

УДК 548.0 : 537.226.33

ДИНАМИКА РЕШЕТКИ И МЕХАНИЗМЫ СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИХ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В Cs_2HgBr_4

В. П. Дмитриев, Ю. И. Юзюк, Ю. И. Дурнев, Л. М. Рабкин,
Е. С. Ларин, В. И. Патомов

Исследованы спектры комбинационного рассеяния монокристаллического Cs_2HgBr_4 в интервале температур, включающем температуры переходов из ромбической D_{2h} в несоразмерную и эквитрансляционные моноклинные фазы C_{2h} и C_1 . Показано, что инициирующим механизмом перехода из фазы D_{2h} в несоразмерную и C_{2h} является смещение ионов цезия. В то же время для структуры этих фаз характерно наличие малоугловой ориентационной неупорядоченности тетраэдрических анионов, исчезающей при переходе в фазу C_1 .

В семействе комплексных меркуроатов Cs_2HgX_4 (X — ион галогена) Br-содержащие кристаллы являются наиболее изученными в структурном аспекте, расширяя список диссимметричных фаз, реализующихся в структурах типа K_2SO_4 [1]. Рентгенодифракционными исследованиями установлено [2], что, кристаллизуясь в структуру типа β - K_2SO_4 (фаза I, пр. гр. D_{2h}^8 , число формульных единиц $Z=4$), Cs_2HgBr_4 при $T_1=245$ К переходит в фазу II с несоразмерной модуляцией структуры вдоль псевдогексагональной оси a . Далее в точке $T_2=232$ К происходит «lock-in» переход с $k=0$ в моноклинную фазу III (пр. гр. C_{2h}^6 , $Z=4$), а затем, при $T_3=167$ К, эквитрансляционный переход в фазу IV (пр. гр. C_1^1 , $Z=4$). Еще один, уже антиферродисторсионный переход с удвоением объема ячейки, но без изменения точечной симметрии, зафиксирован при $T_4=85$ К.

Наличие достоверных данных [2] о структуре диссимметричных фаз Cs_2HgBr_4 , дополненных сведениями об аномалиях в динамике его кристаллической решетки, создает предпосылки для аргументированного обсуждения механизмов и выявления параметров наблюдаемых в нем фазовых переходов. Задача же эта имеет более широкое значение, чем получение ответа для конкретного кристалла, так как картина фазовых переходов и микроскопических механизмов их реализации в обширном семействе кристаллов со структурой типа K_2SO_4 пока еще далека от полной ясности.

Целью данной работы явилось исследование методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) температурного поведения колебательных спектров Cs_2HgBr_4 , проведение симметричного анализа искажений структуры кристалла и различных механизмов неустойчивости решетки при переходах, сопоставление полученных данных и конкретизация на этой основе механизмов понижения симметрии.

1. Температурное поведение колебательных спектров

Спектры КР монокристаллических образцов Cs_2HgBr_4 , вырезанных по кристаллографическим осям ($a=10.248$, $b=7.927$, $c=13.901$ Å [2]),

возбуждались криптоновым лазером ИК-120 ($\lambda=647.1$ нм) и регистрировались спектрометром ДФС-24.

Дополнительная математическая обработка спектров на ЭВМ проводилась с помощью модели аддитивных осцилляторов с затуханием и дебаевского релаксатора. Экспериментальные спектры аппроксимировались функцией вида

$$J(\omega, T) = (n(\omega, T) + 1) \left[\sum_{i=1}^N \frac{A_i \Gamma_i \Omega_i^2 \omega}{(\Omega_i^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_i^2 \omega^2} + \frac{A_R \tau_R \omega}{1 + \tau_R^2 \omega^2} \right], \quad (1)$$

где $n(\omega, T)$ — фактор Бозе—Эйнштейна; Ω_i — собственная частота осциллятора; Γ_i — константа затухания; A_i (A_R) — константа, пропорциональная силе i -го осциллятора (релаксатора); τ_R — время релаксации. Подгонка осуществлялась методом наименьших квадратов до совпадения (в пределах погрешности эксперимента) экспериментального спектра с суммарным спектром отдельных

