

МЯГКАЯ МОДА С ГРАНИЦЫ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА В СПЕКТРЕ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ПАРАФАЗЫ

Hg_2Cl_2 И Hg_2Br_2

Ч.Барта¹⁾, Б.С.Задохин, А.А.Каплянский,
Ю.Ф.Марков

На примере несобственных ферроэластиков Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 впервые для фазовых переходов обнаружено проявление мягкой моды с границы зоны Бриллюэна (ЗБ) в спектре комбинационного рассеяния (СКР) парафазы ($T > T_c$). Особенности СКР указывают на принадлежность его спектру первого порядка, индуцированному структурными нарушениями решетки.

При фазовых переходах в несобственных сегнетоэлектриках и ферроэластиках актуальная мягкая мода соответствует колебаниям решетки с волновым вектором \mathbf{q}_{max} на границе ЗБ высокотемпературной ($T > T_c$) парафазы. Для наблюдения такой моды используются методы нейтронного рассеяния (см., например, [1]). Наблюдение моды с границы ЗБ в оптических спектрах первого порядка в парафазе запрещено правилами отбора по импульсу \mathbf{q} и возможно лишь в феррофазе ($T < T_c$) после переброса точки \mathbf{q}_{max} в центр ($\mathbf{q} = 0$) новой ЗБ феррофазы [2]. В настоящей работе впервые удалось наблюдать мягкую моду с границы ЗБ в СКР в парафазе при $T > T_c$ (на примере несобственных ферроэластиков Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 [3, 4]). Поведение СКР свидетельствует в пользу интерпретации его как спектра первого порядка, индуцированного статическими или динамическими нарушениями регулярности решетки.

Высокотемпературная фаза Hg_2X_2 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) — тетрагональная (D_{4h}^{17}), при охлаждении до $T_c = 185\text{K}$ (Hg_2Cl_2) и $T_c = 143\text{K}$ (Hg_2Br_2) происходит структурный переход в ферроэластическую орторомбическую фазы D_{2h}^{17} . Этот переход изучался в основном методом СКР [3, 4]).

В настоящей работе СКР монокристаллов тетрагональной фазы исследованы при 90° -геометрии рассеяния в поляризованном свете в широкой области температур — от высоких $\sim 400\text{K}$ (предел ограничен начинающейся возгонкой Hg_2X_2) и до точки T_c фазового перехода. Использование тройного монохроматора ("Spex Ramalog") с Ar-лазером ($\lambda = 4880\text{Å}$, $W = 500$ мвт) позволило детально исследовать область СКР вблизи возбуждающей линии. В результате, в СКР в поляризации в "базисной" плоскости xx , yy , xy был обнаружен слабый (~ 100 раз слабее основного СКР первого порядка парафазы) низкочастотный спектр с характерной температурной зависимостью.

На рис. 1 приведен СКР Hg_2Cl_2 в стоксовой и антистоксовой областях. Наблюдается при Ω_{SM} , частота которого сильно уменьшается при $T \rightarrow T_c^+$. Удалось проследить уменьшение частоты Ω_{SM} от 14 до $4,7$ см⁻¹ (см. рис. 2, б); при этом в интервале температур 265 — 195 К квадрат

¹⁾ Институт физики твердого тела, Чехословацкая Академия Наук, Прага.

частоты $\Omega_{SM}^2 \sim (T - T_c)$. При изменении температуры падает интенсивность и меняется форма пика. В некотором среднем интервале температур на высокочастотном спаде Ω_{SM} отчетливо проявляется плечо (стрелки на рис. 1, *z*), свидетельствующее о наличии в СКР второго пика Ω' . Все указанные выше особенности наблюдались и в СКР Hg_2Br_2 , где при изменении температуры от $T = 350\text{K}$ до T_c происходит сдвиг частоты Ω_{SM} от 12,4 до $5,4\text{ см}^{-1}$.

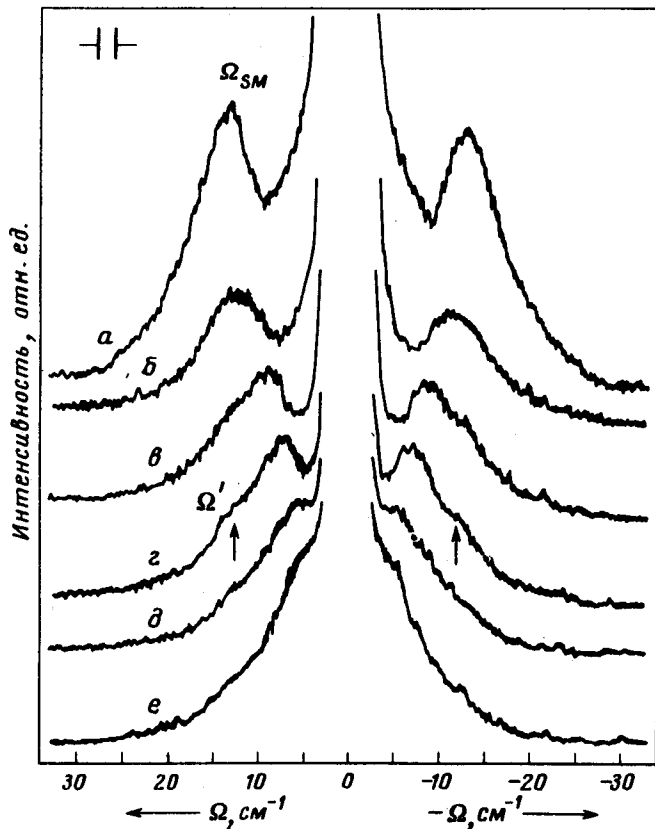


Рис. 1. Низкочастотный СКР Hg_2Cl_2 при разных температурах: *a* - $T = 327\text{K}$, *б* - $T = 294\text{K}$, *в* - $T = 274\text{K}$, *z* - $T = 221\text{K}$, *д* - $T = 210\text{K}$, *e* - $T = 202\text{K}$

