

05

Барическое поведение фононов и эффекты фазового перехода в модельных виртуальных сегнетоэластиках Hg_2I_2

© Ю.Ф. Марков¹, В.Ю. Мировицкий², Е.М. Рогинский¹¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург² Институт прикладной физики МАН, Кишинев, Молдова

E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 20 мая 2014 г.

В широком интервале гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния виртуальных сегнетоэластиков — кристаллов Hg_2I_2 . Получены линейные барические зависимости частот фононов ($P < P_c$), а в точке фазового перехода $P_c = 9$ кбар обнаружены скачки и изломы в этих зависимостях. Определены параметры констант Грюнайзена. В спектрах сегнетоэластической фазы ($P < P_c$), в различных поляризациях обнаружено возгорание новых линий из X -точки границы зоны Бриллюэна, в том числе акустических колебаний, поперечного (TA) и продольного (LA). Из анализа экспериментальных и теоретических результатов выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель фазового перехода в этих кристаллах.

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 (Hal = Fe, Cl, Br, I) при комнатной температуре имеют очень простую структуру, состоящую из параллельных оптической оси $C_4(Z)$ цепочек линейных молекул Hal–Hg–Hg–Hal, слабо связанных друг с другом и образующих объемно-центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с 2 молекулами в элементарной ячейке [1,2]. 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 ($V = 253$ м/с) и рекордно высокими акусто-оптическими константами (например, $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18}$ CGS units для TA-волн) [3]. Вышеуказанные уникальные свойства позволяют успешно использовать эти кристаллы в технике в качестве основных элементов

поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров, модуляторов, дефлекторов и др.

Значительный интерес к этому семейству изоморфных кристаллов связан также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до $T_c = 186$ К (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144$ К (Hg_2Br_2) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной ТА-ветви в X-точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ — „перебросом“ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [4].

Однако в изоморфном Hg_2I_2 ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении до очень низких температур, вплоть до 1.5 К, но в Раман-спектрах наблюдается смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [5]. По аналогии с похожими эффектами в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 предполагалось, что это колебание является обертоном мягкой ТА-моды с границы ЗБ (X-точка). Эта интерпретация была подтверждена недавно выполненными полуэмпирическими расчетами силовых констант и дисперсионных зависимостей частот акустических и оптических фононов в кристаллах Hg_2I_2 [6], являющихся при атмосферном давлении виртуальными сегнетоэластиками ($T_c \approx -20$ К). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении 9 kbar ($T = 300$ К) [7].

Оптические измерения кристаллов Hg_2I_2 выполнялись на тройном Раман-спектрометре DILOR-Z24 с использованием гелий-неонового лазера небольшой мощности от нескольких mW до десятков. Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и разрезались по $\{001\}$ плоскостям, а затем образцы для измерений шлифовались и полировались. Изучаемые образцы размером $\sim 5 \times 5 \times 5$ mm помещались в автономную оптическую камеру высокого гидростатического давления, позволяющую проводить поляризационные оптические исследования при давлениях от 1 atm до 15 kbar [8].

На рис. 1 приведены при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении спектры комбинационного рассеяния (СКР) изучаемых монокристаллов Hg_2I_2 . В спектрах наблюдаются по 2 линии ν_1, ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) и ν_3, ν_4 в поляризации ZZ

