta Cryst. **B54**, 626 (1998).
- [11] Б.Ш. Багаутдинов, В.Ш. Шехтман. ФТТ **41**, 1, 137 (1999).