

05

Эффекты фазового перехода, индуцированные давлением, в модельных сегнетоэластиках Hg_2Br_2

© Е.М. Рогинский¹, А.С. Крылов², Ю.Ф. Марков¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия
E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 19 апреля 2018 г.

В широком интервале гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния модельных несобственных сегнетоэластиков — кристаллов Hg_2Br_2 . Получены барические зависимости частот фононов. При этом наибольший интерес вызывает обнаружение и аномальное поведение мягкой моды, генетически связанной с акустическим фононом (TA_1) на границе зоны Бриллюэна (X -точка) тетрагональной фазы. В спектрах сегнетоэластической фазы обнаружено также „возгорание“ второго акустического фонона (TA_2) из этой же точки и изучено его барическое поведение. При достаточно больших давлениях обнаружено и объяснено расщепление дважды вырожденных фононов симметрии E_g .

DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46564.17346

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

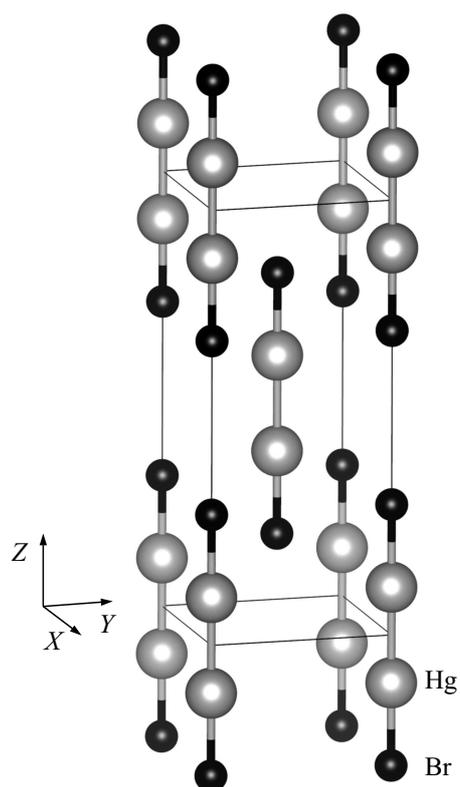


Рис. 1. Кристаллическая решетка Hg_2Br_2 при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

молекулами в элементарной ячейке (рис. 1) [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в том числе упругих, оптических и др. Эти кристаллы демонстрируют уникальные физические свойства. Например, они имеют рекордно низкие среди твердых тел скорости поперечного (ТА) звука $V_{[110]}^{[1\bar{1}0]} = 282 \text{ m/s}$ (Hg_2Br_2) и 253 m/s (Hg_2I_2), рекордно высокое двулучепреломление $\Delta n = +0.85$ (Hg_2Br_2), $+1.48$ (Hg_2I_2) и акустооптическое

взаимодействие $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18}$ CGS units для ТА-волны (Hg_2Br_2) и $4284 \cdot 10^{-18}$ CGS units (Hg_2I_2) [2].

Указанные 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 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, „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3–5].

Однако в изоморфных кристаллах Hg_2I_2 ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении до очень низких температур (вплоть до 1.5 К), но в рамановских спектрах наблюдалось смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [6]. 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). При атмосферном давлении кристаллы Hg_2I_2 являются виртуальными сегнетоэластиками ($T_c \approx -20$ К). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении; давление фазового перехода при комнатной температуре $P_c = 9$ кбар [7]. Значительное внимание было уделено изучению барического поведения мягких мод как в парафазе ($P < P_c$), так и в сегнетоэластической фазе ($P > P_c$) [8,9].

Недавно теоретически и экспериментально нами исследовался изоморфный и также модельный сегнетоэластик Hg_2Cl_2 [10], было изучено барическое поведение фононов, в том числе мягких, а также обнаружен принципиальный эффект — новый структурный фазовый переход.

В настоящей работе продолжены эти барические исследования, но уже на других модельных и изоморфных кристаллах Hg_2Br_2 .

Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (до 13 ГПа) проводились на установке с алмазными наковальнями

при температуре 295 К. Диаметр камеры с образцом 0.25 mm, высота 0.1 mm. В качестве передающей давление среды использовались различные масла при давлениях до 4–5 GPa, а при более высоких давлениях — тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов. Давление в „алмазной“ камере определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина, микрокристалл которого помещался вблизи изучаемого образца [11]. Погрешность измеряемого давления не превышала 0.05 GPa.

Для получения рамановских спектров в качестве источника возбуждения было использовано поляризованное излучение 514.5 nm Ar-лазера (Spectra-Physics Stabilite 2017) мощностью 100 mW (20 mW на образце). Спектры в геометрии 180° были получены на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне 20–400 cm^{-1} .

Предварительно изучаемые кристаллы Hg_2Br_2 раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и разрезались по плоскостям $\{001\}$, а затем образцы для измерений подгонялись под необходимый размер. Образцы размером не более $\sim 0.25 \times 0.1$ mm помещались в камеру с алмазными наковальнями, позволяющую проводить оптические исследования, в том числе поляризационные при давлениях от 0.2 до 13 GPa.

