

УДК 5.7.226.82
 © 1991

АКТИВАЦИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ФОНОНОВ В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА СОРАЗМЕРНО МОДУЛИРОВАННЫХ ФАЗ КРИСТАЛЛА $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$

В. И. Торгашев, Ю. И. Юзюк, Ю. И. Дурнев

Исследованы низкочастотные ($\nu < 50 \text{ см}^{-1}$) поляризованные спектры КР кристалла ТМАТС—Zn в температурном диапазоне $300 > T > 100 \text{ К}$, включающем точки известных в этом соединении структурных фазовых переходов. В соразмерно-модулированных низкосимметричных фазах обнаружено «возгорание» линий с частотами ниже 17 см^{-1} . Показано, что эти линии соответствуют фононам поперечных акустических ветвей в $\Gamma-\Sigma-X$ направлении нормальной фазы, попавших в центр зоны в результате мультипликации элементарной ячейки. Установлено резкое падение релаксационного вклада в спектр рассеяния на частотах ниже 20 см^{-1} в фазах V и VI, что связывается с процессами упорядочения кристаллической решетки.

Тетраметиламмоний тетрахлоорцинкат $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{ZnCl}_4$ (или сокращенно ТМАТС—Zn) принадлежит к изоморфному классу соединений $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{MX}_4$, где $\text{M}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Mn}, \dots$, $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, и в своей высокотемпературной нормальной фазе имеет структуру типа β -сульфата калия, описываемую пространственной группой $Pnma-D_{2h}^{16}$ с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке [1]. Во многих кристаллах этого семейства при охлаждении наблюдается каскад фазовых переходов в несоразмерно- и соразмерно-модулированные фазы с вектором модуляции, параллельным псевдогексагональной a -оси [2]. В работе [3] предложена единая фазовая $p-T$ диаграмма, причем на ней каждому представителю семейства соответствует определенное сечение.

При нормальном давлении в кристалле ТМАТС—Zn имеет место следующая последовательность фазовых переходов [4]. Переход из нормальной (I) в несоразмерную (II) фазу наблюдается при температуре $T_i \approx 296 \text{ К}$: вектор несоразмерной модуляции близок к $\mathbf{q}_x \approx 0.42 \mathbf{a}^*$. Ниже $T_c \approx 281 \text{ К}$ кристалл переходит в сегнетоэлектрическое состояние (III) с симметрией $Pn2_1a-C_{2v}^9$ и упятеренным a -параметром элементарной ячейки ($\mathbf{q}_x = 2\mathbf{a}^*/5$). При дальнейшем охлаждении кристалл при $T_1 \approx 277 \text{ К}$ фазовым переходом первого рода переходит в сегнетоэластическое состояние (IV) с $\mathbf{q}_x = \mathbf{a}^*/3$ (имеет место утроение относительно нормальной фазы a -параметра элементарной ячейки), описываемое пространственной группой $P2_1/n11-C_{2h}^5$. Эта соразмерно-модулированная сегнетоэластическая фаза стабильна в довольно широком интервале вплоть до $T_2 \approx 176 \text{ К}$. Ниже T_2 модуляция вдоль a -оси исчезает, параметры ячейки новой моноклинной фазы V близки к соответствующим значениям нормальной фазы I, а ее симметрия описывается пространственной группой $P112_1/a-C_{2v}^5$. Этот фазовый переход между двумя сегнетоэластическими фазами существенно первого рода и сопровождается большими деформациями, которые часто приводят к растрескиванию образца. Еще ниже по температуре при $T_3 \approx 155 \text{ К}$ кристалл вновь переходит в соразмерно-модулированную вдоль a -оси ($\mathbf{q}_x = \mathbf{a}^*/3$) фазу, симметрия которой, однако, ромбическая $P2_12_12_1-D_2^1$.

Динамическое поведение ТМАТС—Zn изучалось методами нейтронного рассеяния [5, 6], комбинационного рассеяния света [7-10], рассеяния Мандельштама—Бриллюэна [11, 12], ультразвука [13, 14]. Эти исследования показали, что более высокотемпературные переходы не вызваны нестабильностью какой-либо фононной ветви и мягкая мода не наблюдалась. Однако наблюдалось существенное смягчение сдвигового упругого модуля C_{55} в несоразмерной фазе примерно на 35 % [14], которое, как предположено, является следствием солитон-фононного взаимодействия. Что касается КР-спектроскопических исследований ТМАТС—Zn, то в них основное внимание уделено изучению внутренних мод.

