

АНОМАЛИИ КРАЯ ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ Cs_2HgBr_4 ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ

А. В. Богданова, М. В. Пашковский, С. Ю. Трач

Исследовано поведение края оптического поглощения при последовательных фазовых переходах. Показано, что аномалии края, описанные ранее для сегнетоэлектрических фазовых переходов, имели место при сегнетоэластических фазовых переходах и переходе в несоизмерную фазу. Определены значения частот эффективных фононов и постоянных электрон-фононного взаимодействия в различных фазах.

Известно [1], что анализ поведения температурных зависимостей края оптического поглощения дает информацию о процессах взаимодействия между возбуждением и фононным спектром, а в [2] было показано, что изменения электрон-фононного взаимодействия при фазовых переходах приводят к существенным изменениям формы края поглощения. Кроме того, если фазовые переходы рассматривать в рамках вибронной модели, основанной на применении псевдо-ян-теллеровского эффекта, то актуальность исследования электрон-фононного взаимодействия состоит еще и в том, что именно межзонное электрон-фононное взаимодействие оказывается ответственным за ангармонизм и появление мягкой моды [3]. Однако данный метод не получил широкого применения для исследования сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков с несоизмерными фазами, хотя структурно-несоизмерные системы (в частности, кристаллы группы A_2BX_4) продолжают привлекать большое внимание. Подобные измерения проведены лишь для кристалла K_2SeO_4 [4], поэтому представляет интерес сравнение полученных нами результатов с результатами работ [4].

Объектом наших исследований были кристаллы Cs_2HgBr_4 . Согласно данным работ [5, 6], при комнатной температуре кристаллы Cs_2HgBr_4 изоморфны $\beta\text{-K}_2\text{SeO}_4$ (фаза I, P_{nca} , $z=4$), при температуре $T_1=243$ К испытывают переход в несоизмерно модулированную фазу II с волновым вектором $q=0.15a^*$, который при $T_2=230$ К переходит в $q=0$. Таким образом, происходит «lock-in» переход в собственно сегнетоэластическую фазу III ($P21/n11$, $z=4$), которая при $T_3=165$ К испытывает эквитрансляционный переход в фазу IV ($P\bar{1}$, $z=4$), подгруппу фазы III с индексом 2. В фазе IV кристалл также является собственным сегнетоэластиком, а природа фазы V, существующей ниже $T_4=84$ К, точно не установлена, хотя известно, что фаза V не имеет полярной природы. Фазовые переходы в Cs_2HgBr_4 исследовались методом ЯКР [7, 8], в работах [9, 10] для них измерены аномалии динамической и статической диэлектрических постоянных, а в работе [11] обсуждалось электрон-фононное взаимодействие, однако без учета происходящих фазовых переходов.

Изменения коэффициентов поглощения K проводились в неполяризованном свете на неориентированных срезах кристаллов по методу двух толщин [12] в режиме нагревания (предварительно образцы охлаждались до температуры жидкого азота) на измерительном комплексе КСВУ—ЛЮМО. Точность регулирования температуры ± 0.01 К в криостате типа

УТРЕКС—РТ. Край поглощения исследовался в фазах I, II, III, IV, а также в окрестности фазовых переходов T_1, T_2, T_3 .

Длинноволновый край собственного поглощения в кристаллах Cs_2HgBr_4 при комнатной температуре находится в области ~ 335 нм, а при понижении температуры смещается в сторону более коротких длин волн, ~ 320 нм при $T \sim 130$ К. Во всей исследовавшейся области температур край поглощения хорошо описывается экспоненциальной зависимостью коэффициента поглощения от температуры и энергии квантов

$$K = K_0 \exp \left[\frac{\sigma(l)}{kT} (\hbar\omega - E_0) \right], \quad (1)$$

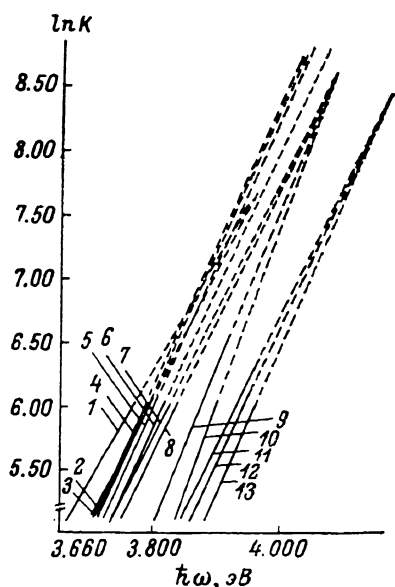
где K_0, E_0 — постоянные, определяющие точку пересечения прямых $\ln K = f(\hbar\omega, T)$. Правило Урбаха выполняется только в высокосимметричной фазе I и сегнетоэластических фазах III, IV (рис. 1). В несоизмеренной фазе точка пересечения прямых $\ln K = f(\hbar\omega, T)$ отсутствует, что является следствием отклонения зависимости $\sigma(T)$ (рис. 2) от свойственной правилу Урбаха

