

Фазовый переход, параметр порядка и их проявление в оптических спектрах Hg_2Cl_2

© Ю.Ф. Марков, Е.М. Рогинский, А.С. Юрков

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

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

(Поступила в Редакцию 6 июля 2011 г.
В окончательной редакции 24 ноября 2011 г.)

Выполнено прецизионное исследование эффектов фазового перехода в рамановских спектрах кристаллов Hg_2Cl_2 . Теоретически и экспериментально изучены возгорающие в спектрах нечетные (акустические и ИК-активные) фононы, в том числе мягкие моды, из X -точек границы зоны Бриллюэна парафазы этих кристаллов, индуцированные фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в зоне Бриллюэна. Исходя из температурных зависимостей интенсивностей этих фононов и теоретического анализа впервые получена информация о поведении параметра порядка фазового перехода. Определены соответствующие критические индексы, значения которых согласуются с данными рентгеноструктурных измерений и указывают на близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке.

Авторы выражают благодарность РФФИ (грант № 09-08-00739а), президиуму РАН (программа П-03) и ОФН РАН за финансовую поддержку работы.

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Они имеют специфическую кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек линейных молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, слабо связанных друг с другом. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их уникальных физических свойств. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустических линий задержки, поляризаторов, акустооптических фильтров, дефлекторов, модуляторов и т. д. [2].

При охлаждении при $T_c = 186 \text{ K}$ в кристаллах Hg_2Cl_2 происходит несобственный сегнетоэластический фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированный конденсацией наиболее медленной, мягкой поперечной акустической ветви в X -точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переход сопровождается при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки и „перебросом“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ [3,4]. Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

В настоящей работе выполнен теоретический анализ температурного поведения возгорающих в рамановских спектрах линий (фононов), в том числе мягких мод, проявление которых в спектре индуцировано фазовым переходом. Изучена связь интегральной интенсивности

возгорающих в спектре линий с параметром порядка фазового перехода.

На основе этого теоретического рассмотрения выполнены прецизионные оптические исследования температурного поведения возгорающих в рамановских спектрах нечетных акустических и ИК-активных фононов, появление которых в спектре индуцировано фазовым переходом. Исходя из изученных температурных зависимостей интенсивностей возгорающих линий и теоретического анализа получено поведение параметра порядка фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 , определены значения соответствующих критических индексов. Проявление в спектрах первого порядка фононов из этих точек границы ЗБ (X -точки) в высокотемпературной тетрагональной (D_{4h}^{17}) парафазе кристаллов Hg_2Cl_2 запрещено правилами отбора, и они могут „возгорать“ лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и „переброса“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ. В результате этого с учетом нечетной симметрии мягкой моды на границе ЗБ нечетные фононы из X -точки, акустические и ИК-активные, при указанном фазовом переходе становятся активными в рамановских спектрах первого порядка [3,4]. Изучение зависимости интегральной интенсивности от температуры ($T \leq T_c$) этих уже активных в оптике первого порядка (в рамановских спектрах) нечетных фононов позволяет получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения соответствующих критических индексов. Следует напомнить, что в кристаллах Hg_2Cl_2 параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль направлений $[110]$ центров тяжести ближайших молекул Hg_2Cl_2 , находящихся в соседних плоскостях (110) [3,4].

2. Методика эксперимента

Оптические измерения выполнялись на тройном рамановском спектрометре DILOR-Z24 с использованием аргонового лазера с мощностью, варьируемой от 100 до 300 mW. Все низкотемпературные измерения проводились в гелиевом кристалле замкнутого цикла „Cryogenics“ с хорошей стабилизацией температуры (~ 0.1 K). Используемые образцы — высококачественные монокристаллы хлорида ртути размером $\sim 5 \times 5 \times 5$ mm. Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и разрезались по плоскостям $\{001\}$, а затем образцы для оптических измерений шлифовались и полировались.

3. Результаты и их обсуждение

3.1. Теоретические основы эффекта возникновения в рамановских спектрах новых линий, индуцированных фазовым переходом. Хорошо известно, что рамановское рассеяние света можно рассматривать как рассеяние на флуктуациях диэлектрической проницаемости ϵ . Эти флуктуации возникают ввиду того, что ϵ зависит от обобщенных координат кристалла, и флуктуации этих координат (степеней свободы) приводят к флуктуациям ϵ . В принципе здесь должна идти речь как о фоновых, так и об электронных степенях свободы кристалла. Однако, имея в виду лишь рассеяние с относительно небольшим изменением частоты света, мы рассматриваем только фоновые степени свободы. Наиболее ярким эффектом структурного фазового перехода в рамановском рассеянии света является эффект возникновения новых спектральных линий при переходе в низкосимметричную фазу. Этому эффекту соответствуют билинейные слагаемые $\delta\epsilon \sim \Phi_\alpha\Phi_\beta$ в зависимости ϵ от фоновых координат высокосимметричной фазы кристалла, которые мы обозначили как Φ_α .

