

Диффузное рентгеновское рассеяние в модельных виртуальных сегнетоэластиках Hg_2I_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

**Санкт-Петербургский государственный технический университет,
195251 Санкт-Петербург, Россия

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

(Поступила в Редакцию 22 декабря 2000 г.)

Впервые в виртуальных сегнетоэластиках Hg_2I_2 в рентгеновском рассеянии обнаружены и изучены диффузные максимумы, связанные с возникновением кластеров виртуальной ромбической фазы в парафазной тетрагональной матрице. Зарождение и рост кластеров вызваны пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, соответствующими TA -мягкой моде в X -точке границы зоны Бриллюэна и индуцированным виртуальным фазовым переходом. Получена информация о температурном поведении восприимчивости и радиуса корреляции, о форме и анизотропии кластеров, определены значения критических индексов.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 01-02-17599).

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 цепочек линейных молекул Hal-Hg-Hg-Hal , слабо связанных друг с другом, образующих объемно центрированную 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_2I_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (TA) звука $V_{[110]}^{[110]} = 254 \text{ m/s}$, рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +1.5$ и акустооптические константы ($M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ s}^3/\text{g}$) [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 TA -ветви в X -точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаемые при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ перебором в ЗБ и возникновением спонтанной деформации [3]. Однако в изоморфных кристаллах Hg_2I_2 фазовый переход не удалось реализовать при охлаждении вплоть до очень низких температур ($\sim 1.5 \text{ K}$). Температура виртуального фазового перехода ($T_c \cong -20 \text{ K}$) в этих кристаллах была получена из экстраполяции температурной зависимости частоты обертона мягкой моды с границы ЗБ (X -точка) [4,5]. Фазовый переход в Hg_2I_2 удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9 \text{ kbar}$ при комнатной температуре) [6]. 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 интервале температур (10–150 К) выполнены рентгеноструктурные исследования эффектов виртуального фазового перехода в различных высокосимметричных точках обратной решетки кристаллов Hg_2I_2 . 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 могли бы "возгорать" в виртуальной фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ перебора в ЗБ. Однако и в высокотемпературной парафазе можно наблюдать обычно малоинтенсивные диффузные рефлексы на границе ЗБ (в нашем случае в X -точках), связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, индуцированными реальными или виртуальными фазовыми переходами и вызывающими зарождение низкотемпературных кластеров. В статье приведена оригинальная информация о температурном поведении диффузных рентгеновских рефлексов в X -точках ЗБ, о кластерах виртуальной ромбической фазы в тетрагональной парафазной матрице и о температурном поведении их формы и размеров, получены значения критических индексов.

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 (≈ 0.1 К). Образцами в этих измерениях служили высококачественные монокристаллы иодида 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 $\{110\}$.

2. Экспериментальные результаты

Было обнаружено и изучено малоинтенсивное диффузное рассеяние в различных X -точках ЗБ, главным образом в точках $(4.5, 3.5, 0)$, $(3.5, 2.5, 0)$ и $(2.5, 1.5, 0)$. Поскольку все основные результаты, полученные для этих X -точек, в пределах погрешности эксперимента идентичны, в настоящей работе приводятся только результаты измерений X -точки с максимальными индексами h, k и $l = 0$. На рис. 1 приведено при $T = 15$ К 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 $(4.5, 3.5, 0)$. Направление этого сканирования совпадает с направлением распространения мягкой TA -волны в кристаллах Hg_2I_2 . В этом ($\Gamma-X-\Gamma$) сканировании удается одновременно с очень слабым 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}) этих кристаллов. Нечетные ($h + k + l = 2n + 1$) брэгговские рефлексы запрещены правилами отбора для этой структуры и в протяженных сканированиях типа $ZE-X-EZ$ (например, в $(4.5 + \eta, 3.5 + \eta, 0)$, $(3.5 + \eta, 2.5 + \eta, 0)$, $(2.5 + \eta, 1.5 + \eta, 0)$) не были обнаружены.