$$\sigma(T) = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_0} \text{th} \frac{\hbar\omega_0}{2kT}, \quad (2)$$

$\hbar\omega_0$ — энергия фононов, наиболее эффективно взаимодействующих с зонными электронами; σ_0 — постоянная, связанная с силой электрон-фононного взаимодействия g по формуле [1]

$$g = \frac{2}{3} \sigma_0^{-1}. \quad (3)$$

Рис. 1. Зависимость K от температуры и энергии квантов.



1 — 292, 2 — 250, 3 — 245, 4 — 243, 5 — 235, 6 — 230, 7 — 227, 8 — 220, 9 — 170, 10 — 167, 11 — 164, 12 — 150, 13 — 130 К.

Наши результаты совпадают с выводами, изложенными в [2], относительно изменения всех параметров правила Урбаха при фазовых переходах. Значения K_0 и E_0 для I, III, IV, а также полученные путем машинной аппроксимации экспериментальных результатов величины $\hbar\omega_0, \sigma_0$ и g представлены в таблице.

Из анализа поведения изоабсорбционной кривой в случае кристаллов K_2SeO_4 [4] следовало, что аномалии E_g^k , наблюдающиеся при фазовых переходах, подтверждают род этих фазовых переходов. Нами были построены изоабсорбционные кривые при различных постоянных значениях $K_{\text{пост}}$ (рис. 3). Как видно из рис. 3, характер аномалий E_g^k в T_1, T_2 и T_3 изменяется при изменении $K_{\text{пост}}$. Если при $K_{\text{пост}} = 200 \text{ см}^{-1}$ переходы в T_1 и T_3 можно считать переходами II рода, а переход в T_2 — I рода, то при увеличении $K_{\text{пост}}$ аномалии в T_1 и T_3 становятся более резкими и приближаются к скачкообразным, а величина скачка в T_2 увеличивается. Поэтому в данном случае поведение изоабсорбционных кривых не может служить критерием при определении рода фазового перехода, что совпадает с изложенным в [2].

Характер полученной зависимости $\sigma(T)$ (рис. 2) соответствует выполнению правила Урбаха в фазах I и III. Аномалия, появляющаяся при переходе из несоизмеренной в сегнетоэластическую фазу, имеет аналоги [2], происхождение которых остается неясным. Наши результаты подтверждают предположение, что она может быть вызвана проявлением какого-либо свойства, общего для всех типов фазовых переходов, напри-

Значения параметров правила Урбаха и постоянной электрон-фононной связи

Фаза	$K_0, \text{см}^{-1}$	$E_0, \text{эВ}$	$\hbar\omega_0, \text{см}^{-1}$	g	g
I	2208 ± 5	3.965 ± 0.005	237 ± 5	0.270 ± 0.01	2.47 ± 0.1
III	5767 ± 5	4.087 ± 0.005	222 ± 5	0.290 ± 0.1	$.29 \pm 0.1$
VI	4769 ± 5	4.163 ± 0.005	264 ± 5	0.304 ± 0.1	$.19 \pm 0.1$

мер флуктуаций параметра порядка. Отклонение от правила Урбаха, имеющее место в несоразмерной фазе кристаллов Cs_2HgBr_4 , можно связывать с возникновением несоразмерной модуляции структуры, которая приводит к размытию фононного спектра и соответствующей нестабильности электрон-фононного взаимодействия. Однако следует отметить, что подобное отклонение зависимости $\sigma(T)$ от предполагаемой правилом Урбаха имело место также в сегнетоэлектрической фазе кристалла PbZrO_3 , существующей в узком температурном диапазоне между пара- и анти-

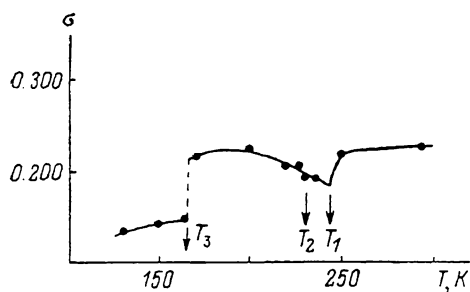


Рис. 2. Зависимость σ от температуры.

