

Фононы и их дисперсия в модельных сегнетоэластиках Hg_2Hal_2

© Е.М. Рогинский¹, А.А. Квасов², Ю.Ф. Марков¹, М.Б. Смирнов²

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

² Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию. При возрастании давления обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической ТА-ветви (мягкой моды) в X-точке границы зоны Бриллюэна, соответствующее феноменологической теории Ландау и коррелирующее с экспериментом.

Работа поддержана программами РФФИ (грант № 09-08-00739), президиума РАН (П-03) и ОФН РАН.

1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) 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 (формульными единицами) в элементарной ячейке [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к рекордной анизотропии их физических свойств, например, к очень сильной оптической и упругой анизотропии. Кристаллы Hg_2Hal_2 обладают уникальными физическими свойствами, в частности рекордно высоким двулучепреломлением (в Hg_2Cl_2 $\Delta n = +0.66$, в Hg_2Br_2 $\Delta n = +0.85$), рекордно-низкой скоростью ТА-звука в твердом теле ($V = 347 \text{ m/s}$ в Hg_2Cl_2 , $V = 282 \text{ m/s}$ в Hg_2Br_2) и высокими акусто-оптическими константами (например, $M_2 = 640 \cdot 10^{-18}$ CGS units в Hg_2Cl_2 , $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18}$ CGS в Hg_2Br_2 для ТА-волн) [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.

Значительное внимание к этим объектам связано также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов. 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 фазовые переходы $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. Фазовые переходы индуцированы конденсацией наиболее низкочастотной ТА-ветви в X-точках границы зоны Бриллюэна тетрагональной парафазы и сопровождаются при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ — „переворотом“ в зоне Бриллюэна, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4].

В настоящей работе из полученных экспериментально частот фононов в центре и на границе зоны Бриллюэна кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 определены силовые константы взаимодействия атомов и вычислены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра этих кристаллов, а также изучено влияние давления на частоты и дисперсию акустических и оптических фононов.

2. Результаты и их обсуждение

При расчетах силовых констант и дисперсионных кривых был использован известный в научных кругах программный продукт „LADY“ [5]. С помощью этой программы был выполнен анализ различных моделей потенциала в применении к вычислениям вышеуказанных параметров. Оказалось, что простейшая в использовании модель потенциала — модель „жестких ионов“ (RIM) несостоятельна в описании физических свойств кристаллов Hg_2Hal_2 и не позволяет получить удовлетворительную корреляцию экспериментальных и теоретических результатов.

Достаточно простым и широко используемым способом задания потенциальной функции (ПФ) кристалла является модель атом-атомных потенциалов (IAP), основанная на представлении потенциальной функции в виде суммы парных потенциалов, каждый из которых зависит от расстояний между атомами, а также от типа связи и природы взаимодействующих атомов. Поэтому на начальной стадии для расчетов была использована именно эта модель, однако с нею не удалось также достигнуть приемлемых результатов, так как стало понятно, что невозможно подобрать параметры ПФ в рамках только модели IAP, так чтобы значения рассчитанных частот удовлетворяли известным экспериментальным данным.

В дальнейших расчетах мы попытались использовать модель валентно-силового поля (VFF). Модель VFF сравнительно проста, хорошо разработана, накоплен

большой опыт ее применений в теории колебаний молекул, значения параметров допускают интерпретацию в терминах пространственного и химического строения. Именно поэтому модель VFF широко применяется в изучении динамики решеток не только ковалентных, но и ионных, ионно-ковалентных и молекулярных кристаллов.

В модели VFF потенциальная энергия во внутренних координатах q имеет вид

$$V^{\text{VFF}} = \frac{1}{2} \sum_{m,n} F_{mn} \Delta q_m \Delta q_n, \quad (1)$$

где F_{mn} — матрица силовых постоянных, Δq — приращение внутренних валентных координат.