В низкосимметричной фазе кристалла в одной из фоновых мод, которую обозначим как Φ_η , возникает конденсат η_0 , эта мода может быть представлена как $\Phi_\eta = \eta_0 + \tilde{\eta}$. Отметим, что η_0 есть не что иное, как параметр порядка фазового перехода, а $\tilde{\eta}$ — его флуктуации.

Возникновение конденсата в моде Φ_η приводит к тому, что билинейные слагаемые вида $\Phi_\alpha\Phi_\beta$ при подстановке $\Phi_\eta = \eta_0 + \tilde{\eta}$ порождают линейные слагаемые, пропорциональные $\eta_0\Phi_\alpha$, где под Φ_α теперь нужно понимать в том числе и $\tilde{\eta}$.

Таким образом, моды, дававшие в высокосимметричной фазе только билинейный вклад в флуктуации диэлектрической проницаемости и соответственно участвовавшие только в рамановском рассеянии второго порядка, в низкосимметричной фазе могут вносить линейный вклад $\sim \eta_0\Phi_\alpha$ и тем самым участвовать в рамановском рассеянии первого порядка. Естественно, это может реализовываться, только если произведение неприводимых представлений, по которым преобразуются нормальные моды Φ_α и Φ_η высокосимметричной фазы, содержит хотя

бы одно из неприводимых представлений, по которым преобразуются симметризованные компоненты диэлектрической проницаемости. Кроме того, поскольку длина волны света много больше параметра решетки, эти моды должны соответствовать центру ЗБ.

В кристаллах Hg_2Cl_2 параметр порядка (a значит, и мягкая мода Φ_η) преобразуется по представлению пространственной группы с волновыми векторами звезды, находящимися в X -точках зоны Бриллюэна, и по представлению B_{3u} группы волнового вектора D_{2h} . Для того чтобы при умножении этого представления на представление моды, возгорающей в низкосимметричной фазе, могло получиться представление, удовлетворяющее указанному выше условию, эта возгорающая мода должна иметь тот же волновой вектор и преобразовываться по одному из представлений B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} группы волнового вектора. В рассматриваемых кристаллах к таким модам относятся мягкая мода и еще пять жестких мод.

В модели гармонического осциллятора с затуханием спектральная плотность интенсивности спектров рамановского рассеяния первого порядка для каждой из этих мод может быть описана формулой, справедливой одновременно и для стоксовой, и для антистоксовой компонент [5],

$$I_\alpha(\nu) = \frac{[1 + n(\nu)]A_\alpha\Gamma_\alpha\nu}{(\nu_\alpha - \nu)^2(\nu_\alpha + \nu)^2 + \Gamma_\alpha^2\nu^2}, \quad (1)$$

где Γ_α , ν_α — затухание и частота соответствующей моды; $n(\nu)$ — фактор Бозе–Эйнштейна; $\nu = \nu_i - \nu_f$; ν_i и ν_f — частоты падающего и рассеянного света соответственно.

Величина A_α есть произведение многих факторов, из которых от температуры зависит только квадрат коэффициента пропорциональности между флуктуациями фоновой моды и флуктуациями диэлектрической проницаемости. Выше мы обсудили, что для возгорающих мод этот коэффициент пропорционален параметру порядка η_0 ; следовательно, $A_\alpha \sim \eta_0^2$. Поэтому если измерять интенсивность отдельной линии в произвольных единицах, то A_α — это фактически η_0^2 .

Поскольку $A_\alpha \sim \eta_0^2$, изучая температурное поведение возгорающих линий рамановского рассеяния, можно с помощью формулы (1) определить температурную зависимость параметра порядка. В частности, это можно сделать по линии рассеяния, соответствующей мягкой моде. При этом, однако, в связи с сильным влиянием фоновой засветки за счет рэлеевского рассеяния света вблизи перехода трудно экспериментально определить с достаточной точностью необходимый параметр затухания Γ_η .

В то же время при температуре, близкой к температуре фазового перехода, для мягкой моды можно воспользоваться высокотемпературным приближением $1 + n(\nu) \approx (kT)/(h\nu) \gg 1$. При этом с точностью до не интересующего нас постоянного множителя получаем

$$I_\eta(\nu) = \frac{\eta_0^2 T \Gamma_\eta}{(\nu_\eta - \nu)^2(\nu_\eta + \nu)^2 + \Gamma_\eta^2 \nu^2}. \quad (2)$$

Если далее перейти к интегральной интенсивности I_{int} , то, как легко убедиться прямым вычислением, получается

$$I_{int} = \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\eta}(v) dv = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\eta_0^2 T \Gamma_{\eta}}{[(v_{\eta}^2 - v^2)^2 + \Gamma_{\eta}^2 v^2]} dv = \frac{\pi \eta_0^2 T}{v_{\eta}^2}. \quad (3)$$

Таким образом, параметр затухания Γ_{η} сократился, и мы получаем простую зависимость для параметра порядка

$$\eta_0 \sim v_{\eta} \sqrt{\frac{I_{int}}{T}}. \quad (4)$$

Здесь, однако, следует помнить, что эта формула работает лишь в высокотемпературном интервале, где $h|v| \ll kT$. Для мягкой моды это условие выполняется примерно до 100 К. Для более низких температур формула (4) уже не справедлива и нужно пользоваться формулой (1).