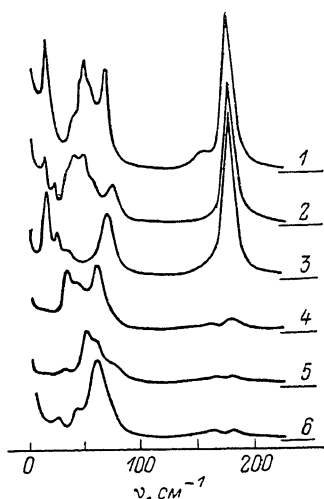


Рис. 1. Спектры КР Cs_2HgBr_4 при 290 К.

Ориентации: 1 — $Y(ZZ)X$, 2 — $Z(YY)X$, 3 — $Y(XX)Z$, 4 — $Y(XY)Z$, 5 — $Z(XZ)Y$, 6 — $Y(ZY)X$.

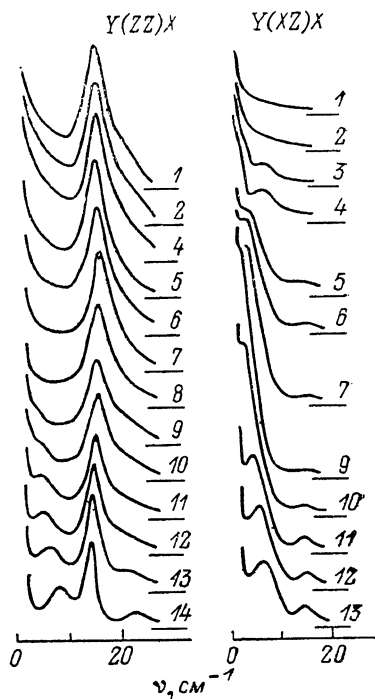


Рис. 2. Температурная эволюция низкочастотных спектров КР Cs_2HgBr_4 .

$T, \text{K}: 1 - 290, 2 - 245, 3 - 240, 4 - 232, 5 - 230, 6 - 220, 7 - 200, 8 - 170, 9 - 160, 10 - 155, 11 - 140, 12 - 130, 13 - 120, 14 - 100.$

контуров для частот, превышающих вертикальный склон рэлеевской линии, где рэлеевское и мандельштам-бриллюэновское рассеяние можно уже не учитывать.

Спектр внутренних колебаний тетраэдрических анионов HgBr_4^{2-} (рис. 1) имеет структуру, сходную с аналогичным спектром HgCl_4^{2-} [3] и указывающую на наличие существенных искажений этих молекулярных группировок. Однако температурное их поведение не дало какой-либо специфической информации, полезной при обсуждении механизмов фазовых переходов. Именно поэтому в дальнейшем все внимание будет сосредоточено на низкочастотной области спектра, в которую попадают внешние решеточные колебания кристалла.

Поляризационные характеристики спектров КР Cs_2HgBr_4 при комнатной температуре полностью отражают ромбическую симметрию фазы I. Характерной особенностью является наличие в спектре КР релаксационного крыла рэлеевской линии (для $3 < \nu < 30 \text{ см}^{-1}$), наиболее ярко выраженного в ориентации $Y(ZZ)X$ и отсутствующего в другой диагональной ориентации $Y(XX)Z$ (рис. 1). Подгонка экспериментальных

спектров в ZZ -ориентации выражением вида (1) позволила определить характеристическое время этих релаксационных возбуждений $\tau_R \sim 5 \cdot 10^{-13}$ с. Спектры КР в XX -, XY - и XZ -ориентациях в низкочастотной области вполне удовлетворительно аппроксимируются набором только осцилляторов, что свидетельствует о поляризованности релаксационных возбуждений.