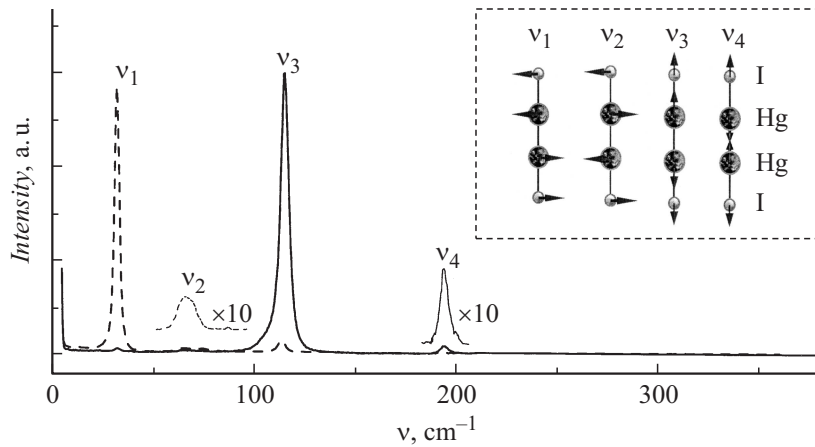


Рис. 1. Раман-спектры в кристаллах Hg_2I_2 и нормальные координаты фононов (вставка). Поляризации: $ZX(YZ)$ — штриховые линии, ZZ — сплошные линии.

(A_{1g} -симметрия), что согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в СКР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$) в примитивной ячейке, разрешены 4 колебания: 2 дважды вырожденных симметрии $E_g(XZ, YZ)$ и 2 полносимметричных $A_{1g}(XX + YY, ZZ)$ (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в СКР). Собственные векторы этих колебаний приведены также на рис. 1 (см. вставку). Следует заметить, что первое колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Hal}-\text{Hg}$ (ν_4).

На рис. 2 приведены экспериментальные зависимости фундаментальных колебаний $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ от гидростатического давления также при комнатной температуре. Видно, что барические зависимости этих фононов могут быть экстраполированы прямыми линиями в области

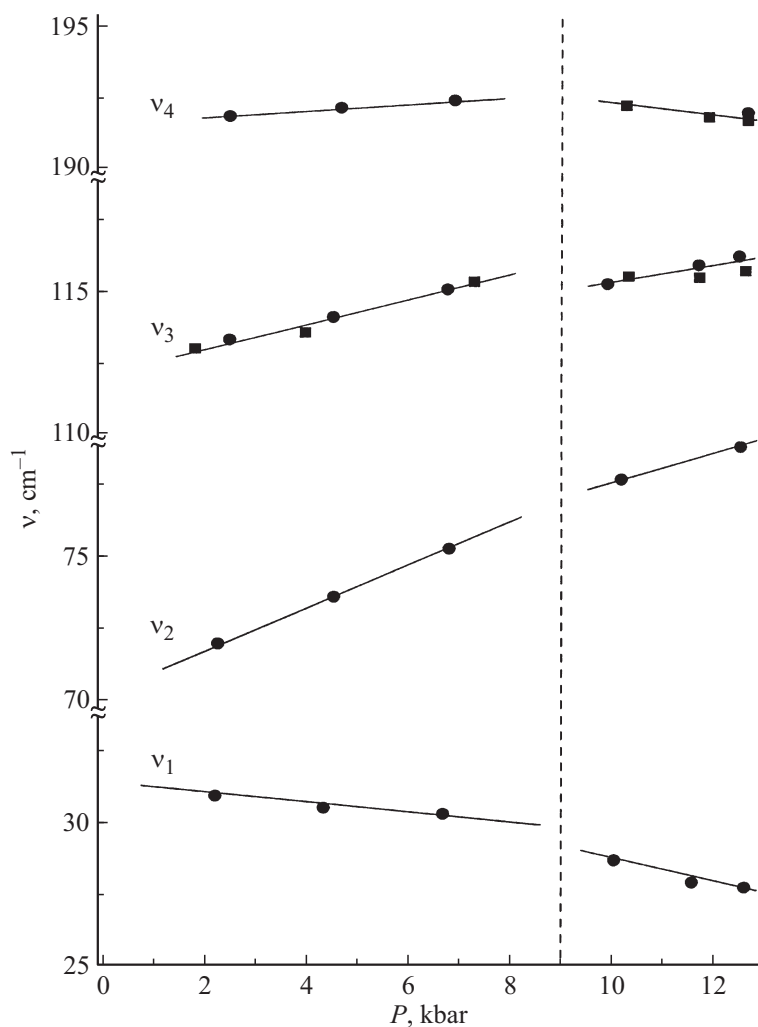


Рис. 2. Барические зависимости поведения частот фононов в кристаллах Hg_2I_2 (сплошные прямые линии — визуализация эксперимента; поляризации: кружки — ZX, квадраты — XX).