С другой стороны, в настоящее время достоверно установлено, что в периодических слоистых средах (политипных кристаллах, сверхрешетках и т. д.) спектроскопическими методами можно наблюдать активацию акустических мод с ненулевыми волновыми векторами k в направлении, перпендикулярном слоям. Эти моды становятся эффективно длинноволновыми и, следовательно, ИК- и КР-активными в силу свертывания зоны Бриллюэна при переходах в длиннопериодические фазы (состояния). Аналогичное явление должно иметь место в кристаллах при последовательных фазовых переходах с изменением трансляционного периода решетки. Однако, насколько нам известно, эта проблема до сих пор систематически не рассматривалась. Отметим лишь краткое сообщение на эту тему для кристаллов Rb_2ZnCl_4 и Rb_2CoCl_4 [15].

Необычные последовательности трансформации трансляционной периодичности при фазовых переходах в ТМАТС—Zn делают этот кристалл в этом смысле весьма перспективным объектом исследований. В данном сообщении исследован процесс активации акустических мод в соразмерно-модулированных фазах (с утроением периода ячейки) кристалла ТМАТС—Zn.

1. Техника эксперимента

Монокристаллы ТМАТС—Zn хорошего оптического качества были выращены из водного раствора по методике, описанной в [16]. Образцы для исследований размером $2 \times 3 \times 4$ мм вырезались из несдвоенных областей монокристалла, которые определялись в поляризованном свете. Точность вырезки граней параллелепипедного образца относительно кристаллографических осей нормальной фазы I определялась методом рентгеновской дифракции по известным параметрам элементарной ячейки ($a=12.268$, $b=8.946$, $c=15.515$ Å) и отклонение не превышало ± 1 град.

Спектры комбинационного рассеяния получены на спектрометре ДФС-24 со стандартным оснащением. В качестве источника излучения использовался аргоновый лазер ($\lambda=488$ нм) марки ILA-120. Эксперименты проводились для 90-градусной схемы рассеяния.

Температурные измерения проводились с использованием кварцевого оптического криостата проточного типа с использованием в качестве хладагента паров жидкого азота. Точность измерения температуры ± 1 К, а ее стабилизации ± 0.2 К.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показаны спектры КР кристалла ТМАТС—Zn в ориентации $(aa) b$, соответствующей полносимметричным модам. В этой работе мы исследуем только наиболее низкочастотную область спектра (ниже 50 см^{-1}) в соответствии с поставленной задачей. Самая низкочастотная линия вблизи 26 см^{-1} в фазах I—III, вероятно, соответствует сдвиговой моде двух слоев пакетов, перпендикулярных псевдогексагональной a -оси. По крайней мере значение частоты этой моды, оцененное из акустических данных [11-14], должно лежать в интервале $25-28 \text{ см}^{-1}$. Мода 26 см^{-1}

имеет сравнительно большую интенсивность для aa - и cc -компонент тензора КР, тогда как bb -компонента значительно слабее. Довольно интенсивная линия с близкой частотой наблюдается в c (bc) b -ориентации, соответствующей фононам B_{3g} -симметрии. Это служит дополнительным аргументом в пользу предложенной идентификации этой линии как соответствующей жесткослоевой моде, поскольку в высокотемпературной прафазе D_{6h}^+ -симметрии, реально наблюдающейся в ряде кристаллов этого структурного типа при высоких температурах, жесткослоевая трансляция имеет E_{2g} -симметрию и при переходе в фазу D_{2h}^{16} расщепляется именно на $A_g + B_{3g}$ компоненты.

Отметим одну характерную особенность низкочастотных спектров

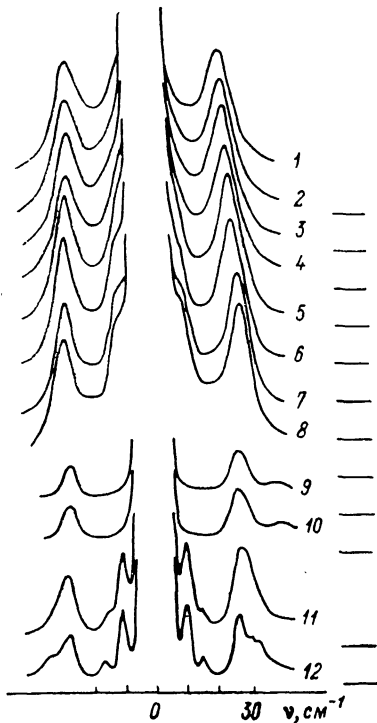


Рис. 1. Температурная эволюция низкочастотных спектров КР кристалла ТМАТС—Zn в ориентации c (aa) b .