Понижение температуры вплоть до T_1 слабо сказывается на спектрах, однако переход в несоизмерную фазу II приводит к некоторому увеличению числа наблюдаемых линий в низкочастотной области спектра (рис. 2, 3). Логично предположить, что причиной последнего является многократное «складывание» зоны Бриллюэна (ЗБ) вследствие понижения трансляционной симметрии кристалла, в результате которого часть внутренних точек ЗБ оказывается в центре, а соответствующие колеба-

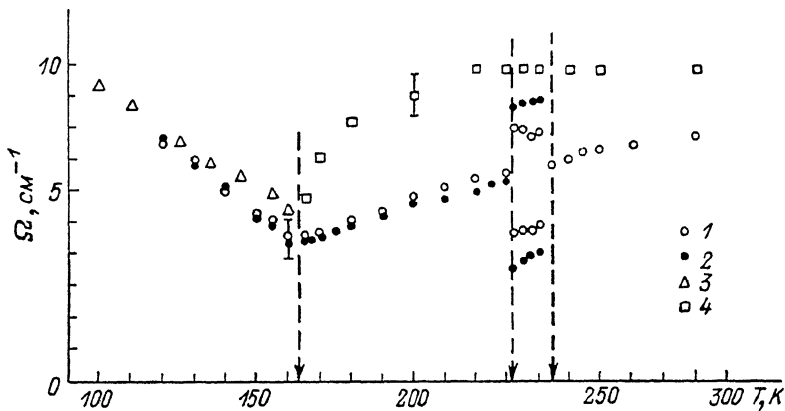


Рис. 3. Температурные зависимости частот (1—3) и обратного времени релаксации (4) в низкочастотных спектрах КР.

Ориентации: 1 — $Y(XY)X$; 2 — $Y(XZ)X$; 3, 4 — $Y(ZZ)X$.

тельные возбуждения становятся активными в оптических процессах, причем именно низкоэнергетические состояния, имеющие наибольшую дисперсию, проявляют это в наибольшей степени. Последующий переход в фазу III уменьшает число линий спектра КР, что отражает восстановление трансляционной симметрии кристалла при T_2 . Соответственно понижению точечной симметрии кристалла изменяется и вид тензора КР колебаний Cs_2HgBr_4 , приобретая вид, характерный для кристаллов моноклинной сингонии с осью второго порядка, параллельной оси X .

В фазе III происходят существенные температурные изменения спектров КР. Прежде всего в ориентации XZ ниже T_2 возгорается линия моды 5 см^{-1} , которая выше T_1 наблюдалась в XY -ориентации. Это обусловлено изменением правил отбора, поскольку ниже T_2 в моноклинной фазе обе ориентации XZ и XY соответствуют модам одной симметрии — B_g . В фазе III наблюдается линейное «размягчение» этого низкочастотного B_g -колебания, и в точке T_3 производная $\partial \nu / \partial T$ этого колебания, оставаясь константой, меняет знак и вдвое увеличивает абсолютную величину, т. е. его частота после перехода в фазу IV линейно растет при дальнейшем понижении температуры (рис. 2, 3). Ниже T_3 мода 4 см^{-1} с аналогичным температурным поведением появляется и в диагональной ориентации $Y(ZZ)X$ (рис. 2, 3), что также обусловлено изменением правил отбора, так как дальнейшему понижению симметрии $C_{2h} \rightarrow C_i$ соответствует корреляция представлений $B_g \rightarrow A_g$. Полная картина температурных зависимостей частот внешних решеточных колебаний Cs_2HgBr_4 приведена на рис. 4. Кроме того, в фазе III с приближением к T_3 происходит существенное уменьшение частоты $\omega_R = 1/\tau_R$ релаксационного колебания (рис. 3) и его интенсивности A_R , что свидетельствует о замедлении соответствующего движения (о природе которого речь пойдет ниже)

в этой фазе и полном его прекращении в фазе IV. Спектры ZZ-ориентации в фазе IV, как и в других ориентациях, вполне удовлетворительно аппроксимируются набором только осцилляторов.