Барические коэффициенты частот фононов

Обозначения и частоты фононов при нормальном атмосферном давлении	Симметрия колебаний ($P < P_c$)	Барический коэффициент частоты $dv_i/v_i p \cdot 10^{+3}, \text{bar}^{-1}$	
		($P < P_c$)	($P > P_c$)
$\nu_1 = 31 \text{ cm}^{-1}$	E_g	-4.8	-12
$\nu_2 = 73 \text{ cm}^{-1}$	E_g	10.0	6.4
$\nu_3 = 113 \text{ cm}^{-1}$	A_{1g}	3.8	2.4
$\nu_4 = 192 \text{ cm}^{-1}$	A_{1g}	0.6	-1.2

давлений вплоть до критического $P_c = 9 \text{ kbar}$ (вертикальная штриховая линия соответствует давлению фазового перехода). При $P \geq P_c$ изменяется наклон этих зависимостей, а в случае колебаний ν_1 и ν_3 имеют место небольшие скачки частот этих фононов. Наличие этих эффектов достаточно убедительно демонстрирует наличие фазового перехода в этих кристаллах и его „первородность“, хотя и достаточно слабую. В пользу такой интерпретации свидетельствуют и неоднократные факты разрушения качественных монокристаллов Hg_2I_2 при прохождении „по давлению“ через точку фазового перехода P_c , что обычно может происходить в случае фазовых переходов 1-го рода.

Барические зависимости частот ν_2, ν_3 и ν_4 демонстрируют положительные значения параметров Грюнайзена (см. также таблицу), что обычно имеет место в большинстве кристаллов. Внутримолекулярные валентные колебания $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и колебания $\text{I}-\text{Hg}$ (ν_4) со смещениями атомов (ионов) вдоль оптической оси Z испытывают очень небольшие деформации длин связей, параллельных Z -оси, при приложении гидростатического давления. Этот вывод подтверждается минимальным значением модуля упругой податливости $S_{33} = 1.564 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$ и соответственно аномально большим значением модуля упругости $C_{33} = 104.11 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ [9].

В случае деформационного колебания ν_2 , когда смещения колеблющихся атомов (ионов) происходят главным образом в базисной плоскости (рис. 1), влияние гидростатического давления на частоты зависит в значительной степени от величин соответствующих модулей в базисной плоскости: податливости ($S_{11} = 54.06 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyn}$, например) и упругости ($C_{11} = 14.26 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$), значения модулей

податливости которых в базисной плоскости значительно выше, чем соответствующие значения по оси Z [9]. В результате в этом случае (колебание ν_2) и реализуется большая деформация, приводящая к более значительному увеличению силовых констант, чем в случае колебаний ν_3 и ν_4 , и к более сильной зависимости частоты ν_2 от давления.

Совсем „особняком“ стоит барическое поведение либрационного колебания ν_1 , когда параметр Грюнайзена принимает отрицательные значения, что является довольно редким явлением в кристаллах. Макроскопическое объяснение этого эффекта как-то не очевидно, но можно попытаться связать это аномальное поведение с „игрой“ силовых констант (притяжение I–Hg и отталкивание Hg–Hg или I–I), ответственных за взаимодействие с соседними (по пространственной диагонали) молекулами [6]. Наши предварительные расчеты в рамках теории функционала плотности с использованием эмпирических поправок [10], учитывающих дальнедействующее парное взаимодействие вида C_6R^{-6} , также показали похожее барическое поведение этого фонона ν_1 в центре ЗБ с описанным выше.