Уровень фона показан горизонтальными линиями. T , К: 1 — 300, 2 — 282, 3 — 277, 4 — 271, 5 — 250, 6 — 230, 7 — 200, 8 — 180, 9 — 172, 10 — 157, 11 — 152, 12 — 115.

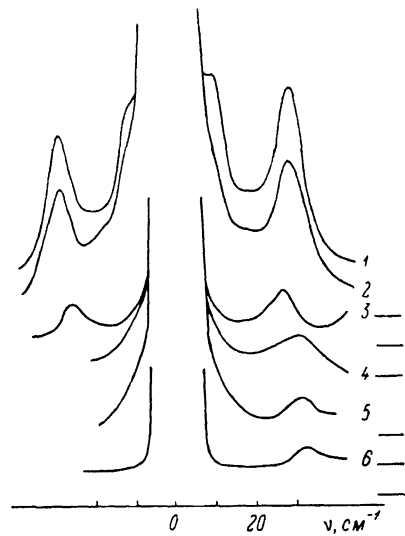


Рис. 2. Низкочастотная часть спектров КР кристалла ТМАТС—Zn в фазе IV при 180 К.

Ориентации: 1 — c (aa) b , 2 — a (cc) b , 3 — c (bb) a , 4 — c (bc) b , 5 — c (ac) b , 6 — c (ba) b .

в фазах I—IV: присутствие (во всех спектрах!) довольно интенсивных релаксационных хвостов вблизи рэлеевской линии, наиболее ярко выраженных в ориентациях c (aa) b и a (cc) b (рис. 2), что указывает на существование определенного разупорядочения (возможно, ориентационного типа) кристаллической решетки в этих фазах.

По мере дальнейшего понижения температуры в фазе IV из рэлеевской линии появляется линия вблизи 10 см^{-1} , которая отчетливо видна только в ориентации c (aa) b (рис. 2).

Переход IV—V между двумя сегнетоэластическими моноклинными фазами, одна из которых (IV) соразмерно модулирована (утроен a -период ячейки), а другая — нет, сопровождается скачкообразным исчезновением линии 10 см^{-1} и существенным падением релаксационного вклада (рис. 1) в спектр рассеяния света на частотах ниже 20 см^{-1} . Такая трансформация спектра, с одной стороны, безусловно свидетельствует о повышении трансляционной симметрии до нормальной, а с другой — о существенном упорядочении решетки, произошедшем в фазе V.

При переходе V—VI в низкочастотной области спектра в c (aa) b -ориентации скачкообразно «возгораются» две линии на частотах 11 и 16 см^{-1} . При дальнейшем понижении температуры их частоты остаются

практически неизменными, а линия вблизи 30 см^{-1} расщепляется на три компоненты (рис. 1). В спектре c (bc) b -ориентации, соответствующей фононам B_3 -симметрии пространственной группы D_2^1 , также возгорается линия вблизи 16 см^{-1} , и ее интенсивность выше, чем в c (aa) b -ориентации (рис. 3). Описанная трансформация в этой области спектра совершенно определенно свидетельствует о том, что фаза VI вновь мультиплицируется.

3. Обсуждение

Используя известные упругие модули [11-14] кристалла ТМАТС—Zn в фазе I и значения частот низколежащих оптических мод, можно рассчитать полуколичественно дисперсию низкочастотных фононных ветвей спектра. Такая процедура была осуществлена, и на рис. 4 показаны дисперсионные зависимости акустических ветвей в направлении $\Gamma-\Sigma-X$ зоны Бриллюэна фазы I. При формировании картины фононной дисперсии в соразмерно-модулированных фазах мы считали, что приближение простого отображения дисперсионных ветвей на меньшие по размеру зоны Бриллюэна соразмерно-модулированных фаз III, IV, VI является довольно хорошим в силу трансляционной природы этих мод, поскольку они соответствуют движениям слоевых пакетов (элементарных

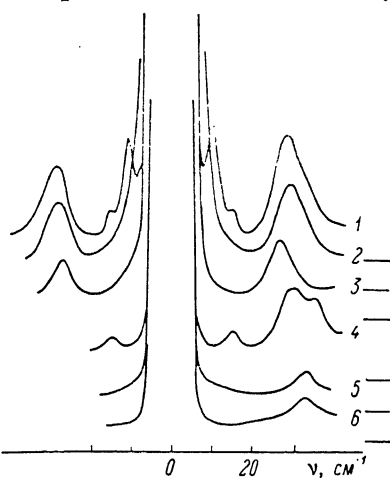


Рис. 3. Низкочастотная часть спектров КР кристалла ТМАТС—Zn в фазе VI при 150 К. Ориентации: 1 — c (aa) b , 2 — a (cc, b), 3 — c (bb) a , 4 — c (bc) b , 5 — c (ac) b , 6 — c (ba) b .