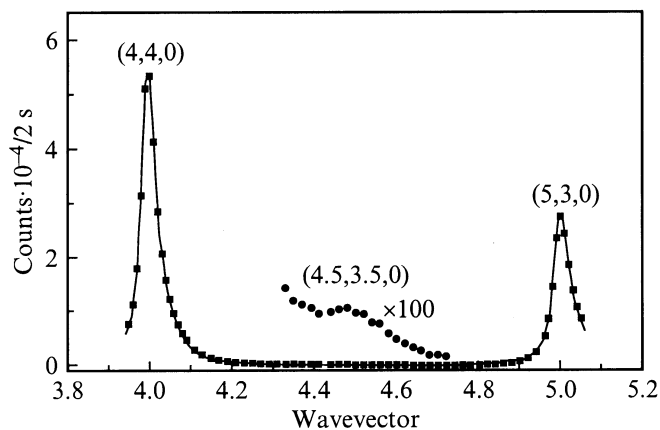


Рис. 1. Фундаментальные брэгговские рефлексы $(4, 4, 0)$, $(5, 3, 0)$ и диффузный максимум в X -точке $(4.5, 3.5, 0)$ ЗБ в протяженном $\Gamma-X-\Gamma$ -сканировании при $T = 15$ К. Точки — эксперимент, сплошная линия проведена для визуализации экспериментальной кривой.

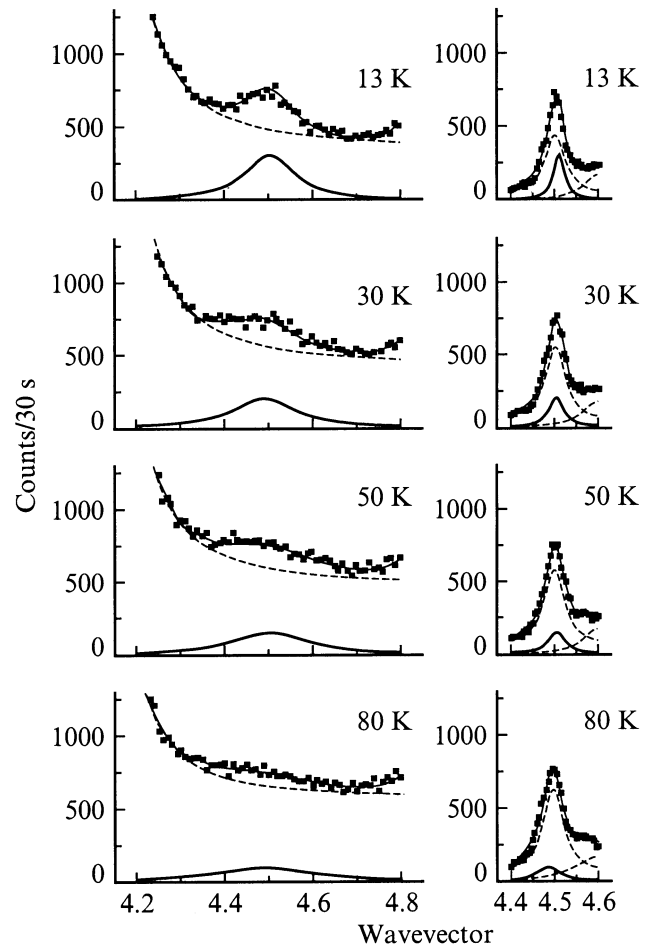


Рис. 2. Диффузные максимумы $(4.5, 3.5, 0)$ в сканированиях $\Gamma-X-\Gamma$ (левая часть) и $ZE-X-EZ$ (правая часть) при различных температурах ($T > T_c$). Точки — эксперимент, тонкие сплошные линии — результат компьютерного моделирования эксперимента, штриховые линии — фон, индуцированный "хвостами" фундаментальных рефлексов, жирные сплошные линии — истинные диффузные максимумы — лоренцианы.