Здесь следует сказать несколько слов о барическом поведении частот фононов в сегнетоэластической фазе ($P > P_c$). Как говорилось ранее, частоты ν_1 и ν_3 в точке перехода ($P = P_c$) испытывают небольшие скачки, а их наклон немного изменяется. Следовательно, при фазовом переходе параметры Грюнайзена немного изменяются (см. таблицу), что естественно, так как понижается симметрия кристаллов Hg_2I_2 , изменяются силовые константы, значительно меняются межмолекулярные расстояния и лишь немного внутримолекулярные.

Предполагается, как и в случае кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , при фазовом переходе линейные молекулы I–Hg–Hg–I испытывают небольшой „трапециевидный“ изгиб, что в принципе может переключить знак параметра Грюнайзена, например в случае ν_4 , с положительного значения на отрицательный. Возникновение изгиба молекул деформирует главным образом связь I–Hg, ответственную за колебание ν_4 . Возникшая асимметрия молекул при $P > P_c$ приводит к заметному изменению силовых констант и их соотношения, что может приводить к другой (отрицательной) барической зависимости в случае колебаний ν_4 .

Ранее нами в кристаллах Hg_2I_2 был обнаружен обертоном мягкой моды (2TA) с границы зоны Бриллюэна (X -точка) парафазы и изучена его температурная зависимость ($T > T_c$) [5], а также при высоких

гидростатических давлениях наблюдалось возгорание основного тона мягкой моды (TA_1) в спектрах 1-го порядка, индуцированное фазовым переходом [7]. Таким образом, уже имелась некоторая экспериментальная база и вычисленная дисперсия фононов [6] для дальнейшего изучения эффектов фазового перехода в этих кристаллах.

При изучении фазовых переходов в изоморфных кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 наблюдались новые линии (фононы) в Раман-спектрах сегнетоэластической фазы ($T < T_c$ или $P > P_c$), индуцированные фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ „перебросом“ в ЗБ [4]. В этих экспериментах наблюдалось возгорание всех нечетных фононов, главным образом акустических колебаний TA_1 , TA_2 и LA . Эти фононы „возгорали“ в определенных областях спектра и соответствующих поляризациях. Неприводимые представления и соответствующие им поляризации возгорающих фононов определялись перемножением неприводимых представлений мягкой моды и представлений других интересующих нас фононов в X -точке границы ЗБ. Так как симметрия мягкой моды на границе ЗБ (X -точка) — B_{3u} , то мы имеем следующие результаты, т. е.: TA_1 — $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g(XX, YY, ZZ)$, TA_2 — $B_{3u} \cdot B_{1u} = B_{2g}(ZX, XZ)$ и LA — $B_{3u} \cdot B_{2u} = B_{1g}(XY)$ (в скобках указаны поляризации, в которых разрешено проявление возгорающих в спектре сегнетоэластической фазы акустических фононов). Все эти правила отбора и реализовались в Раман-спектрах кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 при $T < T_c$.

Так как кристаллы Hg_2I_2 изоморфны кристаллам Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , то все рассмотренные выше теоретико-групповые и симметричные подходы были использованы при изучении возгорания нечетных, главным образом акустических колебаний с границы ЗБ парафазы кристаллов Hg_2I_2 . Как указывалось ранее, при высоких гидростатических давлениях в этих кристаллах наблюдалось возгорание фундаментального тона мягкой моды (TA_1) в поляризациях XX , YY и XY в спектрах 1-го порядка, индуцированное фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ „схлопыванием“ ЗБ [7]. Естественно было попытаться обнаружить TA_2 -фонон в разрешенных геометриях эксперимента и в соответствующих поляризациях, что и было сделано нами. Так как ранее мы изучили зависимость $T_c(P_c)$ [7], то мы могли попытаться, двигаясь по диаграмме состояний в зоне существования сегнетоэластической фазы $P(T) > P_c(T_c)$, создать наилучшие условия для проявления и обнаружения этого TA_2 -фонона.