На рис. 2 приведены спектры комбинационного рассеяния (СКР) при комнатной температуре и давлении 0.2 GPa изучаемых монокристаллов Hg_2Br_2 , полученные в алмазной камере. В спектрах наблюдается по две линии, разрешенных в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия) — ν_1, ν_2 — и в поляризации ZZ (A_{1g} -симметрия) — ν_3, ν_4 , что согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения, согласно которому в СКР первого порядка этих кристаллов, имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку симметрии D_{4h}^{17} и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Br}$) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии $E_g(XZ, YZ)$ и два полностью симметричных $A_{1g}(XX + YY, ZZ)$ (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в СКР). Собственные векторы (нормальные координаты) этих колебаний приведены также на рис. 2 (см. вставку). Следует заметить, что первое дважды вырожденное колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), оно обозначено как ν_1 . Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полностью симметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям $\text{Hg}-\text{Hg}$ (ν_3) и $\text{Br}-\text{Hg}$ (ν_4).

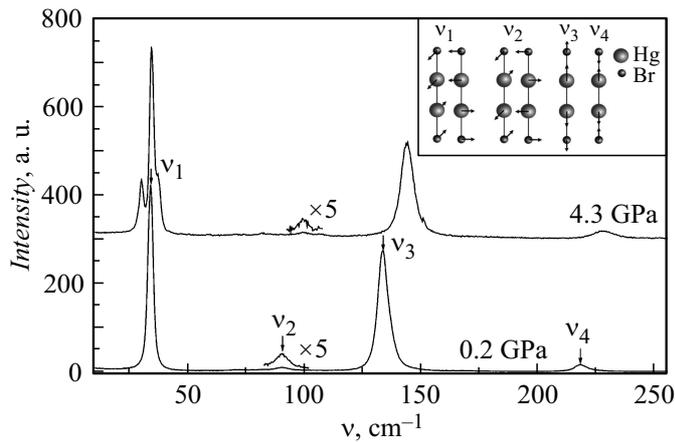


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния кристаллов Hg_2Br_2 при низком (0.2 GPa) и высоком гидростатическом (4.3 GPa) давлении. На вставке — нормальные координаты фононов.

На рис. 2 приведен также спектр кристалла Hg_2Br_2 при высоком гидростатическом давлении (4.3 GPa), который в основном коррелирует со спектром при давлении 0.2 GPa, но в котором наблюдаются значительные и соизмеримые сдвиги частот ν_2 , ν_3 и ν_4 , а в области либрационного колебания ν_1 убедительно проявляются как небольшие сдвиги частот фононов, так и их anomalous поведение, в том числе расщепление вырожденных колебаний ν_1 (E_g) (см. также рис. 3).

Для иллюстрации эффектов фазового перехода в этих кристаллах на рис. 3 приведен набор СКР при различных гидростатических давлениях в области низких частот ($0-50 \text{ cm}^{-1}$). Основной результат — проявление (наблюдение) в спектрах мягкого фонона $\nu_{sm}(TA_1)$ (в низкочастотной области и в окрестности либрационного колебания ν_1), частота которого аномально уменьшается при уменьшении давления ($P \rightarrow P_c$). Барическая зависимость частоты этого фонона $\nu_{sm} \sim [(P - P_c)/P_c]/P_c^\beta$, где давление фазового перехода $P_c = 0.3 \text{ GPa}$ при комнатной температуре, индекс $\beta = 0.4 \pm 0.02$. Такая зависимость в принципе не противоречит модели фазового перехода, происходяще-