На рис. 2 приведены вышеупомянутые диффузные рефлексы (максимумы) $(4.5, 3.5, 0)$ для двух взаимно перпендикулярных сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ и $ZE-X-EZ$ при некоторых фиксированных температурах. Интегральная интенсивность и амплитуда этих рефлексов возрастают при охлаждении и приближении к фиктивной температуре виртуального перехода $T_c \cong -20$ К, а полуширина (ширина максимума на половине высоты) уменьшается. Контур этих рефлексов удовлетворительно описывается лоренцианом (жирные 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 можно получить важные характеристики (амплитуду, полуширину, интегральную интенсивность и др.) этих рефлексов. Большая полуширина этих диффузных рефлексов в случае $\Gamma-X-\Gamma$ -сканирования обусловлена

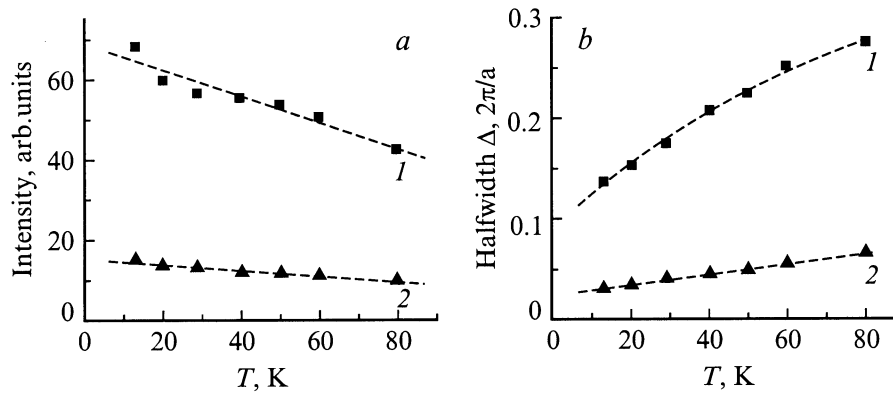


Рис. 3. Температурные зависимости интегральных интенсивностей (a) и полуширин (b) диффузных рефлексов в X-точке (4.5, 3.5, 0) границы ЗБ для сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ (1) и $ZE-X-EZ$ (2). Точки — эксперимент, штриховые кривые проведены для удобства зрительного восприятия.

главным образом взаимодействием с мягкой TA-ветвью (волной) в окрестности X-точки ЗБ, которая по аналогии с кристаллами Hg_2Cl_2 должна иметь малую дисперсию в этом направлении по сравнению с большой дисперсией этой TA-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) [7].

Зависимости интегральных интенсивностей диффузных рефлексов от температуры в Hg_2I_2 приведены на рис. 3, a. При охлаждении этих кристаллов можно наблюдать лишь плавное возрастание интенсивности диффузных рефлексов, что связано со значительной удаленностью от температуры фазового перехода. Естественно, никакого аномального подъема вблизи T_c наблюдаться не могло, так как $T \gg T_c$. На рис. 3, b приведена температурная зависимость полуширины диффузных рефлексов. Как видно из этого 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; появление множителя 2 в этой формуле связано с необходимостью использовать половину полуширины.

Значения радиуса корреляции — это практически размеры кластеров. Таким образом, мы можем 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. При температуре 80 К радиусы корреляции равны ~ 60 и $\sim 250 \text{ \AA}$ для $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -направлений соответственно. При дальнейшем охлаждении образцов Hg_2I_2 эти размеры монотонно увеличиваются.

Важной характеристикой диффузного рентгеновского рассеяния является амплитуда дифракционных макси-

мумов. В результате моделирования контура диффузных максимумов лоренцианом (рис. 2) была получена температурная зависимость амплитуды (статической восприимчивости), возрастающей при охлаждении, как и интегральная интенсивность. На рис. 4 приведены температурные зависимости амплитуды диффузных максимумов и инверсной интенсивности для кристаллов Hg_2I_2 . Видно, что при охлаждении ($T \rightarrow T_c$) амплитуда резко увеличивается, а экстраполяция инверсной интенсивности к нулю (штриховая линия на рис. 4) дает фиктивную температуру виртуального фазового перехода $T_c \approx -20 \text{ K}$, которая совпадает со значением, полученным из экстраполяции температурной зависимости обертона мягкой моды с границы ЗБ (X-точка) [4]. Известно, что