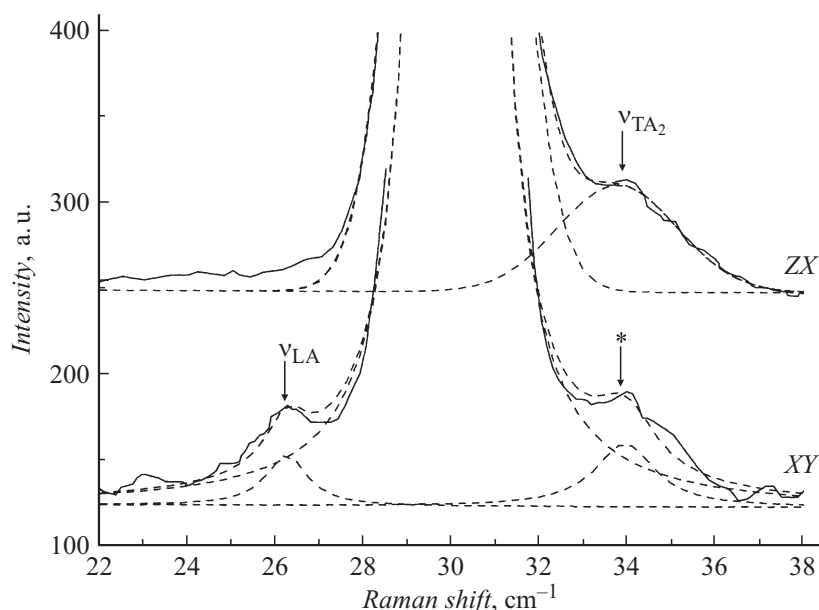


Рис. 3. Спектры „возгорающих“ акустических фононов TA_2 и LA при $P = 10 \text{ kbar}$ и $T = 155 \text{ K}$, индуцированных фазовым переходом в Hg_2I_2 (штриховые линии — результат компьютерного моделирования эксперимента; * — TA_2 -фонон в запрещенной поляризации, проявление которого связано с деполаризацией света на толстых сапфировых окнах барической камеры).

Этот фонон и был обнаружен в Раман-спектрах сегнетоэластической фазы в поляризации ZX (XZ) (рис. 3).

Наиболее сложной задачей являлось обнаружение в спектрах сегнетоэластической фазы проявления продольного акустического фонона LA , который должен быть разрешен в спектре лишь в геометрии XY . Это задачу, несмотря на малую интенсивность этого возгорающего фонона, удалось решить, но лишь в диапазоне определенных температур и давлений и, естественно, в области существования сегнетоэластической фазы (рис. 3).

В результате выполненных спектроскопических исследований, изучения барического поведения фононов, обнаружения возгорающих в

Раман-спектрах фононов и обсуждения полученных результатов выполнена интерпретация спектров сегнетоэластической фазы и предложена модель фазового перехода $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, индуцированного гидростатическим давлением в кристаллах Hg_2I_2 .

Список литературы

- [1] Kars M., Roisnel T., Dorcet V., Rebbah A., Carlos O.-D.L. // Acta Cryst. E. 2012. V. 68. P. i11.
- [2] Mark H., Steinbach J. // Zs. f. Kristallogr. 1926. V. 64. P. 78.
- [3] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR, 1989.
- [4] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. // ЖЭТФ. 1976. Т. 70. С. 429.
- [5] Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // ФТТ. 1978. Т. 20. В. 10. С. 3121.
- [6] Рогинский Е.М., Квасов А.А., Марков Ю.Ф., Смирнов М.Б. // Письма в ЖТФ. 2013. Т. 39. В. 9. С. 18.
- [7] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. В. 8. С. 2500.
- [8] Степанов Н.Н., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. // ПТЭ. 1986. № 5. С. 214.
- [9] Barta Č., Silvestrova I.M., Pisarevskii Ju.V., Moiseeva N.A., Beljaev L.M. // Krist. und Technik. 1977. V. 12. P. 987.
- [10] Grimme S. // J. Computation Chemistry. 2006. V. 27. N 15. P. 1787.