Модель VFF сравнительно проста, но в ней не учитывается дальнедействующее взаимодействие, в результате в рамках этой модели невозможно описать продольно-поперечное расщепление оптических ветвей. Вместо частот продольных и поперечных фононов, она дает усредненную частоту „механического“ колебания.

Для получения продольно-поперечного расщепления оптических ветвей нами была введена, так называемая, гибридная модель. Эта модель является комбинацией моделей VFF и модели жестких ионов RIM. В модели RIM кристалл состоит из изолированных сферических ионов с ионным зарядом z_i . При этом потенциальная функция представляет собой сумму электростатического и некулоновского потенциалов

$$V^{\text{RIM}} = U(x) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{z_i z_j}{r_{ij}}. \quad (2)$$

Очевидно, что для получения LO–TO-расщепления потенциальная функция должна содержать член, учитывающий дальнедействующее взаимодействие. Модель RIM включает в себя вышеупомянутый вклад, но поскольку описывает взаимодействие между всеми атомами, противоречит эксперименту, так как известно, что внутри молекулы NaI–Hg–Hg–NaI связи фактически являются ионно-ковалентными. Следовательно, необходимо расширить модель и ввести кулоновский потенциал (COU) таким образом, чтобы внутри молекулы оставалась ковалентная составляющая потенциала. В результате, в данной гибридной модели мы имеем молекулы NaI–Hg–Hg–NaI внутри которых связи ионно-ковалентные, между молекулами взаимодействие смешанное, используется суперпозиция потенциалов из моделей VFF и RIM. В гибридной модели нам удалось описать поведение ветвей дисперсионных зависимостей кристаллов Hg_2NaI_2 , в том числе продольно-поперечное расщепление оптических ветвей за счет введения модели RIM, и получить значения частот фононов близкие к полученным экспериментально.

В рамках гибридной модели впервые удалось получить хорошее согласие результатов модельных расчетов с известными экспериментальными значениями частот

фононов как в центре (Γ -точка), так и на границе зоны Бриллюэна (X -точка). Были вычислены и построены дисперсионные кривые в двух высоко-симметричных направлениях, получены параметры потенциала и распределение плотности однофононных состояний.

Расчеты дисперсионных зависимостей и плотности состояний фононного спектра для кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , как говорилось выше, выполнялись с помощью программы „LADY“. Для расчетов частот колебаний в этой программе обычно необходимо в рамках определенной модели задать потенциальную функцию, описывающую зависимость внутренней потенциальной энергии кристалла от координаты. Нами решалась обратная задача: по известным из эксперимента частотам в центре и на границе зоны Бриллюэна в направлении $[110]$ (X -точка) находилась ПФ. Из теоретико-группового рассмотрения правил отбора в колебательных спектрах Hg_2NaI_2 (для случая одной линейной молекулы в примитивной ячейке) следует, что в спектрах комбинационного рассеяния активны четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии E_g и два полносимметричных A_{1g} [6,7]. Первое колебание симметрии E_g — это либрация (ν_1), качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси X (или Y). Второе колебание симметрии E_g — деформационное „зигзагообразное“ (ν_2). Полносимметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют, главным образом, смещениям Hg–Hg (ν_3) и NaI–Hg (ν_4). В ИК-спектрах разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6) [8,9], отвечающие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и вдоль оси Z , соответственно. Частоты этих колебаний в центре зоны Бриллюэна (Γ -точка) приведены в таблице. Значения частот фононов в X -точке границы зоны Бриллюэна определялись из экспериментального наблюдения при $T \leq T_c$ возгорания нечетных (акустических и ИК-активных) колебаний в СКР и четных колебаний (активных в СКР) в ИК-спектрах, проявление которых было индуцировано фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ перебором в зоне Бриллюэна (см. таблицу 1).

Частоты возгорающих в СКР нечетных фононов при $T < T_c$ (ν_{sm} (TA_1 — в таблице соответствует значению $\nu_{[110]}^{[110]}$ в X -точке), ν_A (TA_2 — в таблице соответствует значению $\nu_{[110]}^{[001]}$ в X -точке), ν_5^T , ν_5^L , ν_6^T) и частоты четных фононов ν_1 , ν_2 , ν_3 , ν_4 , возгорающих в ИК-спектрах, приведены в таблице в столбцах „ X -точка“ [10].