2. Симметричный аспект переходов в Cs_2HgBr_4

В кристаллах с общей формулой A_2BX_4 , ромбическая фаза которых имеет структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$, как известно, не только возможна, но и наблюдалась гексагональная фаза симметрии D_{6h}^4 ($Z=2$) [4]. Для общности рассмотрения будем анализировать экспериментальные данные по Cs_2HgBr_4 исходя из предположения о реальности (хотя бы и при специ-

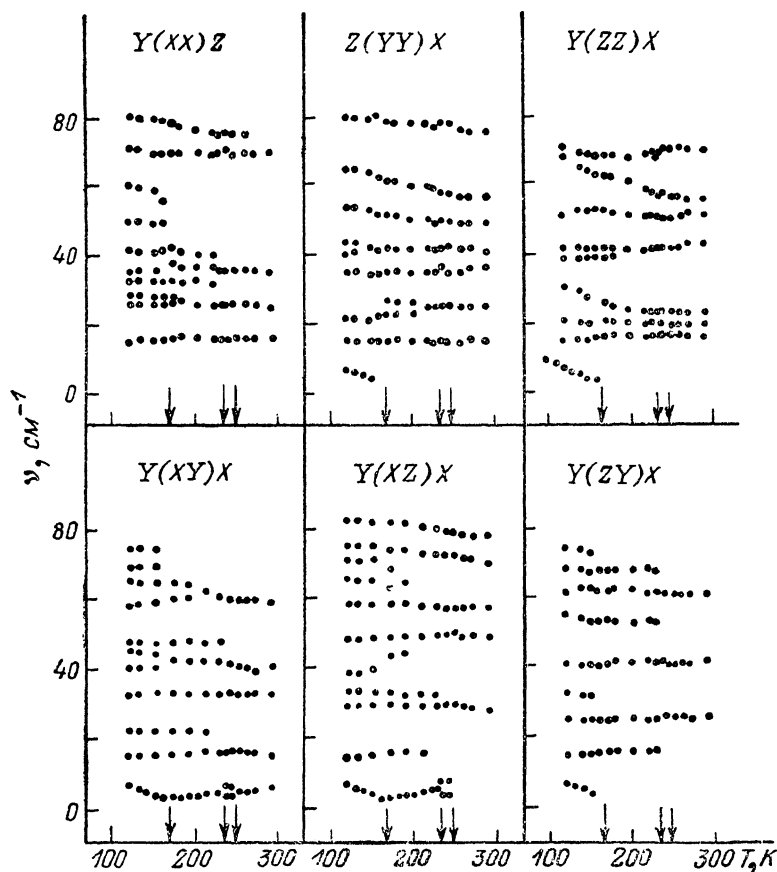


Рис. 4. Температурные зависимости частот решеточных колебаний в Cs_2HgBr_4 . Стрелками указаны температуры фазовых переходов.

фических условиях) его перехода в гексагональную прафазу. Как будет видно, это позволит дополнительно дифференцировать механизмы искажения решетки кристалла.

Известно, что параметр перехода (ПП) из прафазы в структуру типа $\beta\text{-K}_2\text{SO}_4$ преобразуется по трехмерному неприводимому представлению 1M_4 группы D_{6h}^4 и в ромбической фазе (т. е. фазе I Cs_2HgBr_4) отлична от нуля только одна из компонент ПП [6]. Для описания переходов в фазы иной точечной, но той же трансляционной симметрии (III и IV) необходимо привлечение еще как минимум одного ПП, причем он должен принадле-

¹ Для неприводимых представлений здесь используются обозначения типа $M_i^{(\alpha)}$, где M — точка ЗБ, i — номер представления в соответствии с [5], α — номер базисной функции представления.