Остановимся теперь на поведении других линий, возгорающих в спектрах рамановского рассеяния сегнетоэластической фазы рассматриваемых кристаллов. В принципе для анализа экспериментальных данных и в этом случае можно применить ту же программу, что и для мягкой моды, не используя, конечно, высокотемпературное приближение. В то же время в этом случае формулы можно существенно упростить. Для этого перепишем (1) в эквивалентной форме

$$I_{\alpha}(v) = \frac{A_{\alpha} \Gamma_{\alpha}}{4v'_{\alpha}} \left[\frac{1 + n(v)}{(v - v'_{\alpha})^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} + \frac{n(-v)}{(v + v'_{\alpha})^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \right], \quad (5)$$

где $v'_{\alpha} = \sqrt{v_{\alpha}^2 - \Gamma_{\alpha}^2/4}$. В эквивалентности формул (1) и (5) можно убедиться с помощью разложения дробно-рациональной функции по полюсам или элементарной алгебраической выкладки. При этом следует дополнительно учесть, что $1 + n(v) = -n(-v)$.

В квадратных скобках (5) первое слагаемое описывает стоксову линию рамановского рассеяния, а второе — антистоксову. Если эти линии достаточно узкие, то можно, во-первых, пренебречь отличием v'_{α} от v_{α} , а во-вторых, приближенно заменить $\pm v$ на v_{α} в факторах Бозе–Эйнштейна. После такой замены в соответствующих спектральных областях можно записать

$$I_{\alpha}^{(s)}(v) \approx \frac{1}{4v_{\alpha}} \frac{[1 + n(v_{\alpha})] A_{\alpha} \Gamma_{\alpha}}{(v_{\alpha} - |v|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \quad (6)$$

для стоксовой линии и

$$I_{\alpha}^{(a)}(v) \approx \frac{1}{4v_{\alpha}} \frac{n(v_{\alpha}) A_{\alpha} \Gamma_{\alpha}}{(v_{\alpha} - |v|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \quad (7)$$

для антистоксовой.

Таким образом, форма линий оказывается лоренцевой. Для жестких мод множитель $1/4v_{\alpha}$ — практически константа, и, если измерять интенсивность в произвольных единицах, для отдельной линии можно считать, что A_{α} — это не что иное, как η_0^2 . Поэтому

$$I_{\alpha}^{(s)}(v) \sim \frac{[1 + n(v_{\alpha})] \eta_0^2 \Gamma_{\alpha}}{(v_{\alpha} - |v|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4}, \quad (8)$$

$$I_{\alpha}^{(a)}(v) \sim \frac{n(v_{\alpha}) \eta_0^2 \Gamma_{\alpha}}{(v_{\alpha} - |v|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4}, \quad (9)$$

Как и прежде, от параметра затухания Γ_{α} можно избавиться, перейдя к интегральным интенсивностям (теперь нужно интегрировать только одну линию — стоксову или антистоксову). В итоге получаем простые соотношения

$$I_{\alpha}^{(s)} \sim [1 + n(v_{\alpha})] \eta_0^2, \quad (10)$$

$$I_{\alpha}^{(a)} \sim n(v_{\alpha}) \eta_0^2. \quad (11)$$

Таким образом, интегральная интенсивность линий рамановского спектра возгорающих жестких мод, нормированная на соответствующий фактор n или $n + 1$, — это не что иное, как η_0^2 в произвольных единицах. Подчеркнем еще раз, что такое простое правило получается лишь при пренебрежении температурной зависимостью частоты этих мод и в приближении очень узких линий спектра.

3.2. Экспериментальные спектроскопические исследования. Следует напомнить, что проявление в спектрах рассеяния первого порядка фононов с границы ЗБ (X -точка), так же как и появление на дифрактограммах рефлексов из X -точек границы ЗБ высокотемпературной тетрагональной парафазы (D_{4h}^{17}), запрещено правилами отбора, и они могут „возгорать“ лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и „переброса“ $X \rightarrow \Gamma$ в ЗБ [3,4]. В результате с учетом нечетной симметрии мягкой моды B_{3u} на границе ЗБ (X -точка) при $T < T_c$ нечетные фононы из акустических и ИК-активных ветвей с границы ЗБ (из X -точки) становятся активными в рамановских спектрах первого порядка. Как и в случае рентгеновского излучения, в оптических спектрах имеет место взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллами. Казалось, что в оптическом диапазоне по аналогии с рентгеновским (см., например, [6]) изучение зависимости интенсивности от температуры ($T < T_c$) возгорающих и активных теперь в рамановских спектрах первого порядка нечетных фононов должно позволить получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения соответствующих „критических“ индексов, что в общем также следует из теоретического рассмотрения этого вопроса (см. выше).

