

Динамика решеток и барическое поведение фононов в модельных сегнетоэластиках Hg_2Br_2

© Е.М. Рогинский,¹ А.С. Крылов,² 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

(Поступила в Редакцию 18 июля 2018 г.)

В широком интервале высоких гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния модельных несобственных сегнетоэластиков — кристаллов Hg_2Br_2 . Получены барические зависимости частот фононов, среди которых наибольший интерес вызывает обнаружение и аномальное поведение мягкой моды, генетически связанной с наиболее медленной акустической ветвью TA_1 на границе зоны Бриллюэна (X -точка) тетрагональной фазы. В спектрах сегнетоэластической фазы обнаружено также возгорание второй акустики (TA_2) из этой же точки и изучено ее барическое поведение. При достаточно больших давлениях наблюдалось и было объяснено расщепление дважды вырожденных фононов симметрии E_g . Из барических зависимостей частот фононов получены и обсуждены параметры констант Грюнайзена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ Президиума РАН: „Актуальные проблемы физики низких температур“ № 1.4 и „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“ № 1.7.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47133.208

1. Введение

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 (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 (TA) звука $V_{[110]}^{[110]} = 282 \text{ m/s}$ (Hg_2Br_2) и 253 m/s (Hg_2I_2), рекордно высокие значения двулучепреломления $\Delta n = +0.85$ (Hg_2Br_2), $+1.48$ (Hg_2I_2) и акусто-оптическое взаимодействие для TA -волны $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ units CGS}$ (Hg_2Br_2) и $4284 \cdot 10^{-18} \text{ units CGS}$ (Hg_2I_2) [2].

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 $T_c = 186 \text{ K}$ (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. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной TA -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 [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 K , но в спектрах комбинационного рассеяния света 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 TA -ветви с границы ЗБ (X -точка). При атмосферном давлении кристаллы Hg_2I_2 являются виртуальными сегнетоэластиками ($T_c \approx -20 \text{ K}$). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении 9 kbar ($T = 300 \text{ K}$) [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 изучался изоморфный и также модельный сегнетоэластик Hg_2Cl_2 [10]. В этой работе было изучено барическое поведение фононов, в том числе мягких, а также

обнаружен принципиальный эффект, а именно новый структурный фазовый переход.

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

2. Методика эксперимента

Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (до 13 GPa) 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.

При изучении спектров комбинационного рассеяния (КР), 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° регистрировались с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне 20–400 cm^{-1} .

Предварительно изучаемые кристаллы Hg_2Br_2 раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и $\{1\bar{1}0\}$, из множества сколотых образцов для измерений подбирались монокристаллы необходимого размера. Изучаемые образцы размером не более $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm помещались в камеру с алмазными наковальнями, позволяющую проводить оптические исследования, в том числе поляризационные при давлениях от 0.2 до 13 GPa.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Примитивная ячейка кристаллов Hg_2Br_2 тетрагональной фазы (структура с группой пространственной симметрии D_{4h}^{17}) состоит всего из одной линейной молекулы (4 атома), поэтому, согласно теории групп, разложение колебательного спектра по неприводимым представлениям (НП) имеет вид

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2E_g.$$

При этом в спектрах КР активными будут лишь 2 колебания симметрии A_{1g} и 2 колебания симметрии E_g . Собственные векторы (нормальные координаты) этих колебаний приведены на рис. 1. Низкочастотные колебания, обозначенные на рис. 1 как ν_1 и ν_2 , обладают симметрией E_g и поэтому будут активны в спектрах КР в поляризациях $XZ(YZ)$, полностью симметричные колебания симметрии A_{1g} (ν_3 и ν_4) разрешены в спектрах КР в поляризациях XX , YY и ZZ .