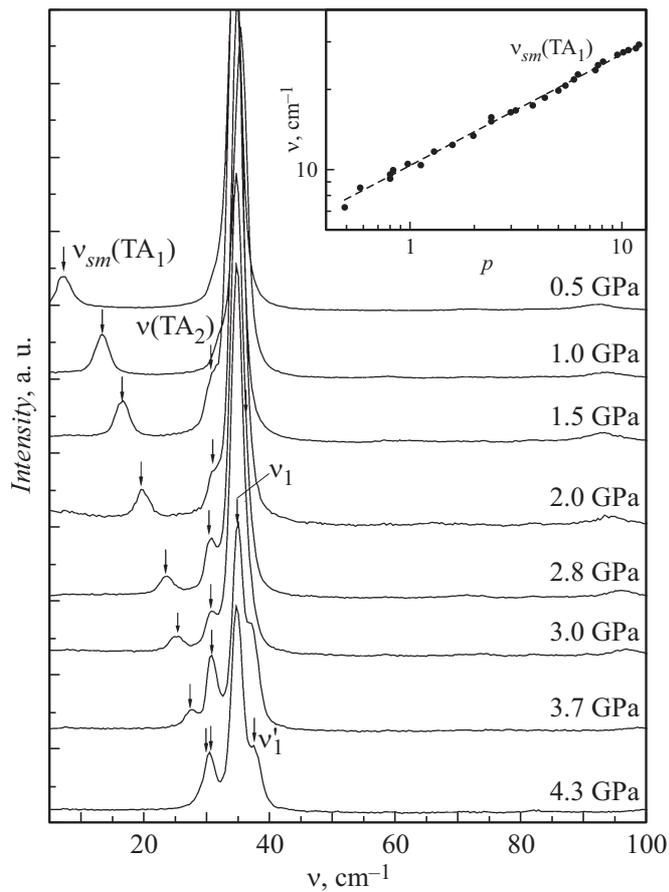


Рис. 3. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния кристаллов Hg_2Br_2 при различных гидростатических давлениях. На вставке — зависимость частоты „мягкой моды“ $\nu_{sm}(\text{TA}_1)$ от приведенного давления $p = P/P_c - 1$ в двойном логарифмическом масштабе.

го вблизи трикритической точки, полученной ранее [3–5] исходя из температурного поведения мягкой моды, аналогичной наблюдаемой в настоящей работе.

Здесь следует отметить также и другие аномальные эффекты, связанные с динамикой решетки этих кристаллов, главным образом с фазовым переходом и „схлопыванием“ ЗБ в направлении $X \rightarrow \Gamma$. В результате этого в спектре становятся разрешенными нечетные колебания (акустические и ИК-активные) с границы ЗБ (X -точка), в частности появляется вторая поперечная акустическая ветвь (TA_2) с границы ЗБ из X -точки.

В принципе мы могли бы обнаружить в спектрах проявление продольной акустической ветви из X -точки ЗБ, а также ИК-активные фононы из этой точки, как например в случае кристаллов Hg_2I_2 [7,8]. Но это задача довольно сложная, так как эксперименты в алмазной камере с маленькими кристалликами и малой апертурой камеры в разы понижают полезный сигнал. Кроме того, нельзя не учитывать влияние полидоменности изучаемых образцов, а также значительный сдвиг края поглощения в низкочастотную область спектра, понижающий прозрачность исследуемых образцов при возрастании давления в камере.

В спектре также удалось наблюдать расщепление дважды вырожденного колебания ν_1 на две компоненты, связанное с наличием в изучаемом образце (пластинке) Hg_2Br_2 двух неэквивалентных типов доменов с компонентами тензора рассеяния XZ и YZ .

Экспериментальные зависимости фундаментальных колебаний $\nu_1, \nu_2, \nu_3, \nu_4$ от гидростатического давления (рис. 2 и 3) также получены при комнатной температуре. Следует заметить, что частоты фонона ν_1 почти не зависят от давления, т.е. константы Грюнайзена, характеризующие его барическое поведение, очень малы или даже отрицательны. Похожие эффекты также имели место в случае кристаллов Hg_2I_2 [9]. Совсем другое (аномальное) поведение проявляют колебания ν_2, ν_3, ν_4 , демонстрирующие сильные сдвиги частот при увеличении гидростатического давления (рис. 2) и соответственно большие и положительные значения констант Грюнайзена.

Таким образом, в результате изучения СКР кристаллов Hg_2Br_2 при высоких гидростатических давлениях обнаружено „возгорание“ в рамановских спектрах фононов, в том числе мягких, выполнена интерпретация и обсуждены полученные результаты, а также подтверждена модель фазового перехода $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, предложенная для случая фазового перехода, индуцированного понижением температуры Hg_2Br_2 [3–5].

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программы Президиума РАН № 1.4 „Актуальные проблемы физики низких температур“ и программы Президиума РАН № 1.8 „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“.

Список литературы

- [1] *Mark H., Steinbach J.* // *Z. Krist.* 1926. V. 64. N 1-6. P. 79–112.
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on univalent mercury halides. Trutnov, CSFR, 1989. 265 p.
- [3] *Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф.* // *ЖЭТФ*, 1976. Т. 70. В. 4. С. 1429–1444.
- [4] *Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1979. Т. 43. № 8. С. 1641–1650.
- [5] *Задохин Б.С., Марков Ю.Ф., Юрков А.С.* // *ЖЭТФ*. 1993. Т. 104. В. 2. С. 2799–2814.
- [6] *Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю.* // *ФТТ*. 1985. Т. 27. В. 8. С. 2500–2501.
- [7] *Марков Ю.Ф., Тураев А.Ш.* // *Письма в ЖЭТФ*. 1996. Т. 63. В. 4. С. 227–231.
- [8] *Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Рогинский Е.М.* // *Письма в ЖТФ*. 2014. Т. 40. В. 22. С. 12–20.
- [9] *Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Рогинский Е.М.* // *ФТТ*. 2015. Т. 57. В. 3. С. 469–474.
- [10] *Рогинский Е.М., Крылов А.С., Марков Ю.Ф., Смирнов М.Б.* // *Изв. РАН. Сер. физ.* 2016. Т. 80. № 9. С. 1132–1136.
- [11] *Datchi F., Dewaele A., Loubeyre P., Letoullec R., Le Godec Y., Canny B.* // *High Press. Res.* 2007. V. 27. N 4. P. 447–463.