

05;10

Динамика решетки, силовые константы и дисперсия фононов в модельных сегнетоэластиках Hg_2I_2

© Е.М. Рогинский, А.А. Квасов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов

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

Université de Lausanne, CH-1015 Lausanne, Suisse

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия

E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 декабря 2012 г.

Вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра кристаллов Hg_2I_2 . Выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию. При возрастании давления обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA -ветви (мягкой моды) в X -точке границы зоны Бриллюэна.

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) при комнатной температуре имеют очень простую структуру, состоящую из параллельных оптической оси $C_4(Z)$ цепочек линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом и образующих объемно-центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Кристаллы Hg_2I_2 обладают уникальными физическими свойствами, в частности, рекордно высоким двулучепреломлением ($\Delta n = +1.48$), рекордно низкой скоростью TA -звука в твердом теле ($V = 253 \text{ m/s}$) и рекордно высокими акустооптическими константами (например, $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ CGS units}$ для TA -волн) [2].

Значительное внимание к этим объектам связано также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до $T_c = 186 \text{ K}$ (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144 \text{ K}$ (Hg_2Br_2) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. Однако в изоморфном Hg_2I_2 ФП не происходит даже при охлаждении до очень низких температур,

вплоть до 1.5 К. Hg_2I_2 — это виртуальный сегнетоэластик ($T_c \approx -20$ К), и ФП в нем удастся реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении 9 Кбар ($T = 300$ К) [3].

При расчетах силовых констант и дисперсионных кривых был использован известный в научных кругах программный продукт LADY [4]. С помощью этой программы был выполнен анализ различных моделей потенциала в применении к вычислениям вышеуказанных параметров. Оказалось, что простейшая в использовании модель потенциала — модель „жестких ионов“ (RIM) несостоятельна в описании физических свойств кристаллов H_2I_2 и не позволяет получить удовлетворительную корреляцию экспериментальных и теоретических данных. Аналогичная ситуация наблюдалась также в случае исследования кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 [5,6].

Достаточно простым и широко используемым способом задания потенциальной функции (ПФ) кристалла является модель атом-атомных потенциалов (IAP), основанная на представлении потенциальной функции V в виде суммы парных потенциалов, каждый из которых зависит от расстояний между атомами R_{ij} , а также от типа связи и природы взаимодействующих атомов:

$$V = \sum_{i < j} \phi(R_{i,j}), \quad (1)$$

где ϕ — потенциальная функция, описывающая взаимодействие между парой атомов.

В качестве потенциальной функции ϕ может быть выбрана любая аналитическая функция, описывающая парное взаимодействие. Мы пользовались моделью Борна–Кармана. В рамках этой модели достаточно задать два параметра потенциальной функции ϕ : $A = \phi''$ и $B = \phi'/R$ для заданного диапазона расстояний R между взаимодействующими парами атомов. Поэтому на начальной стадии для расчетов была использована именно эта модель, однако стало понятно, что невозможно подобрать параметры ПФ в рамках только модели IAP, так чтобы значения рассчитанных частот фононов удовлетворяли известным экспериментальным данным.

В дальнейших расчетах мы попытались использовать модель валентно-силового поля (VFF). Модель VFF сравнительно проста, хорошо разработана, накоплен большой опыт ее применений в теории колебаний молекул, значения параметров допускают интерпретацию в

терминах пространственного и химического строения. Поэтому модель VFF широко применяется в изучении динамики решеток не только ковалентных, но и ионных, ионно-ковалентных и молекулярных кристаллов.

В модели VFF потенциальная энергия во внутренних координатах q имеет вид квадратичной формы:

$$V^{VFF} = \frac{1}{2} \sum_{mn} F_{mn} \Delta q_m \Delta q_n, \quad (2)$$

где F_{mn} — матрица силовых постоянных, Δq — приращение внутренних валентных координат.