В эксперименте в широком интервале температур (7–300 К) было выполнено прецизионное исследование рамановских спектров монокристаллов Hg_2Cl_2 . Основ-

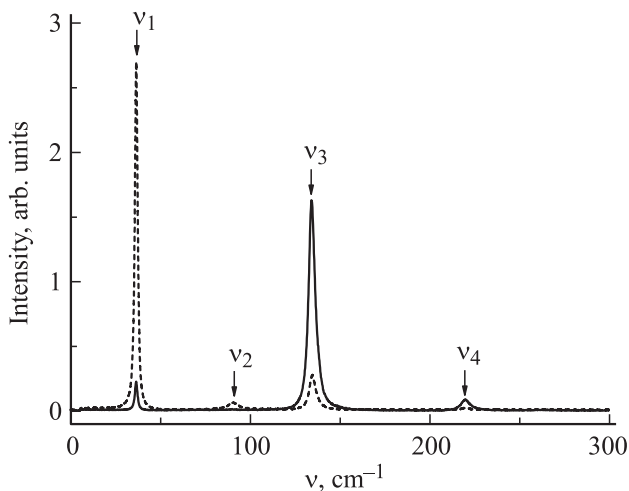


Рис. 1. Рамановские спектры монокристаллов Hg_2Cl_2 при комнатной температуре в различных поляризациях. Сплошная линия — ZZ, штриховая — XZ, YZ.

ное внимание было направлено на изучение возгорающих в спектрах нечетных фононов (акустических и ИК-активных). Естественно, изучалось температурное поведение наиболее интенсивных возгорающих в спектре линий, в том числе мягких мод (TA_1), второй акустической ветви (TA_2) и ИК-активной ветви, преобразующейся в центре ЗБ по представлению E_u (TO), имеющих в X -точке ЗБ симметрию B_{3u} , B_{1u} , B_{3u} соответственно (см. [3]).

Для полного понимания эксперимента и его результатов необходимо привести некоторые пояснения, а именно напомнить, что в рамановских спектрах парафазы Hg_2Cl_2 (рис. 1) наблюдаются две линии ν_1 и ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия): ν_1 — либрация линейной молекулы как целого относительно оси X или Y , ν_2 — деформационное „зигзагообразное“ колебание. В поляризации $ZZ, XX + YY$ (A_{1g} -симметрия) проявляются также две линии ν_3 и ν_4 , являющиеся полностью симметричными валентными колебаниями, соответствующие главным образом смещениям $Hg-Hg$ (ν_3) и $Cl-Hg$ (ν_4) вдоль оси Z . Эксперимент полностью согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения в предположении одной линейной молекулы в примитивной ячейке тетрагональной решетки D_{4h}^{17} . В ИК-спектрах в парафазе разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6), отвечающие смещениям подрешетки атомов хлора относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z соответственно (эксперимент см., например, в [7]).

При охлаждении в сегнетоэластической фазе при $T < T_c$, т.е. ниже температуры фазового перехода, в рамановских спектрах монокристаллов Hg_2Cl_2 появляются новые возгорающие линии из X -точки границы ЗБ, такие как мягкая мода — самая медленная первая поперечная акустическая (TA_1), вторая поперечная акустическая ветвь (TA_2), ИК-активная ветвь (E_u в центре ЗБ) и

другие более слабые по интенсивности линии в спектре. При этом фазовом переходе в рамановских спектрах в определенных поляризациях должны возникать шесть линий, пять из которых надежно наблюдаются в эксперименте.

Схема трансформации фононных дисперсионных ветвей при фазовом переходе приведена на рис. 2, где сплошными линиями обозначены дисперсионные кривые фононов $\omega(q)$ по направлению $\Gamma \rightarrow X$ для парафазы кристаллов Hg_2Cl_2 . Штриховые линии — дисперсионные кривые $\omega(q)$ в низкотемпературной орторомбической фазе, индуцированные фазовым переходом (т.е. схлопыванием ЗБ в направлении $\Gamma \rightarrow X$). В рамановских спектрах возгорают фононы, имеющие нечетную симметрию (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}), так как фазовый переход индуцирован конденсацией мягкой моды, имеющей нечетную симметрию B_{3u} в X -точке ЗБ. Симметрия возгорающих в этих спектрах фононов определяется перемножением неприводимых представлений мягкой моды и рассматриваемых нами нечетных фононов, т.е. $B_{3u} \times B_{3u} = A_{1g}(XX, YY, ZZ)$, $B_{1u} \times B_{3u} = B_{2g}(XZ)$, $B_{2u} \times B_{3u} = B_{1g}(XY)$. Новые линии разрешены в определенных поляризациях, соответствующих полученным неприводимым представлениям в ромбической решетке D_{2h}^{17} .