В рамках модели VFF нами подбирались значения силовых констант с учетом результатов, полученных в работе [11]. В этой модели удалось получить вполне удовлетворительные результаты для значений частот фононов как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна (см. таблицу), а также построить дисперсионные кривые для двух высокосимметричных направлений $\Gamma \rightarrow X$ и $X \rightarrow \Gamma$ в зоне Бриллюэна кристаллов Hg_2Cl_2 (рис. 1) и Hg_2Br_2 (рис. 2). Следует отметить, что поведение

Частоты фотонов кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 в центре (Γ -точка) и на границе (X -точка) зоны Бриллюэна

Методы	Мода	Симметрия ($T > T_c$)	Hg_2Cl_2				Hg_2Br_2			
			Γ -точка		X -точка		Γ -точка		X -точка	
			Экспе- римент	Теория	Экспе- римент	Теория	Экспе- римент	Теория	Экспе- римент	Теория
КР, cm^{-1}	ν_1	E_g	40	42	45.5	51	35.6	35.5	40.5	55
	ν_2	E_g	137	135	148	135	91	91	91	98
	ν_3	A_{1g}	167	167	163	159	135	136	133	134
	ν_4	A_{1g}	275	277	288	271	221	221	224.5	216
ИК, cm^{-1}	ν_5^T	E_u	67	70	72	110	47	50	52	63
	ν_5^L	E_u	135	140	144	155	94	93	97	91
	ν_6^T	A_{2u}	254	264	265	260	168	173	176	174
	ν_6^L	A_{2u}	299	290		283	196	221		219
Акустика, 10^3 m/s	$\nu_{[110]}^{[110]}$	E_u	0.347		6.8	5.6	0.282		4.3	5.8
	$\nu_{[110]}^{[001]}$	A_{2u}	1.084		39	46	1.008		35	33
	$\nu_{[110]}^{[110]}$	E_u	2.054			47	1.914			37

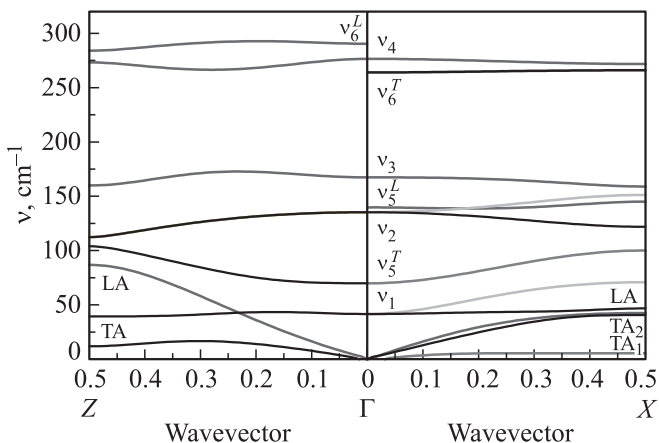


Рис. 1. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 для высоко-симметричных направлений $Z-\Gamma-X$ в зоне Бриллюэна.

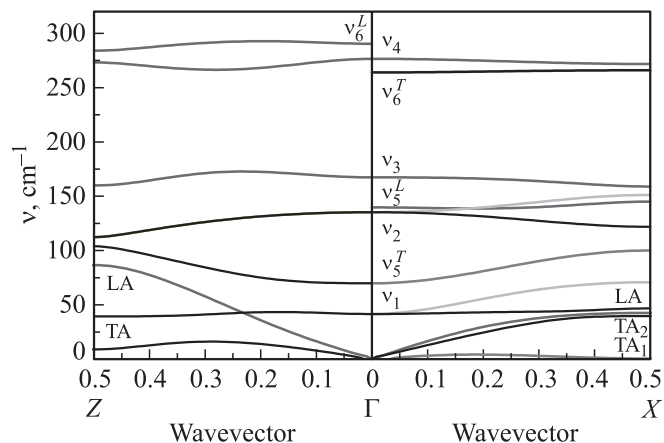


Рис. 3. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 при высоком гидростатическом давлении $P_c = 2.7$ kbar.