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

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

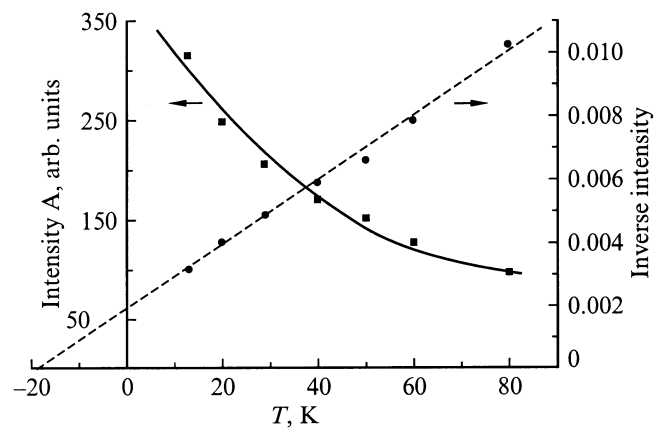


Рис. 4. Температурные зависимости интенсивности (амплитуды) и инверсной интенсивности диффузных максимумов в X-точке (4.5, 3.5, 0) границы ЗБ. Точки — эксперимент, сплошная линия — для удобства зрительного восприятия экспериментальной кривой, штриховая прямая — линейная аппроксимация.

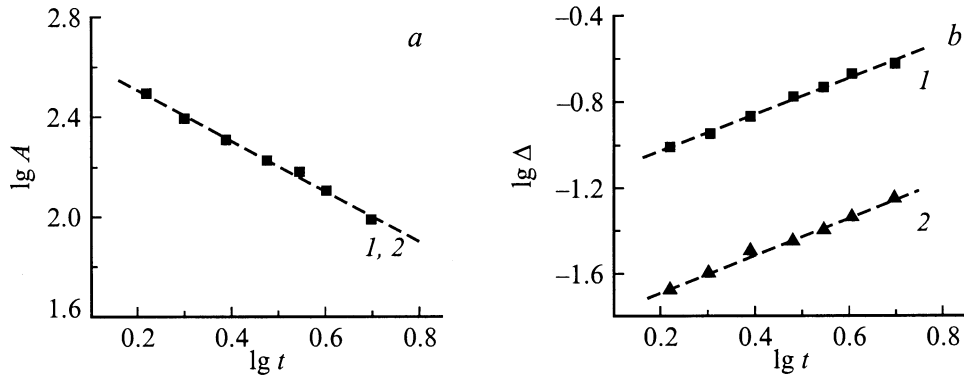


Рис. 5. Зависимости амплитуды A (a) и инверсного корреляционного радиуса Δ (b) диффузных максимумов в X -точке (4.5, 3.5, 0) границы ЗБ для сканирований $\Gamma-X-\Gamma$ (1) и $ZE-X-EZ$ (2) от приведенной температуры t в двойном логарифмическом масштабе. Точки — эксперимент, штриховые линии — линейная аппроксимация.

На рис. 5, a в двойном логарифмическом масштабе построена эта зависимость, из аппроксимации которой прямой линией было определено значение критического индекса γ . В изученной температурной области (10–100 К) критический индекс γ остается постоянным и равен 1.0 ± 0.1 (естественно, значение γ в двух использованных в работе ортогональных сканированиях одинаково).

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

$$\Delta \sim t^\nu, \quad (4)$$

где ν — критический индекс. Для того чтобы определить критические индексы ν для двух ортогональных направлений сканирования, экспериментальные температурные зависимости полуширин максимумов (рис. 3, b) за вычетом аппаратного разрешения были построены в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5, b). Экспериментальные точки этих зависимостей были аппроксимированы прямыми линиями, из наклона которых были определены средние значения критических индексов: 0.83 ± 0.1 и 0.87 ± 0.1 для $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -направлений соответственно. Различие этих величин находится в пределах погрешности эксперимента.

3. Обсуждение результатов

Впервые в случае виртуального сегнетоэластического фазового перехода значительно выше T_c ($T \gg T_c$) удалось обнаружить эффекты этого перехода — диффузное рентгеновское рассеяние в X -точках границы ЗБ, индуцированное пространственно-временными флуктуациями параметра порядка и связанное с зарождением кластеров виртуальной сегнетоэластической фазы в парафазной тетрагональной матрице.