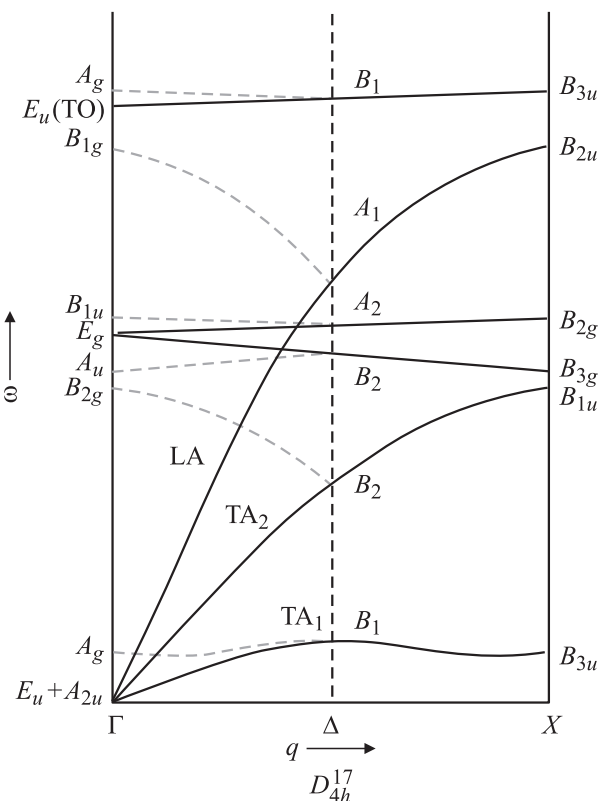


Рис. 2. Схема трансформации низкочастотных фононных дисперсионных ветвей в направлении $\Gamma-\Delta-X$ для тетрагональной (сплошные линии) и ромбической решетки кристаллов Hg_2Cl_2 после $X \rightarrow \Gamma$ -„схлопывания“ ЗБ (штриховые линии). Вертикальная штриховая линия — граница новой ЗБ.

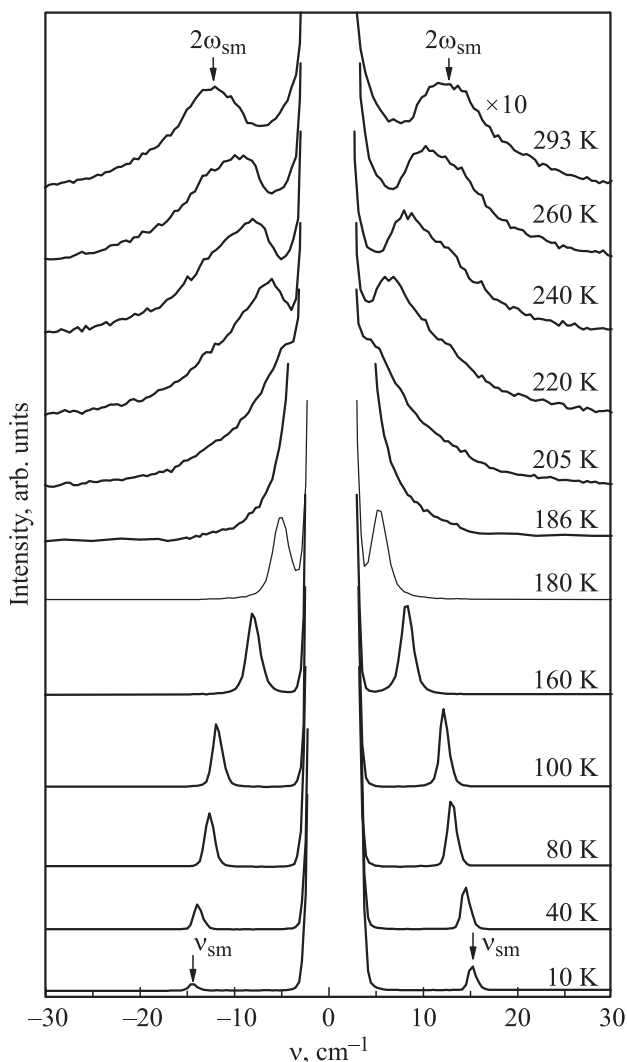


Рис. 3. Типичные рамановские спектры обертона ω_{sm} ($T > T_c$) и основного тона ($T \leq T_c$) мягкой моды ν_{sm} (A_{1g}) (стоксовой и антистоксовой) кристаллов Hg_2Cl_2 при различных температурах. Спектры второго порядка ($T > T_c$) увеличены в 10 раз.