ячеек) как целого; при этом надо полагать, что образующиеся энергетические щели малы.

При мультипликации ячейки вдоль a -направления в фазах III, IV и VI в центры зон Бриллюэна этих фаз попадают Σ -фононы со следующей корреляцией неприводимых представлений (нумерация представлений в Σ -точках фазы I соответствует таблицам Ковалева [17]):

а) в фазе III симметрии $Pn2_1a$

$Pn2_1a$ ($q_x = 2a^*/5$)	$Pn2_1a$ ($q = 0$)	$Pn2_1a$ ($q_x = a^*/5$)	$Pn2_1a$ ($q = 0$)
$\Sigma_1 \rightarrow$	$A_1 + B_2$	$\Sigma_1 \rightarrow$	$A_2 + B_1$ ($bc; c$)
$\Sigma_2 \rightarrow$	$A_1 + B_1$	$\Sigma_2 \rightarrow$	$A_1 + B_2$ ($ab; a$)
$\Sigma_3 \rightarrow$	$A_2 + B_1$	$\Sigma_3 \rightarrow$	$B_2 + A_1$ ($a^2, b^2, c^2; b$)
$\Sigma_4 \rightarrow$	$A_2 + B_1$	$\Sigma_4 \rightarrow$	$B_1 + A_2$ (ac)

б) в фазах IV и VI симметрии $P2_1/n11$ ($2_1 \parallel a$ -оси) и $P2_12_12_1$

	$P2_1/n11$ ($q = \nu$)	$Pn2_1a$ ($q_x = a^*/3$)	$P2_12_12_1$ ($q = 0$)
(ab, ac)	$B_g + B_u$	$\leftarrow \Sigma_1 \rightarrow$	$B_1 + B_2$ ($ac; b$)
(b, c)	$B_u + B_g$	$\leftarrow \Sigma_2 \rightarrow$	$B_2 + B_1$ ($ab; c$)
(a)	$A_u + A_g$	$\leftarrow \Sigma_3 \rightarrow$	$A + B_3$ ($bc; a$)
(a^2, b^2, c^2, bc)	$A_g + A_u$	$\leftarrow \Sigma_4 \rightarrow$	$B_3 + A$ (a^2, b^2, c^2)

В скобках рядом с символами Милликена неприводимых представлений центров зон соразмерно-модулированных фаз указаны ИК- и КР-активности соответствующих мод.

В соответствии с приведенной корреляцией и полуколичественной картиной зонной дисперсии акустических ветвей в КР спектрах фазы IV

ниже 17 см^{-1} должны наблюдаться две линии A_g -симметрии, соответствующие Σ_3 - и Σ_4 -фононам поперечных акустических ветвей фазы I. Из рис. 4 видно, что энергетическая щель между этими модами чуть больше 1 см^{-1} , что меньше разрешающей способности нашего спектрометра. Поэтому возгорающаяся линия 11 см^{-1} в этой фазе, по-видимому, состоит из двух компонент.

В фазе VI Σ_3 и Σ_4 поперечные фононы должны дать по две линии в диагональных ориентациях для двух A -фононов и в (bc) -ориентации для B_3 -фононов. Однако и здесь энергетическая разница между ними не должна быть велика. Как видно из рис. 3, линия 11 см^{-1} определенно соответствует полносимметричным модам, а линия 16 см^{-1} — B_3 модам. Безусловно, здесь имеется некоторая неоднозначность, поскольку слабая линия 16 см^{-1} присутствует в спектре $c(aa) b$ и ее можно было бы считать второй компонентой двух ожидаемых A -линий. Однако эта линия в ориентации $c(bc) b$ несколько интенсивнее и, вероятно, все же неполносимметричные моды B_3 -симметрии имеют частоты вблизи 16 см^{-1} . Появление же этой линии в $c(aa) b$ спектре можно отнести за счет деполаризационных нарушений вследствие возникающей доменной структуры. По крайней мере деполаризация более высокочастотного спектра в фазах V и VI определенно имеет место. Однако для однозначного ответа необходимо проведение

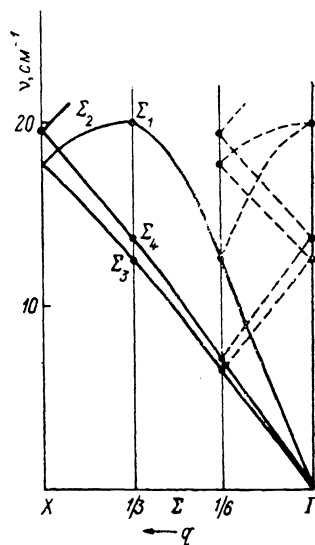


Рис. 4. Расчетные дисперсионные зависимости трех акустических ветвей кристалла ТМАТС—Zn в Γ — Σ — X направлении.