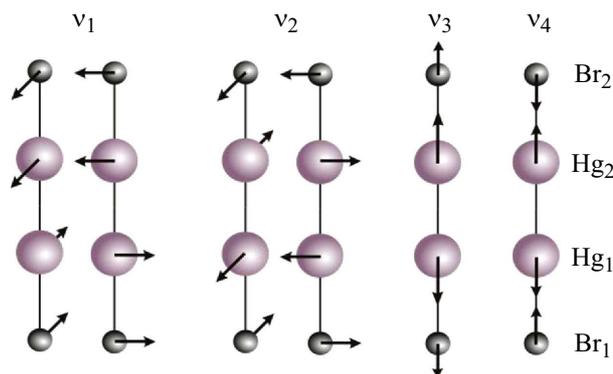


Рис. 1. Векторы нормальных колебаний тетрагональной фазы $D_{4h}^{17}(\text{Hg}_2\text{Br}_2)$.

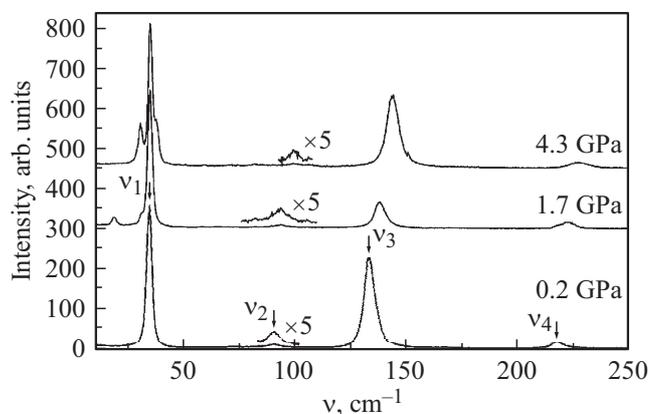


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллов Hg_2Br_2 при низком (0.2 GPa) и высоких гидростатических (1.7 GPa и 4.3 GPa) давлениях.

Следует заметить, что первое дважды вырожденное колебание симметрии E_g — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y), обозначенное 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) (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены спектры кристаллов Hg_2Br_2 при различных гидростатических давлениях (0.2, 1.7 и 4.3 GPa). Во всех приведенных на рис. 2 спектрах наблюдается две линии, соответствующие колебаниям симметрии E_g и две линии симметрии A_{1g} , что коррелирует с результатами теоретико-группового анализа. Однако в спектрах образцов, испытывающих давление выше 0.2 GPa, наблюдаются особенности, связанные со структурным фазовым переходом $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, в частности наблюдаются значительные и соизмеримые сдвиги частот ν_2 , ν_3 и ν_4 , в спектрах появляются новые линии вследствие удвоения элементарной ячейки, а в области либрационного колебания ν_1 убедительно проявляются как небольшие сдвиги частот фононов, так и их аномаль-

ное поведение, в том числе расщепление вырожденных колебаний $\nu_1(E_g)$ (см. рис. 2, 3).

Следует напомнить, что фазовый переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ индуцирован конденсацией поперечного TA_1 фонона на границе X-точка ЗБ, неприводимое представление которого X_3^- . В таблице согласно результатам теоретико-группового анализа, выполненного с применением программ сервера Bilbao Crystallographic Server (BCS) [12], построено соответствие неприводимых представлений фононов тетрагональной (D_{4h}^{17}) и ромбической (D_{2h}^{17}) фаз. Из этой таблицы, в частности, видно, что в результате фазового перехода снимается вырождение поперечных акустических и оптических фононов ν_1, ν_5 . Согласно таблице, НП E_g тетрагональной фазы „разбивается“ на два НП $B_{1g} + B_{2g}$, а НП E_u тетрагональной фазы „разбивается“ на два НП $B_{1u} + B_{2u}$. Кроме того, в результате $X \rightarrow \Gamma$ „переброса“ в центре ЗБ ромбической фазы появляются новые фононы, НП которых $A_u, B_{2u}, B_{3u}, A_g, B_{1g}$ и B_{3g} , что приводит к появлению новых линий в спектрах КР. Ярким примером такого обогащения спектра может служить фонон симметрии A_g ромбической фазы, который генетически связан с поперечным акустическим колебанием TA_2 тетрагональной фазы (мягкая мода) и фонон симметрии B_{3g} , генетически связанный со вторым поперечным акустическим фононом на границе ЗБ тетрагональной фазы.