Модель VFF относительно проста, но в ней не учитывается дальнедействующее взаимодействие, в результате в рамках этой модели невозможно описать продольно-поперечное расщепление оптических ветвей. Вместо частот продольных и поперечных фононов она дает усредненную частоту „механического“ колебания, следовательно данная модель требует дополнения. LO – TO -расщепление возникает в кристаллах с дальнедействующим взаимодействием, например в кристаллах с ионной связью, где в качестве дальнедействующего поля выступает кулоновское взаимодействие.

Для более точного описания, с учетом продольно-поперечного расщепления оптических ветвей, нами была разработана и использована так называемая гибридная модель. Эта модель является комбинацией моделей VFF и модели жестких ионов RIM. В модели RIM кристалл состоит из изолированных сферических ионов с ионным зарядом z_i . При этом потенциальная функция представляет собой сумму электростатического и некулоновского потенциалов:

$$V^{RIM}(x) = U(x) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}}. \quad (3)$$

Как уже упоминалось выше, для получения LO – TO -расщепления потенциальная функция должна содержать член, учитывающий дальнедействующее взаимодействие. Модель RIM включает в себя вышеупомянутый вклад, но, поскольку описывает взаимодействие между всеми атомами, противоречит эксперименту, так как известно, что внутри молекулы I–Hg–Hg–I связи, строго говоря, ионно-ковалентные. Следовательно, необходимо расширить модель и ввести кулоновский потенциал (COU) таким образом, чтобы внутри молекулы оставалась

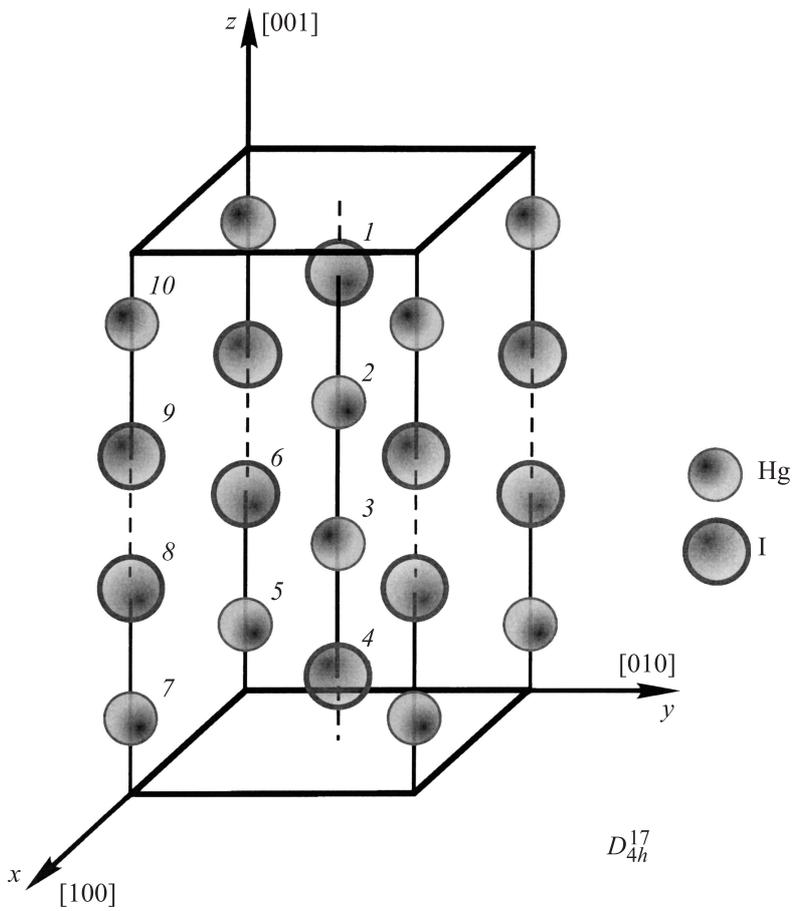


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллов Hg_2I_2 .