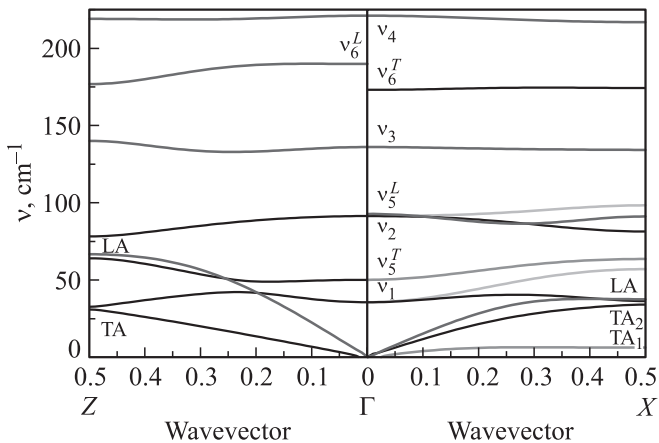


Рис. 2. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Br_2 для высоко-симметричных направлений $Z-\Gamma-X$ в зоне Бриллюэна.

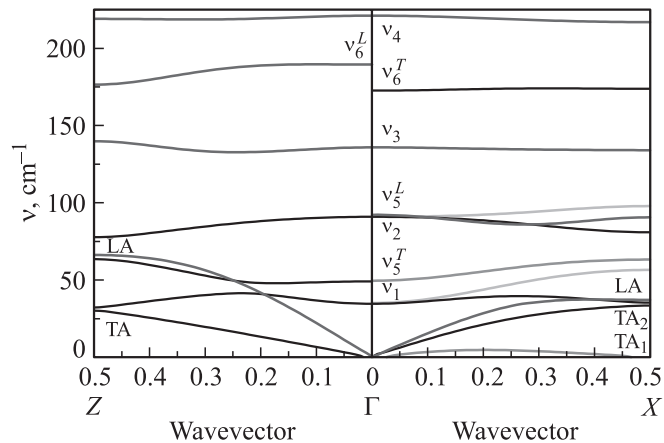


Рис. 4. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Br_2 при высоком гидростатическом давлении $P_c = 3.2$ kbar.

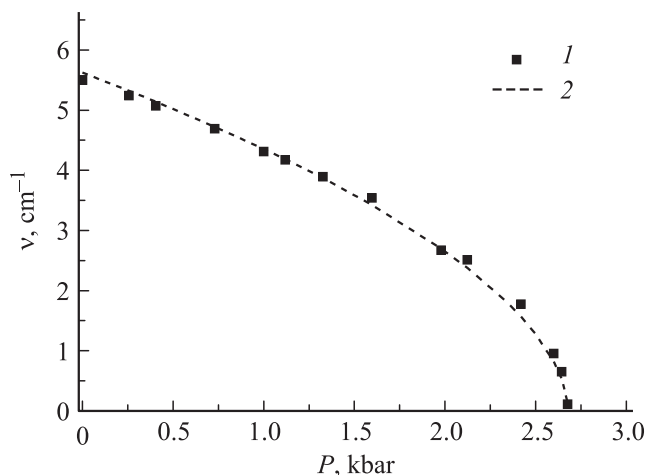


Рис. 5. Зависимость частоты мягкой моды (TA_1) в X -точке границы зоны Бриллюэна от давления в кристаллах Hg_2Cl_2 (1 — результаты модельного расчета, 2 — $\nu_{sm} \sim (P_c - P)^{1/2}$).