Штриховые линии — отображение ветвей на зону Бриллюэна соразмерно-модулированных фаз.

эксперимента на монокристаллических образцах, чего мы не в состоянии были осуществить технически.

Некоторое количественное несоответствие экспериментальных частот и ожидаемых, согласно рис. 4, вполне объяснимо 5%-ным допуском для значений упругих модулей [11–14], большой разницей температурного интервала между фазой I, для которой проводился расчет, и областями существования фаз IV и VI, где экспериментально наблюдались возгорающиеся линии. Наконец, не следует забывать упрощенность используемого расчета дисперсионных зависимостей акустических ветвей, когда мы использовали для них простую синусную дисперсию для зоны Джонса. В работе [6] исследовалась поперечная акустическая ветвь кристалла d -ТМАТС—Zn методом нейтронного рассеяния, и она лежит немного ниже расчетных (рис. 4).

Отсутствие в самой низкочастотной области спектра в фазе III каких-либо новых возгорающихся линий вполне объяснимо, поскольку интенсивность возгорающихся жестких мод в низкосимметричной фазе пропорциональна $(T_c - T)^n$, где n — некоторое целое [18], область стабильности фазы III всего около 4° , и эти линии должны быть определенно очень слабыми, если возникающая искаженность решетки невелика (что, по-видимому, действительно имеет место в силу слабой трансформации более высокочастотного спектра), а на сильном релаксационном фоне, присутствующем в спектрах КР фазы, эти линии можно просто не зафиксировать.

- [1] Wiesner J. R., Srivastava R. C., Kennard C. H. L., Di Vaira M., Lingafelter E. C. // *Acta Cryst.* 1967. V. 23. N 3. P. 565—575.
- [2] Sawada S., Shiroishi Y., Yamamoto A., Takashige M., Matsuo M. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1978. V. 44. N 2. P. 687—688.
- [3] Yamada Y., Hamaya N. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 10. P. 3466—3474.
- [4] Tanisaki S., Mashiyama H. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 48. N 1. P. 339—340.
- [5] Marion G., Almairac R., Lefebvre J., Ribet M. // *J. Phys. C.* 1981. V. 14. N 22. P. 3177—3185.
- [6] Iizumi M., Gesi K. // *Physica.* 1983. V. 120B. N 1—3. P. 291—295.
- [7] Takashige M., Nakamura T. // *Ferroelectrics.* 1980. V. 24. N 1—4. P. 143—146.
- [8] Bon A. M., Almairac R., Nassiri P., Benoit C., Ribbet J. L. // *Phys. St. Sol. (b)* 1980. V 101. N 1. P. K87—K91.
- [9] Tang S. H., Looi E. C., Radhakrishna S. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1986. V. 135. N 2. P. 519—522.
- [10] Pal M., Agarwal A., Khandelwal D. P., Bist H. D. // *J. Raman Spect.* 1986. V. 17. N 4. P. 345—349.
- [11] Berger J., Benoit J. P. // *Sol. St. Comm.* 1984. V. 49. N 6. P. 541—542.
- [12] Karajamaki E., Laiho R., Levola T. J. // *Phys. C.* 1983. V. 16. N 34. P. 6531—6538.
- [13] Hoshizaki H., Sawada A., Ishibashi Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1979. V. 47. N 1. P. 341—342.
- [14] Berger J., Benoit J. P., Garland C. W., Wallace P. W. // *J. Physique.* 1986. V. 47. N 3. P. 483—489.
- [15] Волков А. А., Гончаров Ю. Г., Козлов Г. В., Торгашев В. И. // Тез. XII Всес. конф. по физике сегнетоэлектриков. Ростов н/Д, 1989. Т. 1. С. 110.
- [16] Arend H., Perret R., Wüest H., Kerkoc P. // *J. Cryst. Growth.* 1986. V. 74. N 2. P. 321—325.
- [17] Ковалев О. В. Неприводимые представления пространственных групп. Киев, 1961. 153 с.
- [18] Petzelt J., Dvorak V. // *J. Phys. C.* 1976. V. 9. N 10. P. 1571—1601.

Ростовский-на-Дону
государственный университет
НИИФ

Поступило в Редакцию
20 марта 1990 г.
В окончательной редакции
14 мая 1990 г.