Наиболее интенсивной и информативной возгорающей в рамановском спектре линией является мягкая мода. В парафазе изученных кристаллов ($T > T_c$) отчетливо наблюдались эффекты фазовых переходов, в том числе заметное смягчение обертона мягкой моды из X-точки границы ЗБ при $T \rightarrow T_c^+$ и „ужесточение“ возгоревшего основного тона ($T \leq T_c$) мягкой моды при понижении температуры до 7 К. Типичные низкочастотные спектры мягкой мод кристаллов Hg_2Cl_2 при различных температурах (выше и ниже $T_c = 186$ К) приведены на рис. 3. После „схлопывания“ ЗБ в направлении Г–Х в сегнетоэластической фазе Hg_2Cl_2 в рамановских спектрах первого порядка проявляется фундаментальный тон мягкой моды ν_{sm} . Нас интересовало температурное поведение интенсивности фундаментального тона мягкой моды при $T < T_c$. Для того чтобы корректно выполнить эту задачу, необходимо было строго учесть рэлеевскую

компоненту (I_R), фон (I_b), стоксову и антистоксову компоненты мягкой моды. Нами была выполнена обработка экспериментальных спектров при помощи формулы

$$I(\nu) = I_{sm}(\nu) + I_R(\nu) + I_b(\nu), \quad (12)$$

где $I_{sm}(\nu)$ — интенсивность рассеяния света на мягкой моде, которая, согласно (1), равна

$$I_{sm}(\nu) = \frac{[1 + n(\nu)]A_1\Gamma_{sm}\nu}{(\nu_{sm} - \nu)^2(\nu_{sm} + \nu)^2 + \Gamma_{sm}^2\nu^2}. \quad (13)$$

В широком интервале температур были определены параметры A_1 , Γ_{sm} , ν_{sm} путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных спектров от зависимостей (12) и (13). Для описания рэлеевской компоненты — I_R — использовалась аппроксимация гауссианом

$$I_R = A/(\omega\sqrt{\pi/2})e^{-2\frac{(\nu-\nu_0)^2}{\omega}}. \quad (14)$$

Фон — I_b — подбирался таким образом, чтобы описываемые линии совпадали с экспериментальными спектрами на частотах до ~ 15 cm^{-1} . После такой обработки удалось построить зависимость параметра порядка этого модельного сегнетоэластического фазового перехода от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 4). Была получена практически линейная зависимость, по наклону которой был определен „критический“ индекс β , характеризующий температурную зависимость параметра порядка ($\eta \sim \tau^\beta$), значение которого оказалось равным 0.28 ± 0.02 .

Для проверки и подтверждения полученного результата нами были выполнены прецизионные температурные измерения других нечетных фононов, возгорающих

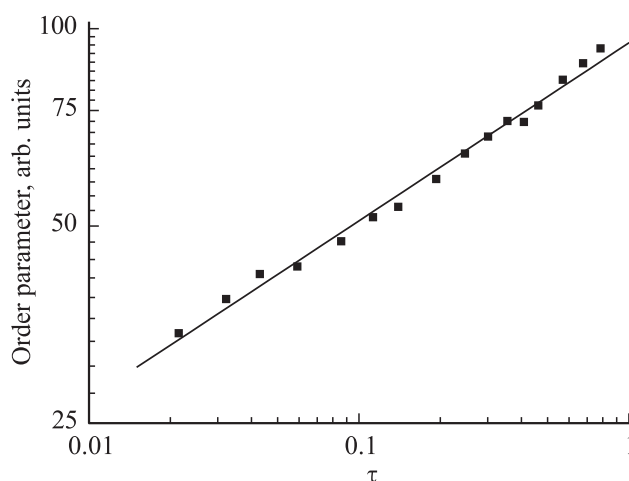


Рис. 4. Зависимость параметра порядка фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе, полученная в результате обработки поведения мягкой моды ν_{sm} при $T \leq T_c$. Точки — эксперимент, прямая — линейная аппроксимация.