ковалентная составляющая потенциала. В результате в данной гибридной модели мы имеем молекулы I-Hg-Hg-I , внутри которых связи ионно-ковалентные, а между молекулами взаимодействие смешанное — суперпозиция потенциалов из моделей VFF и RIM. В гибридной модели нам удалось описать поведение ветвей дисперсионных зависимостей кристаллов Hg_2I_2 , в том числе продольно-поперечное расщепление

Таблица 1. Частоты оптических и акустических фононов кристаллов Hg_2I_2 в тетрагональной и ромбической фазах

Тетрагональная фаза					Ромбическая фаза ($P = 10$ kbar)				
		Экспе- римент	Теория	$\Gamma(D_{4h}^{17})$			Экспе- римент	Теория	
Raman, cm^{-1}	ν_1	30	29.8	E_g	Raman, cm^{-1}	ν_1	28.6	29.1	
	ν_2	74	73.3	E_g		ν_2	77.6	72.4	
	ν_3	113	112	A_{1g}		ν_3	115.5	111.8	
	ν_4	192	191.8	A_{1g}		ν_4	192.2	192.0	
IR, cm^{-1}	ν_5^T	41	41.3	$E_u TO$	IR, cm^{-1}	$\nu_5^{T'}$	—	50.1	
	ν_5^L	72	70.8	$E_u LO$		$\nu_5^{L'}$	—	66.1	
	ν_6^T	129	136.4	$A_{2u} TO$		$\nu_6^{T'}$	—	135.9	
	ν_6^L	150	148	$A_{2u} LO$		$\nu_6^{L'}$	—	188.0	
Acoustic, 10^3 m/s	$V_{[110]}^{[1\bar{1}0]}$	0.253	0.212	$E_u TA$		ν_{sm}	8	—	
	$V_{[100]}^{[001]}$	0.871	0.877	$A_{2u} TA$		ν_{LA}'	34	39.2	
	$V_{[110]}^{[110]}$	1.79	1.74	$E_u LA$		ν_{TA}'	27	34.4	

оптических ветвей за счет введения модели RIM, и получить значения частот фононов, близкие к полученным экспериментально.

В рамках гибридной модели впервые удалось получить хорошее согласие результатов модельных расчетов с известными экспериментальными значениями частот фононов как в центре (Γ -точка), так и на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) (X -точка), включая $LO-TO$ -расщепление оптических нечетных фононов. Были вычислены и построены дисперсионные кривые в двух высокосимметричных направлениях, получены параметры потенциала и распределение плотности однофононных состояний.

Для расчетов частот колебаний в программе LADY необходимо в рамках определенной модели задать потенциальную функцию, описывающую зависимость внутренней потенциальной энергии кристалла от координаты. Нами решалась обратная задача: по известным из эксперимента частотам в центре и на границе ЗБ в направлении $[110]$ (X -точка) находилась ПФ. Из теоретико-группового рассмотрения правил отбора в колебательных спектрах Hg_2NaI_2 (для случая одной линейной молекулы в примитивной ячейке) следует, что в спектрах комбинацион-

Таблица 2. Константы модели валентно-силового поля

Силовая постоянная (СП)	Связь	Длина связи*	Значение СП**
k_1	I ₈ –I ₉	3.5527	0.12
k_2	I ₈ –I ₄	4.1444	0.02
k_3	Hg ₇ –Hg ₃	4.6674	0.01
k_4	Hg ₂ –I ₈	4.6751	0.05
k_5	I ₈ –I ₆	4.9200	0.0186
b_1	I ₄ –Hg ₃ –Hg ₂	180.00	0.3
b_2	I ₄ –Hg ₅ –Hg ₇	45.43	0.03
b_3	Hg ₃ –I ₈ –I ₆	45.43	0.03

* длины для валентных связей указаны в Å, для валентных углов в градусах.