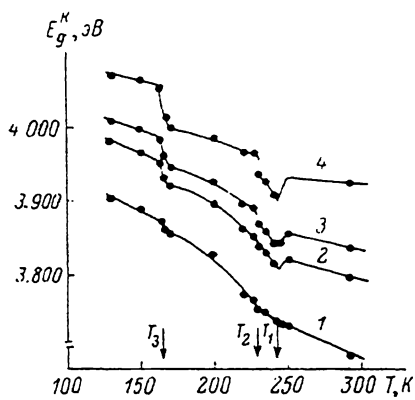


Рис. 3. Изаобсорбционные кривые при различных значениях $K_{\text{пост}}$.
 $K_{\text{пост}}, \text{см}^{-1}$: 1 — 200, 2 — 500, 3 — 700, 4 — 1500.

сегнетоэлектрической фазы. В несоразмерной фазе кристалла K_2SeO_4 , существующей в довольно широкой температурной области (129—93 K), никаких отклонений от правила Урбаха не выявлено.

Таким образом, полученные результаты позволяют расширить вывод, сделанный в [2] об изменении всех параметров правила Урбаха при сегнетоэлектрических фазовых переходах на случай сегнетоэластических переходов и переходов в несоразмерную фазу. Параметрами порядка при указанных переходах, как известно, выступают спонтанная деформация и вектор несоразмерной модуляции.

Изменения постоянной электрон-фононного взаимодействия (см. таблицу), наблюдавшиеся в эксперименте, авторы связывают с изменением степени ионности при перестройках кристаллохимических связей в тетраэдрических группах HgBr_4 , имеющих место при фазовых переходах [5, 6], уменьшение величины g свидетельствует об уменьшении степени ионности указанных связей.

Различное поведение края оптического поглощения в несоразмерных фазах кристаллов Cs_2HgBr_4 и K_2SeO_4 может быть связано с различиями в характере появляющейся несоразмерной модуляции. Если в Cs_2HgBr_4 волновой вектор $q = 0.15a^*$ и при переходе в T_2 «захлопывается» на значение $q = 0$, то в K_2SeO_4 $q = 1/3 (1 - \delta(T))a^*$ и переходит в $q = 1/3a^*$, где a^* — обратный вектор решетки.

В заключение авторы выражают благодарность М. М. Батенчуку, р. В. Гамернику, Э. С. Паславскому за помощь в проведении эксперимента.

Л и т е р а т у р а

- [1] Kurik M. V. Phys. St. Sol. (a), 1971, vol. 8, N 2, p. 9—47.
- [2] Zametin V. I. Phys. St. Sol. (b7), 1984, vol. 124, N 2, p. 625—640.
- [3] Фридкин В. М. Сегнетоэлектрики—полупроводники. М.: Наука, 1976. 408 с.
- [4] Pacesova S., Brezina B., Iastrabik L. Phys. St. Sol. (b), 1983, vol. 116, N 2, p. 645—652.
- [5] Plesko S., Dvorak V., Kind R. Ferroel., 1981, vol. 36, N 1, p. 331—334.
- [6] Plesko S., Kind R. R., Arend H. Phys. St. Sol. (a 61), 1980, N 1, p. 87—94.
- [7] Семин Г. К. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., 1978, т. 42, № 10. с. 2045—2050.
- [8] Бондарь А. В., Рябченко С. М., Халахан А. Ю. Тезисы докл. XI Всесоюзн. конф. по физике сегнетоэл., т. 2, Черновцы, сентябрь, 1986, 128 с.
- [9] Богданова А. В., Жмылов Г. В. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 79—81.
- [10] Петров В. В., Халахан А. Ю., Богданова А. В. и др. Физ. электроника, вып. 32, Львов: Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, 1986, с. 24—27.
- [11] Батенчук М. М., Богданова А. В. и др. Физ. электроника, вып. 29, Львов: Вища школа, Изд-во при Львов. ун-те, 1984, с. 38—40.
- [12] Паносян Ж. О., Казарян С. А., Авакян П. Б. Деп. ВИНТИ, 1981, с. 5016—81.

Львовский государственный университет
им. И. Франко
Львов

Поступило в Редакцию
4 июня 1987 г.