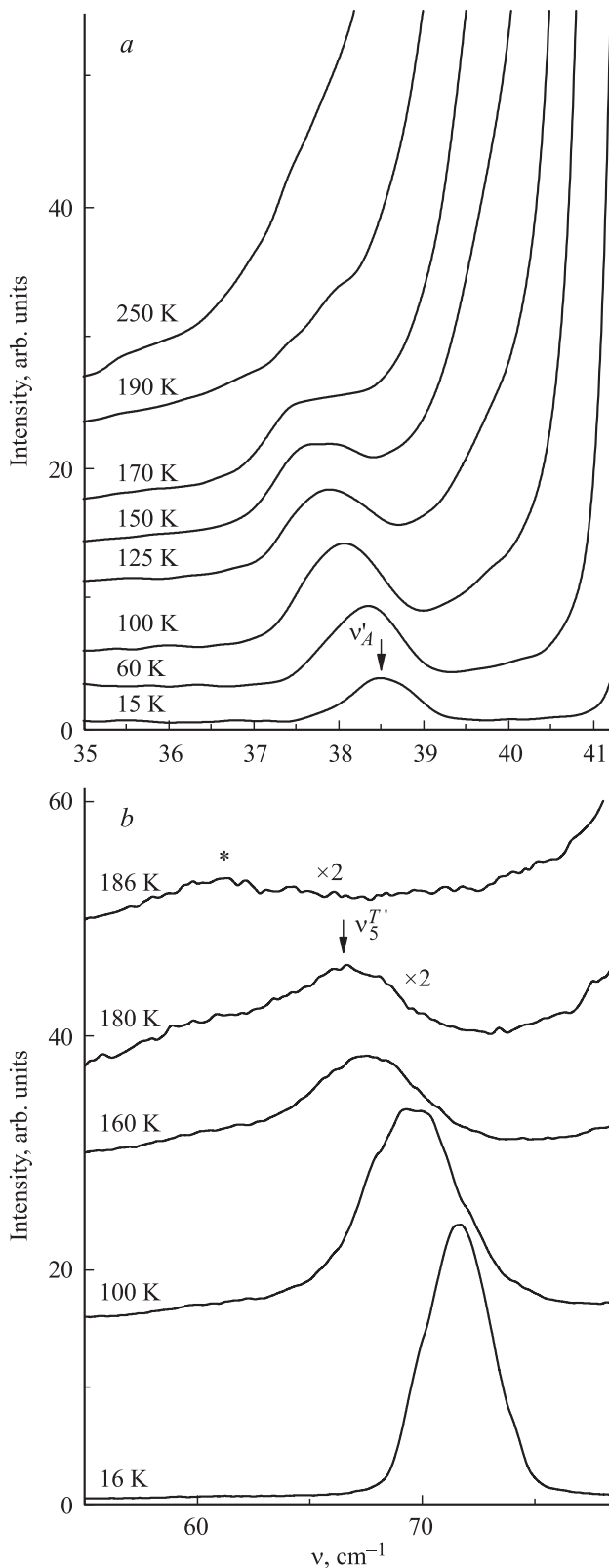


Рис. 5. *a*) Спектры возгорающего фона ν'_A (B_{2g}), генетически связанного с акустической ветвью (TA_2) в X -точке границы ЗБ (B_{1u}), при различных температурах кристаллов Hg_2Cl_2 . *b*) Спектры возгорающего фона $\nu_5^{T'}$ (A_g), генетически связанного с ИК-активной ветвью E_u (TO) в X -точке границы ЗБ (B_{3u}) при различных температурах ($T \leq T_c$). Звездочкой обозначены линии спектра второго порядка.

после фазового перехода в рамановском спектре. На рис. 5, *a* при различных температурах приведена другая достаточно интенсивная, возгорающая в спектре линия ν'_A (B_{2g}), генетически связанная со второй акустической ветвью TA_2 из X -точки ЗБ (симметрии B_{1u}). Из рисунка видно, что она возгорает на низкочастотном крыле очень интенсивной линии ν_1 , соответствующей либрации линейной молекулы $Cl-Hg-Hg-Cl$. Частота этой возгорающей линии, большая по сравнению с частотой мягкой моды, практически не зависит от температуры, что позволяет упростить процедуру обработки. В этом случае можно воспользоваться формулами (10), (11), когда интегральная интенсивность линий рамановского спектра возгорающих жестких мод, нормированная на соответствующий фактор n или $n + 1$ (n — фактор Бозе–Эйнштейна), — это η_0^2 в относительных единицах. После обработки измеренных спектров получена информация о температурном поведении интегральной интенсивности линии ν'_A , а затем уже в двойном логарифмическом масштабе построена зависимость параметра порядка от приведенной температуры τ (рис. 6, *a*) и получено значение критического индекса $\beta = 0.27 \pm 0.02$.

Аналогичные измерения и обработка были выполнены для возгорающего фона ИК-активной ветви (E_u в центре ЗБ парафазы) из X -точки границы ЗБ. Типичные рамановские спектры этой линии (симметрии A_g) при различных температурах ($T < T_c$) приведены на рис. 5, *b*, а температурная зависимость параметра порядка в двойном логарифмическом масштабе — на рис. 6, *b*. По наклону кривой аппроксимации экспериментальных точек получено значение критического индекса $\beta = 0.27 \pm 0.02$.

Рассматривая температурную зависимость параметра порядка в рамках феноменологической теории Ландау для различных типов фазовых переходов, записав термодинамический потенциал Ландау в виде ряда по малому параметру порядка η для несобственных сегнетоэластиков вблизи точки фазового перехода (см., например, [8,9]), можно получить значения критических индексов для фазовых переходов второго рода и для переходов вблизи трикритической точки. Оказалось, что теоретические значения критических индексов β в случае фазовых переходов второго рода и переходов вблизи трикритической точки должны быть равны 0.5 и 0.25 соответственно. Анализируя полученные нами экспериментальные результаты, можно видеть, что значения критических индексов ($\beta = 0.28$ и 0.29 согласно данным рентгеноструктурных исследований [6] и $\beta = 0.27$ и 0.28 по данным спектроскопических исследований) противоречат описанию фазовых переходов в рассматриваемых кристаллах как переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Экспериментальные значения β , близкие к значению 0.25, однозначно свидетельствуют в пользу модели фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 как переходов вблизи трикритической точки. Можно только предположить, что фазовый переход в этих кристаллах происходит не непосредственно в трикритической точке, а лишь в ближайшей ее окрестности [10].