** значение СП для валентных связей указано в mдуп/Å, для валентных углов в mдуп/°.

Таблица 3. Константы межатомных потенциалов (модель Борна–Кармана)

Atoms pair	R_{\min}	R_{\max}	$A, 10^{-18} \text{ J/Å}^2$	$B, 10^{-18} \text{ J/Å}^2$
Hg–Hg	2.5	2.8	1.45	0.0086
Hg–I	2.5	2.8	0.8	0.00865
Hg–I	3.2	3.6	0.032	–0.01691

ного рассеяния активны четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии E_g и два полносимметричных A_{1g} [7]. Первое колебание симметрии E_g — это либрация (ν_1), качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y). Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям Hg–Hg (ν_3) и Hg–I (ν_4). В ИК-спектрах разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6) [8], соответствующие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z соответственно. Частоты этих колебаний в центре ЗБ (Γ -точка) приведены в табл. 1, силовые постоянные и константы межатомных потенциалов модели Борна–Кармана представлены в табл. 2 и 3 соответственно. Значения частот фононов в X -точке ЗБ определялись из экспериментального наблюдения при высоком гидростатическом давлении $P \geq P_c$ (P_c — давление ФП) возгорания нечетных (акустических)

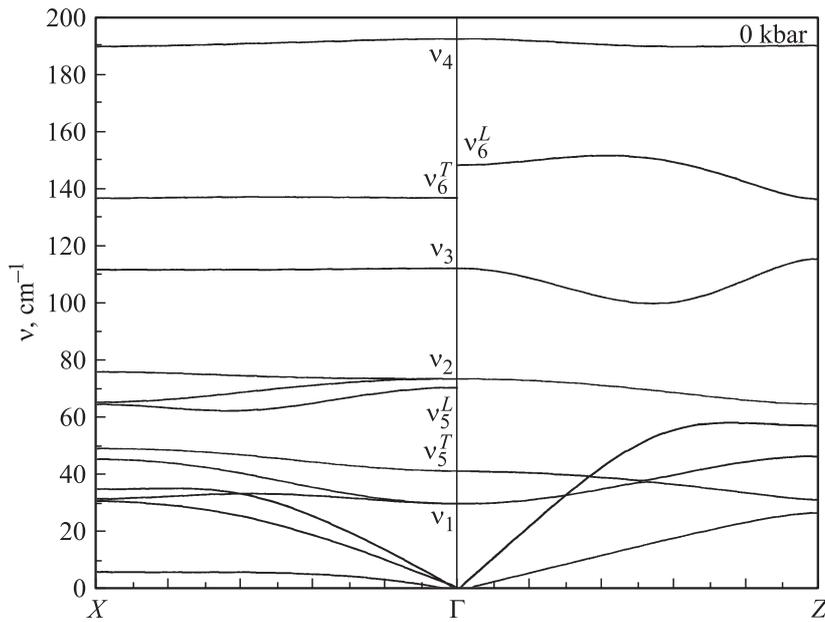


Рис. 2. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2I_2 для высокосимметричных направлений $X-\Gamma-Z$ в зоне Бриллюэна.

колебаний в спектре комбинационного рассеяния (СКР), проявление которых было индуцировано фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ перебросом в ЗБ (см. табл. 1, симметрия колебаний указана в среднем столбце, пары взаимодействующих атомов показаны на рис. 1). Частоты возгорающих в СКР нечетных фононов ν'_{sm} (TA_1), ν'_{LA} (LA), ν'_{TA} (TA_2) при $P > P_c$ приведены в табл. 1 в столбце „Эксперимент“ в части „Ромбическая фаза“. Вычисленные частоты на границе ЗБ (X -точка) при высоком гидростатическом давлении $P = 10$ Кбар приведены в колонке „Теория“ (табл. 1). Частота мягкой моды в X -точке границы ЗБ становится мнимой при $P > P_c$, поэтому не представлена в таблице. Значения частот либрационного ν_1 , деформационного ν_2 и валентных колебаний ν_3 , ν_4 , полученные из эксперимента, приведены в столбце „Эксперимент“ в части таблицы „Ромбическая фаза“ в сравнении с полученными в результате расчета. Частоты вычисленных нечетных продольных и поперечных ИК-активных фононов ν_5 , ν_6 на границе ЗБ (X -точка)