жать точкам Γ или M гексагональной ЗБ, характеризуемым векторами $k_{16}=0$ и $k_{12}=b_1/2$ соответственно. Прямой проверкой легко установить, что фаза симметрии C_{2h}^5 с необходимым вложением решеток может возникнуть, если ПП преобразуется по одному из трех ПП: трехмерному M_2 , одномерному $\Gamma_3=A_{2g}$ или двумерному $\Gamma_{11}=E_{2g}$. Базисные функции НП M_2 описывают смещение ионов Cs_1^+ , в прафазе занимающих позицию $2(a)$, и повороты анионов $HgBr_4^{2-}$; представлению Γ_3 соответствуют повороты анионов вокруг оси шестого порядка прафазы или a фазы I $CsHgBr_3$, а Γ_{11} — их смещения в плоскости YZ структуры фазы I и алогичные смещения ионов цезия, в прафазе размещавшихся в позиции $2(d) - Cs_1^+$ [6, 7].

Однако из анализа структурных данных [2] следует, что искажения симметрии Γ_{11} в фазе III не реализуются, а вот два первых типа легко идентифицируются. Если не учитывать псевдогексагональный характер фазы I и классифицировать механизмы на основе только ромбической симметрии, то развязать их, т. е. выявить собственно III и отделить «квазисобственные» искажения, было бы практически невозможно, так как все они преобразуются по одному и тому же НП V_{3g} группы D_{2h} фазы I. В неравновесном потенциале прафазы присутствует тройное произведение ($M_2^{(3)} \cdot M_4^{(3)} \cdot \Gamma_3$), и при ненулевом $M_4^{(3)}$, т. е. в фазе I, возникновение одной любой из пары величин $M_2^{(3)}$ или Γ_3 неизбежно приводит к появлению (индуцированию) второй.

Учет гексагональной симметрии прафазы позволяет среди функций, образующих базисы одномерного НП ромбической фазы V_{3g} , выделить «сконденсировавшиеся» при гипотетическом переходе компонента многомерных представлений, что важно в данном случае для понимания закономерности образования несоразмерной фазы II. Если второй ПП преобразуется по Γ_3 , удовлетворяющему условию Лифшица, то образование промежуточной несоразмерной фазы между эквитрансляционными ромбической и моноклинной происходить не должно. Подобная ситуация — однокомпонентный ПП и отсутствие несоразмерной фазы — реализуется в сульфате аммония [8]. Иное дело многокомпонентный ПП, когда даже при выполнении условия Лифшица существуют симметрично обусловленные причины появления таких фаз [9, 10]. Так, в случае Cs_2HgBr_4 неравновесная энергия в гексагональной прафазе будет содержать неоднородный член типа $M_4^{(3)} \cdot M_2^{(3)} \cdot (\partial M_2^{(3)} / \partial Z) - \dots$ с M_2 , хотя и удовлетворяющим условию Лифшица, но который в фазе I тем не менее трансформируется в инвариант Лифшица и опишет возникновение фазы II с несоразмерной модуляцией кристаллической решетки в псевдогексагональном направлении a [10].

Механизмы перехода в фазу IV из-за недостатка структурных данных не поддаются анализу, остаются лишь варианты симметрии ПП: M_6 , M_8 , Γ_5 или Γ_9 .

3. Динамический аспект переходов в Cs_2HgBr_4

Многовариантность механизмов возникновения статической картины искажений структуры может быть снята учетом реального поведения динамических параметров кристаллической решетки. Для пзоструктурных кристаллов K_2SO_4 ранее экспериментально было показано наличие в ромбической фазе динамической ориентационной неупорядоченности тетраэдрических анионов [11], причем методы колебательной спектроскопии оказались более надежным индикатором, чем рентгеновская дифракция. Аналогичная ситуация, по-видимому, имеет место и в фазе I Cs_2HgBr_4 , подтверждением чего является наличие квазиупругой компоненты в его спектре, которая отвечает малоугловым ориентационным перескокам групп $HgBr_4^{2-}$. Такие перескоки имеют релаксационный характер, а время релаксаций, как отмечалось выше, составляет $5 \cdot 10^{-13}$ с, т. е. оказывается вполне приемлемым для переориентации тетраэдрических групп на малые углы [12]. Отсутствие заметных аномалий в поведении этого