Исследования этого диффузного рассеяния, выполненные на монокристаллах виртуального сегнетоэластика Hg_2I_2 , показали, что имеют место флуктуации параметра порядка (параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль $[110]$ центров тяжести ближайших молекул Hg_2I_2 в соседних плоскостях (110)) [3], связанные с конденсацией TA -мягкой моды в X -точке границы ЗБ, и что виртуальный фазовый переход должен сопровождаться удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости и $X \rightarrow \Gamma$ перебросом в ЗБ. Возгорание диффузных рефлексов и монотонное возрастание их интенсивности при охлаждении, вызванное зарождением и последующим ростом кластеров виртуальной фазы, свидетельствуют в пользу модели вышеупомянутого сегнетоэластического фазового перехода. Обнаруженное и изученное диффузное рассеяние при достаточно высоких температурах ($T \gg T_c$) 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, по-видимому, имеет место, но разделить статический и динамический вклады не удастся. Большая анизотропия радиуса корреляции и соответствующих размеров кластеров (например, ~ 60 и $\sim 250 \text{ \AA}$ при $T = 80 \text{ К}$) в двух ортогональных направлениях $\Gamma-X-\Gamma$ 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 $5 \mu\text{м}$).

Даже при температурах порядка 100 К в X -точках ЗБ удастся наблюдать широкие малоинтенсивные максимумы, из сравнения которых с ближайшими брэгговскими рефлексами (см., например, рис. 1) можно оценить количество ромбической феррофазы в тетрагональной парафазной матрице, которое при температурах $\sim 10 \text{ К}$

составляет сотые доли процента. Однако из наших экспериментов следует общий вывод, что даже в случае виртуальных фазовых переходов в области реальных температур присутствуют кластеры виртуальной фазы, представляющие собой 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 гидростатического давления (35 K/kbar) [6], т.е. различные дефекты, создающие вокруг себя поля упругих напряжений, могут в области реальных температур индуцировать зародыши виртуальной 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_2I_2 , следует ожидать образования зародышей только в виде пластин, параллельных $\{110\}$ -плоскостям; сечение этих зародышей может иметь два различных размера: толщину и ширину вдоль $[110]$ и $[1\bar{1}0]$. Соответствующая анизотропия (различный радиус корреляции) и наблюдалась в наших рентгеновских экспериментах при сканировании вдоль $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -направлений (рис. 2, 3).

Интересно сравнить полученные значения критических индексов с аналогичными характеристиками модельных сегнетоэлектриков — перовскитов, испытывающих слабо первородные фазовые переходы с конденсацией мягкой моды в R -точке границы ЗБ. Критический индекс γ в Hg_2I_2 описывающий достаточно хорошо температурную зависимость амплитуды диффузных рефлексов (статической восприимчивости), постоянен и равен 1.0. Значения аналогичных величин для модельных перовскитов KMnF_3 , RbCaF_3 , SrTiO_3 составляют $\gamma = 1.19, 1.34, 1.40$ соответственно [8]. Средние значения критического индекса ν , полученные из температурной зависимости инверсного радиуса корреляции в кристаллах Hg_2I_2 , равны 0.83 и 0.87 для $\Gamma-X-\Gamma$ - и $ZE-X-EZ$ -сканирований соответственно. Эти значения несколько больше соответствующих индексов кристаллов перовскитов ($\nu = 0.62$ для KMnF_3 , 0.64 для RbCaF_3 , 0.83 для SrTiO_3) [8]. Вышеупомянутые различия величин индексов, возможно, связаны с влиянием различной степени первородности рассмотренных фазовых переходов и дефектов.

В заключение авторы благодарят А.А. Каплянского за постоянную помощь и обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Krystallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR (1989).
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 8, 1641 (1979).
- [4] Б.С. Задохин, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. ФТТ **20**, 10, 3121 (1978).
- [5] А.А. Каплянский, К. Кнопп, Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. ФТТ **36**, 9, 2744 (1994).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мирвицкий. ФТТ **27**, 8, 2500 (1985).
- [7] J.P. Benoit, G. Hauret, J. Levebvre. J. de Phys. **43**, 641 (1982).
- [8] U.J. Nicholls, R.A. Cowley. J. Phys. C: Sol. State Phys. **20**, 3417 (1987).