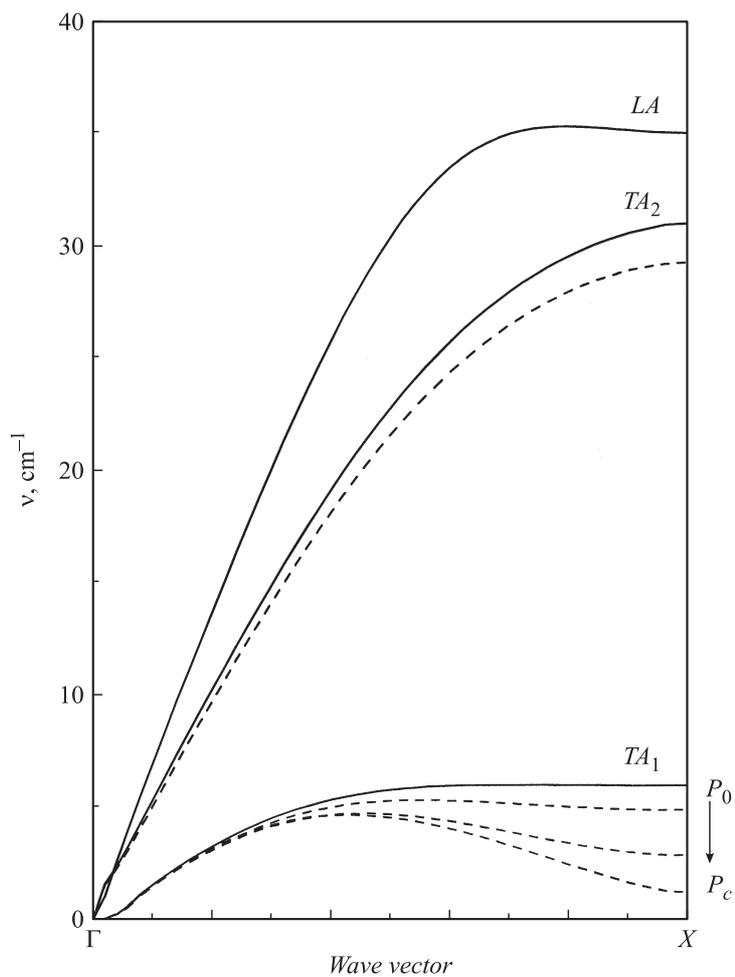


Рис. 3. Барическое поведение дисперсии акустических фононов в кристаллах Hg_2I_2 при различных гидростатических давлениях (P_0 — атмосферное давление, $P_c = 9.5$ Kbar).

также представлены в таблице. К сожалению, отсутствуют сведения об экспериментальных значениях частот этих фононов. В целом в таблице можно наблюдать хорошее согласие эксперимента с расчетами.