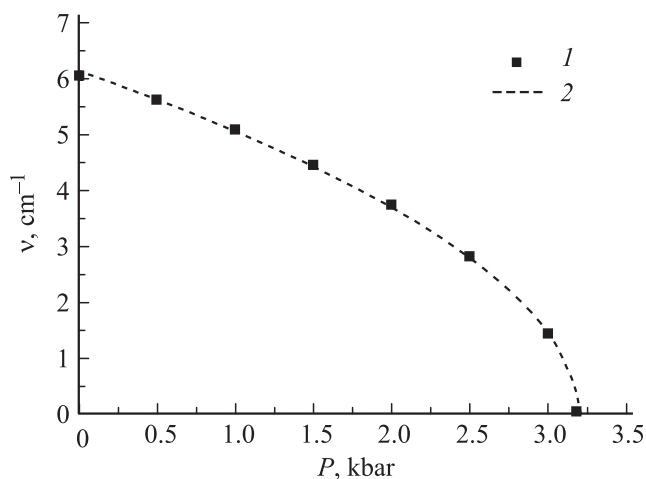


Рис. 6. Зависимость частоты мягкой моды (TA_1) в X -точке границы зоны Бриллюэна от давления в кристаллах Hg_2Br_2 (1 — результаты модельного расчета, 2 — $\nu_{sm} \sim (P_c - P)^{1/2}$).

частот фононов и соответствующих дисперсионных кривых соответствует ожидаемым эффектам; в частности, вырожденные колебания симметрии $E_{g,u}$ демонстрируют снятие вырождения при понижении симметрии и соответствующие расщепления, все дисперсионные ветви оптических колебаний имеют малую дисперсию, что и должно иметь место в случае внутримолекулярных колебаний в рассматриваемых квазимолекулярных кристаллах. Самый медленный акустический фонон (TA_1) является самым низкочастотным и на границе зоны Бриллюэна (X -точка) и, как будет показано ниже, проявляет мягкомодовое поведение.

В дальнейшем в работе был выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на динамику решетки кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах (см. рис. 3,4).

При возрастании давления было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA_1 -ветви (мягкой моды) в X -точке границы зоны Бриллюэна, получена барическая зависимость частоты мягкой моды кристаллов Hg_2Cl_2 (рис. 5) и кристаллов Hg_2Br_2 (рис. 6), соответствующая феноменологической теории Ландау, и найдено критическое значение давления, при котором происходит конденсация этой мягкой моды ($\nu_{sm} = 0$), то есть реализуется несобственный сегнетоэластический фазовый переход. Значения критического давления P_c , равные 2.7 kbar в случае Hg_2Cl_2 и 3.2 kbar в случае Hg_2Br_2 хорошо согласуются с экспериментальными значениями, полученными ранее [12].

Экспериментально такое смягчение моды из X -точки границы зоны Бриллюэна наблюдалось при изучении барического поведения обертона этой мягкой моды, проявление которого в спектрах комбинационного рассеяния света разрешено правилами отбора. Эти эксперименты, однако, были выполнены лишь для случая виртуальных сегнетоэластиков Hg_2I_2 [13].

Список литературы

- [1] Н. Марк, Ж. Штайнбах. *Zs. Kristallogr.*, **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR (1989). 269 p.
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1641 (1979).
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ*, **70**, 1429 (1975).
- [5] М.В. Смирнов, В.Ю. Казимиров. *LADY: software for lattice dynamics simulations // JINR communications E14-2001-159* (2001).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **15**, 2835 (1973).
- [7] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Ю.Ф. Марков. *Опт. и спектр.* **37**, 95 (1974).
- [8] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *ФТТ* **20**, 3724 (1978).
- [9] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков, Д.В. Нахабцев. *Опт. и спектр.* **55**, 580 (1983).
- [10] А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 212 (1983).
- [11] Б.С. Задохин, Е.В. Солодовник. *ФТТ* **46**, 2040 (2004).
- [12] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Н.Н. Степанов. *ФТТ* **27**, 223 (1985).
- [13] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. *ФТТ* **27**, 2500 (1985).