Для иллюстрации эффектов фазового перехода в этих кристаллах на рис. 3 построены спектры КР при различных гидростатических давлениях в области низких частот ($0-50 \text{ см}^{-1}$). Наиболее интересным при изучении динамики решетки кристаллов Hg_2Br_2 при высоких гидростатических давлениях оказалось значительное ужесточение при увеличении давления наиболее низкочастотного A_g фонона, обозначенного на рис. 3 $\nu_{sm}(TA_1)$, генезис которого обсуждался выше.

Также стоит отметить появление в спектре КР-фонона симметрии B_{1g} на низкочастотном крыле линии, связанной с либрационным колебанием ν_1 (см. рис. 2, 3). Появление этого максимума также обсуждалось выше, а

Мода	D_{4h}^{17}, Γ	D_{4h}^{17}, X	D_{2h}^{17}, Γ
ν_1	E_g		$B_{1g} + B_{2g}$
		X_3^+	A_u
		X_4^+	B_{3u}
$\nu_{3,4}$	A_{1g}		A_g
		X_1^+	B_{2u}
$\nu_5 + TA_1 + LA$	E_u		$B_{1u} + B_{2u}$
		X_3^-	A_g
		X_4^-	B_{3g}
$\nu_6 + TA_2$	A_{2u}		B_{3u}
		X_2^-	B_{1g}

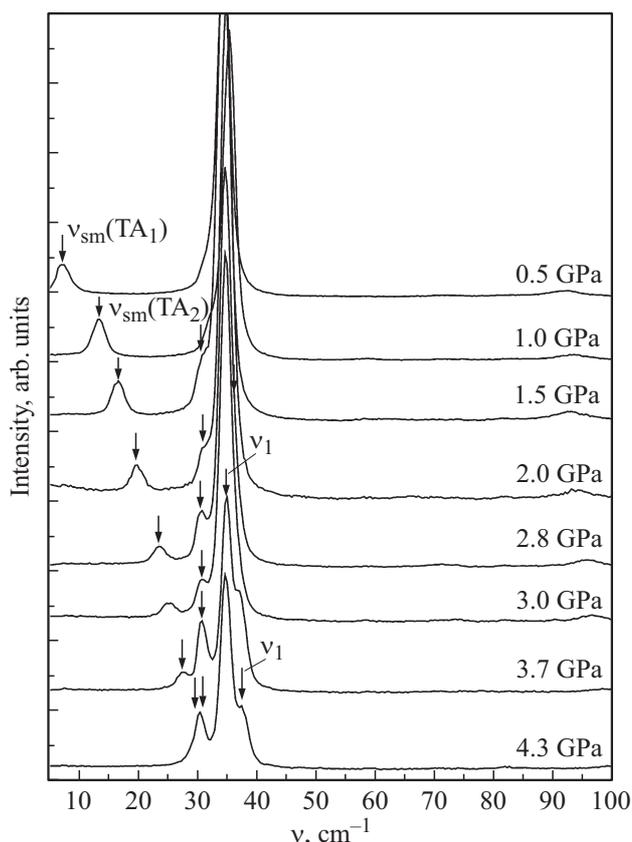


Рис. 3. Низкочастотные спектры КР кристаллов Hg_2Br_2 при различных гидростатических давлениях.

зависимость частоты этого фонона от давления можно описать как незначительное смягчение.

В спектрах КР можно было бы обнаружить максимумы, связанные с двухфононным взаимодействием, и ИК-активные фононы, как, например, в случае кристаллов Hg_2I_2 [7,8]. Но это задача достаточно сложная, так как эксперименты в алмазной камере с маленькими кристалликами и малой апертурой камеры в разы понижают полезный сигнал. Кроме этого, 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.

При давлениях выше 3 GPa в спектрах наблюдается расщепление дважды вырожденного колебания ν_1 на две компоненты (линии, соответствующие фононам симметрии B_{1g} и B_{2g} , см. таблицу), связанного с структурным фазовым переходом и потерей оси четвертого порядка.

На рис. 4 приведены зависимости частот фундаментальных колебаний в кристаллах Hg_2Br_2 от приложенных гидростатических давлений, которые удается с хорошей точностью описать линейной аппроксимацией, что позволяет определить динамику изменения частоты для каждого фонона активного в спектрах КР.