релаксатора при T_1 и T_2 (рис. 3) указывает уже на иной характер неустойчивости фазы I Cs_2HgBr_4 , а наличие единственного альтернативного механизма (см. п. 2) приводит к выводу, что характер перехода в фазы II и III есть не что иное, как смещение ионов Cs^\dagger . Такому механизму неустойчивости должна бы сопутствовать «мягкая» мода, которую, однако, в спектре фазы I Cs_2HgBr_4 наблюдать не удалось. Причиной этого может быть, во-первых, малая интенсивность из-за происхождения с границы ЗБ, а, во-вторых, наличие аномально широкого крыла рэлеевской линии, ухудшающее разрешение низкочастотного спектра. Отметим, что в кристаллах Cs_2HgBr_4 в аналогичной ситуации наблюдение «мягкой» моды становилось возможным только после «lock-in» перехода [3].

Интересно описанное в п. 1 поведение наиболее низкочастотного колебания, температурная зависимость частоты которого хорошо воспроизводит классическое поведение квадрата III, включая выполнение «закона двойки». Единственным отличием является ее ненулевое значение в точке перехода второго рода T_3 . Такое поведение, по-видимому, есть результат билинейного связывания колебательной степени свободы с квадратом истинного III. А инициирующим механизмом этого перехода, с которым взаимодействует указанная мода, является ориентационное упорядочение комплексов HgBr_4^{2-} , на что указывает критическое сужение квазиупругого пика, соответствующее замедлению перескоков анионов (рис. 3). Такая конкретизация физической реализации III приводит, естественно, и к ограничению вариантов его симметрии. Выпадают из рассмотрения III, описывающие только смещения фрагментов структуры, и остаются M_6 и $\Gamma_9 = E_{2g}$, учитывающие результирующий разворот групп HgBr_4^{2-} .

Особенности и температурное поведение колебательных спектров Cs_2HgBr_4 приводит к заключению, что инициирующим механизмом перехода из фазы I в II и III является смещение ионов Cs^\dagger . В то же время для структуры этих фаз характерно наличие малоугловой ориентационной неупорядоченности тетраэдрических анионов HgBr_4^{2-} , исчезающей при переходе в фазу IV.

Список литературы

- [1] Plesko S., Kind R., Arendt H. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 61. N 1. P. 87—95.
- [2] Altermatt D., Arendt H., Gramlich V., Niggli A., Petter W. // Acta Cryst. 1984. V. B40. N 4. P. 347—350.
- [3] Дмитриев В. П., Юзюк Ю. И., Трегубченко А. В., Ларин Е. С., Кирпленко В. В., Пахомов В. И. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 4. С. 1214—1216.
- [4] Shiozaki S., Sawada A., Ishibashi Y., Takagi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1977. V. 43. N 3. P. 1314—1321.
- [5] Petzelt J., Kozlov G. V., Volkov A. A., Ishibashi Y. // Z. Physik. 1979. V. B33. N 2. P. 368—379.
- [6] Sawada A., Takagi Y., Makita Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 41. N 1. P. 174—181.
- [7] Торгашев В. И., Юзюк Ю. И., Рабкин Л. М., Федосюк Р. М. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 1. С. 143—150.
- [8] Sawada A., Takagi Y., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1973. V. 34. N 3. P. 748—754.
- [9] Крайцман И. Л., Сахненко В. П. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 40. № 5. С. 173—175.
- [10] Крайцман И. Л., Сахненко В. П. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 1. С. 167—169.
- [11] Massa N., Ullman F., Hardy J. R. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 3. P. 1523—1540.
- [12] Unruh H.-G., Eller W., Kirf G. // Phys. St. Sol. (a). 1979. V. 55. N 1. P. 173—180.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ
Ростов-на-Дону

Поступило в Редакцию
13 июня 1988 г.
В окончательной редакции
21 ноября 1988 г.