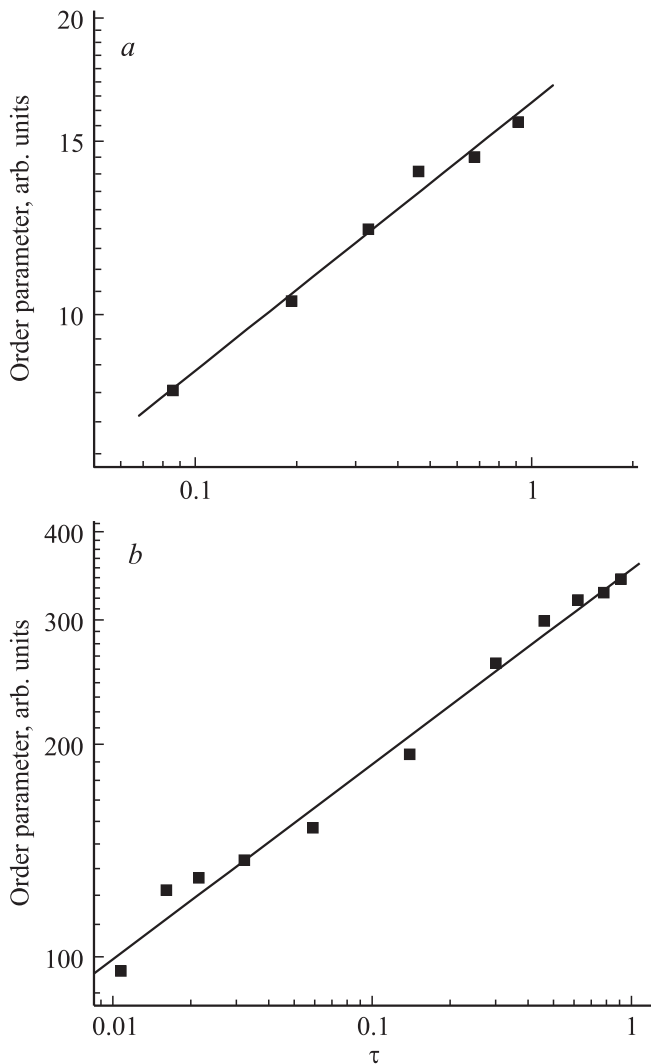


Рис. 6. Зависимости параметра порядка в Hg_2Cl_2 от приведенной температуры τ в двойном логарифмическом масштабе, полученные из обработки возгорающей линии ν'_A (a) и $\nu_{5'}^{T'}$ (b). Точки — эксперимент, прямые — линейная аппроксимация.

Здесь следует напомнить, что ранее нами при комплексном и прецизионном исследовании температурного поведения мягких мод, теплоемкости, спонтанных деформаций и т.д. в этих кристаллах были вычислены параметры термодинамического потенциала, определены соответствующие критические индексы, из величины которых также следовала близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке [11].

4. Заключение

Основной результат, полученный в настоящей работе, — это полная количественная корреляция (в пределах погрешности) значений критических индексов β , полученных на основе спектроскопических и рентгеноструктурных измерений, величины которых оказались равными 0.27, 0.28 и 0.28, 0.29 соответственно. Таким

образом, впервые показано, что температурное поведение параметра порядка можно достаточно надежно установить не только с помощью рентгеноструктурного анализа, но и на основе оптических измерений возгорающих в спектрах фононов, проявление которых индуцировано фазовым переходом.

Список литературы

- [1] Н. Марк, Ж. Штайнбах. *Z. Kristallogr.* **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. of the 2nd Int. Symp. on Univalent Mercury Halides. Trutnov, ĀSFR (1989). 264 p.
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 1429 (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] Ю.Ф. Марков, К. Кнорр, Е.М. Рогинский. *ФТТ* **47**, 314 (2005).
- [7] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **20**, 3724 (1978).
- [8] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*. Наука, М. (1995).
- [9] М.Е. Бойко, А. Дамм, Б.С. Задохин, К. Лукашевич, Ю.Ф. Марков, А. Пиетражко. *ФТТ* **34**, 902 (1992).
- [10] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Н.Н. Степанов. *ФТТ* **27**, 223 (1985).
- [11] М.Е. Boiko, Yu.F. Markov, V.S. Vikhnin, A.S. Yurkov, B.S. Zadokhin. *Ferroelectrics* **130**, 263 (1992).