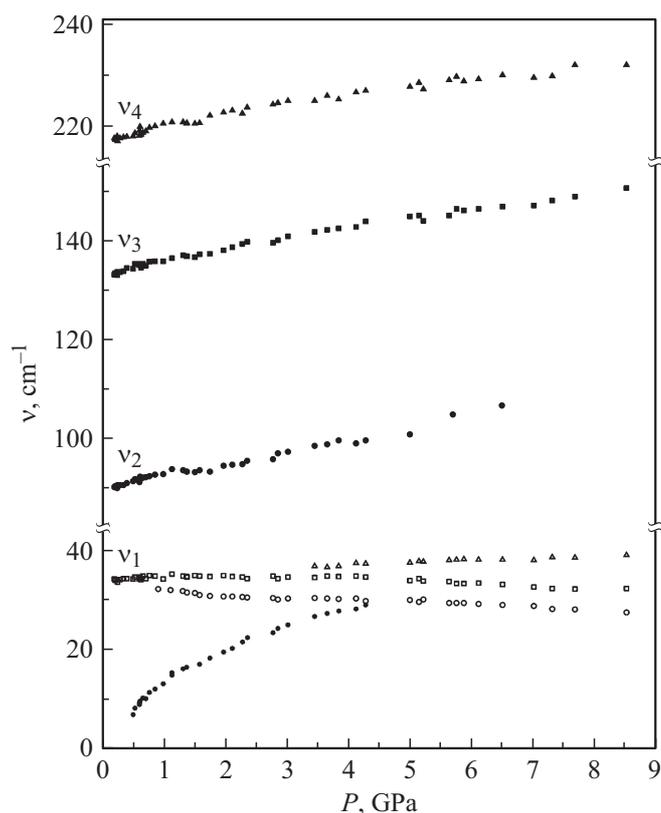


Рис. 4. Барические зависимости частот фононов в кристаллах Hg_2Br_2 . Звездочки соответствуют частоте моды $\nu_{\text{sm}}(\text{TA}_1)$, полые кружки — частота моды $\nu(\text{TA}_2)$, полые квадраты и треугольники — либрационное колебание ν_1 , сплошные кружки — деформационное колебание ν_2 , сплошные квадраты и треугольники — валентные колебания ν_3 и ν_4 соответственно.

Так, скорость изменения колебания $\nu_{\text{sm}}(\text{TA}_1)$ составила $-0.38 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, для либрационного колебания ν_i и ν_1 скорость равна -0.2 и $0.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ соответственно, для деформационного колебания ν_2 она составила $2.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$, и наконец для валентных колебаний ν_3 и ν_4 2.05 и $1.87 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ соответственно.

Следует заметить, что частоты фонона ν_1 почти не зависят от давления, то есть константы Грюнайзена, характеризующие его барическое поведение, очень малы и даже отрицательны. Похожие эффекты также имели место в случае кристаллов Hg_2I_2 [9]. Подобное аномальное поведение можно связать с характером данного колебания. Как было показано в работе [13], кристаллы Hg_2Hal_2 — квазимолекулярные соединения, поэтому помимо кулоновского взаимодействия в данных кристаллах участвует дальнедействующее взаимодействие (например, силы Ван-дер-Ваальса). Наибольшее кулоновское взаимодействие происходит между молекулами, находящимися в узлах и объеме элементарной ячейки, поскольку находятся ближе всего друг к другу. Более того, кулоновское взаимодействие происходит главным образом между ближайшими половинами молекул в узлах и объеме ($\text{Hg}-\text{Br}$). В случае либрационного ко-

лебания эти половины ближайших молекул сближаются максимально в фазе и удаляются в противофазе, при этом возникает конкурирующее взаимное притяжение катион–анион и отталкивание катион–катион (анион–анион) соседних половин молекул, в результате чего это взаимодействие компенсируется и сближение молекул, как результат приложенного давления, не оказывает существенного влияния на изменение силовых констант, и даже ведет к их уменьшению, а следовательно к уменьшению частоты этого колебания.