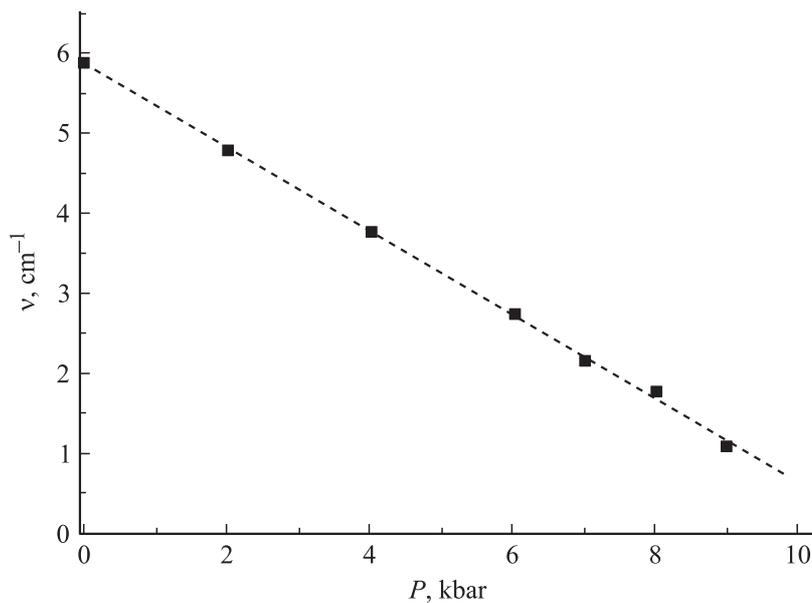


Рис. 4. Зависимость частоты мягкой моды (TA_1) в X -точке границы зоны Бриллюэна от давления в кристаллах Hg_2I_2 (точки — результаты модельного расчета, сплошная кривая — линейная аппроксимация).

В рамках разработанной гибридной модели нам удалось получить вполне удовлетворительные результаты для значений частот фононов как в центре, так и на границе ЗБ (см. табл. 1), а также построить дисперсионные кривые для двух высокосимметричных направлений $\Gamma \rightarrow X$ и $\Gamma \rightarrow Z$ в ЗБ кристаллов Hg_2I_2 (рис. 2). Следует отметить, что поведение частот фононов и их дисперсионных кривых соответствует ожидаемым эффектам, в том числе вырожденные колебания симметрии $E_{g,u}$ демонстрируют снятие вырождения при понижении симметрии и соответствующие расщепления. Все дисперсионные ветви оптических колебаний имеют малую дисперсию, что и должно иметь место в случае внутримолекулярных колебаний в рассматриваемых квазимолекулярных кристаллах. Самый „медленный“ акустический фонон (TA_1) является самым низкочастотным и на границе зоны Бриллюэна (X -точка) и, как будет показано ниже, проявляет мягкомодовое поведение.

В дальнейшем в работе был выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на динамику решетки кристаллов Hg_2I_2 , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах (рис. 3). При возрастании давления было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA_1 -ветви (мягкой моды) в X-точке границы зоны Бриллюэна. Ранее смягчение мягкой моды было получено экспериментально при помощи изучения поведения обертона мягкой моды в зависимости от давления [9]. Полученная барическая зависимость частоты мягкой моды кристаллов Hg_2I_2 (рис. 4) хорошо аппроксимируется линейной зависимостью; аналогичная зависимость прослеживается и в эксперименте [10]. Также было найдено критическое значение давления, при котором происходит конденсация этой мягкой моды ($\nu_{sm} = 0$), т. е. реализуется несобственный сегнетоэластический фазовый переход. Значение критического давления P_c , равное 9.5 Kbar, хорошо совпадает с экспериментальными значениями, полученными ранее ($P_c = 9$ Kbar) [10].

Данная работа поддержана программами президиума РАН (П-20) и ОФН РАН.

Список литературы

- [1] Kars M., Roisnel T., Dorcet V., Rebbah A., Carlos O.-D.L. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68.
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov, CSFR, 1989.
- [3] Каплянский А.А., Кнорр К., Марков Ю.Ф., Тураев А.Ш. // ФТТ. 1994. Т. 36. С. 2744.
- [4] Smirnov M.B., Kazimirov V.Yu. // LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications, E14-2001-159, 2001.
- [5] Квасов А.А., Марков Ю.Ф., Рогинский Е.М., Смирнов М.Б. // ФТТ. 2009. Т. 51. С. 1349.
- [6] Рогинский Е.М., Квасов А.А., Марков Ю.Ф., Смирнов М.Ю. // Письма в ЖТФ. 2012. Т. 38. С. 17.
- [7] Petzelt J., Matyas M., Kroupa J., Barta C. // Czech. J. Phys. 1978. V. 28. P. 357.
- [8] Барта Ч., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Нахабцев Д.В. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 580.
- [9] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 2500.
- [10] Марков Ю.Ф., Тураев А.Ш. // Письма в ЖЭТФ. 1996. Т. 63. С. 227.