Совсем другую динамику проявляют колебания ν_2 , ν_3 , ν_4 , демонстрируя сильные сдвиги частот при увеличении гидростатического давления (см. рис. 2) и, соответственно, большие и положительные значения констант Грюнайзена. Эти большие сдвиги частот можно попытаться связать с сильным влиянием приложенного гидростатического давления на ионно-ковалентные связи, существующие внутри молекул и приводящие к аномальному росту внутримолекулярных силовых констант ($\nu \sim \sqrt{k/\mu}$).

На рис. 5 приведена барическая зависимость частоты фонона ν_{textsm} , которая может быть описана формулой $\nu_{\text{sm}} \sim [(P - P_c)/P_c]^\beta$, где $[(P - P_c)/P_c] = p$ — приведенное давление, а значение давления фазового перехода при комнатной температуре $P_c = 0.3 \text{ GPa}$. Чтобы определить достаточно строго значение „критического“ индекса β , характеризующего модель фазового перехода, произошедшего при 0.3 GPa , эта зависимость была построена в двойном логарифмическом масштабе и оказалась линейной (рис. 5), из наклона которой прямо следует значение критического индекса $\beta = 0.4 \pm 0.02$.

Полученное значение, в принципе, не противоречит модели фазового перехода, происходящего вблизи трикритической точки, полученной ранее из температурного поведения аналогичной мягкой моды, наблюдаемой ранее [3–5].

Таким образом, в результате изучения спектров КР кристаллов Hg_2Br_2 при высоких гидростатических

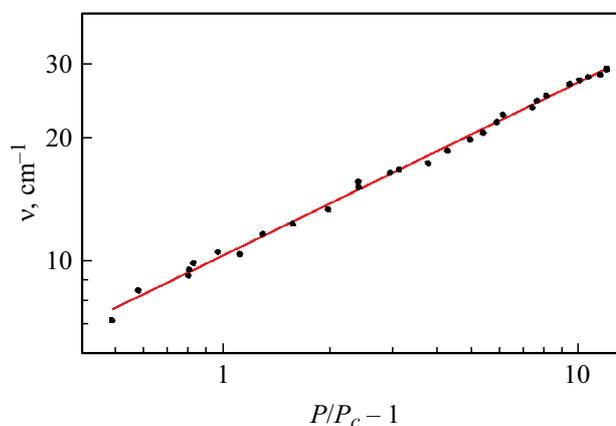


Рис. 5. Барическое поведение мягкой моды в кристаллах Hg_2Br_2 в двойном логарифмическом масштабе и от приведенного давления $\nu_{\text{sm}}(p)$, где $p = P/P_c - 1$.

давлениях обнаружено „возгорание“ в спектрах КР-фононов, в том числе мягких, выполнена интерпретация и обсуждены полученные результаты, подтверждена модель фазового перехода $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, предложенная для случая фазового перехода, индуцированного понижением температуры Hg_2Br_2 [3–5].

Авторы выражают глубокую признательность Ю.Э. Китаеву за плодотворное обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. *Z. Kristallogr.* **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. ŠFR Trutnov (1989).
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 429 (1976).
- [4] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1641 (1979).
- [5] Б.С. Задохин, Ю.Ф. Марков, А.С. Юрков. *ЖЭТФ* **104**, 2799 (1993).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. *ФТТ* **27**, 2500 (1985).
- [7] Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. *Письма ЖЭТФ* **63**, 227 (1996).
- [8] Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Е.М. Рогинский. *ПЖТФ* **40**, 22, 12 (2014).
- [9] Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Е.М. Рогинский. *ФТТ* **57**, 3, 469 (2015).
- [10] Е.М. Рогинский, А.С. Крылов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**, 9, 1132 (2016).
- [11] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y.Le Godec, B. Canny. *High Pressure Res.* **27**, 447 (2007).
- [12] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, H. Wondratschek. *Acta Crystallogr. A* **62**, 115 (2006); www.cryst.ehu.es
- [13] Е.М. Рогинский, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *ФТТ* **57**, 3, 456 (2015).

Редактор Ю.Э. Китаев