Наблюдаемый сдвиг частоты $\Omega_{SM} \rightarrow 0$ при $T \rightarrow T_c^+$ с несомненностью указывает на связь Ω_{SM} с мягкой модой, индуцирующей фазовый переход в Hg_2X_2 . Согласно [3, 4] этот переход $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ обусловлен конденсацией колебания поперечной акустической ветви $\omega_{TA}(\mathbf{q})$ на границе ЗБ парафазы в X -точке ЗБ. Отсюда следует, что пик Ω_{SM} связан с колебаниями в X -точке ЗБ. Проявление этих колебаний в СКР первого порядка может быть вызвано нарушениями регулярности решетки. Как известно [5], нарушение трансляционной симметрии решетки ведет к нарушению правил отбора по \mathbf{q} и делает возможным появление в спектре колебаний с \mathbf{q} из всей ЗБ; при этом в (сплошном) СКР проявляются максимумы функции распределения частот $g(\omega)$.

Квазисплошной характер наблюдаемого СКР (его ширина сравнима с частотой) подтверждает связь спектра с колебаниями из разных точек ЗБ. Мы предполагаем, что в образование особенностей (пиков) СКР и их температурную зависимость доминирующий вклад вносят колебания поперечной "мягкомодовой" акустической ветви $\omega_{TA}(\mathbf{q}_{[111]})$ на линии $\Gamma - X$, являющейся наиболее низкой (наименьшая скорость звука) акустической ветвью Hg_2X_2 [6]. На рис. 3 схематически показана эволюция этой ветви при $T \rightarrow T_c^+$, когда $\omega_{TA}(X) \rightarrow 0$. В общем случае $\omega(\mathbf{q})$ имеет два экстремума ($\partial\omega/\partial\mathbf{q} = 0$), в которых можно ожидать максимума функции $g(\omega)$. Один из них постоянно находится в точке X , с которой связан пик мягкой моды Ω_{SM} в СКР. Видно, что при $T \rightarrow T_c^+$ минимум $\omega(\mathbf{q})$ около X "углубляется", полагая область около X , где $\partial\omega/\partial\mathbf{q} \approx 0$ (от которой зависит амплитуда максимума $g(\omega)$), сужается.

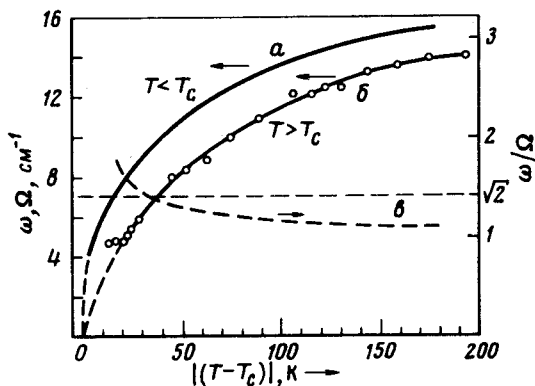


Рис.2. Температурная зависимость частоты мягкой моды при $M < T_c$ (а), $T > T_c$ (б) и отношения частот (в)

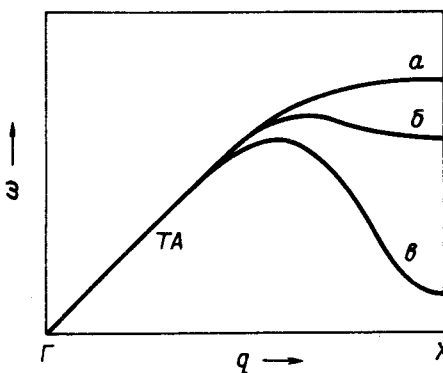


Рис.3. Акустическая ветвь при разных температурах $T(a) > T(b) > T(c)$ (схема)

Это может объяснить наблюдаемое в СКР при $T \rightarrow T_c^+$ уменьшение интенсивности пика Ω_{SM} , а также его сужение. Второй экстремум $\omega(\mathbf{q})$ отвечает меняющемуся с температурой максимуму внутри зоны (рис. 3, б, в). С ним можно связать полосу Ω' в СКР, наблюдаемую в некотором интервале температур. Существование в СКР при высоких температурах только одного относительно узкого пика Ω_{SM} (рис. 1, а), по-видимому, свидетельствует о форме $\omega(\mathbf{q})$, близкой к кривой "а" (рис. 3).

Интересно сравнить поведение мягкой моды Hg_2X_2 в парафазе при $T > T_c$ с поведением ε в феррофазе при $T < T_c$, когда проявление моды в СКР разрешено из-за переброса X в центр ЗВ феррофазы [3,4]. На рис. 2,а приведена температурная зависимость $\omega_{SM}(T)$ частоты мягкой моды в феррофазе Hg_2Cl_2 по данным [3]. Видно, что при большом удалении от T_c частоты мягкой моды в пара- и феррофазах близки. То же имеет место и для Hg_2Br_2 . Пунктиром на рис. 2,в показано отношение частот мягких мод в ферро- и парафазах ω_{SM}/Ω_{SM} при разных $|T - T_c|$.

Это отношение в некоторой области температур близко к $\sqrt{2}$ — значению, следующему из феноменологической теории Ландау (см. формулу (25) [4]).

Предполагаемая связь СКР со спектром первого порядка таким образом объясняет основные экспериментальные закономерности. Предположение о связи наблюдаемого СКР со спектром второго порядка приводит к слишком низким значениям частоты $\omega_{TA}(X)$ парафазы Hg_2X_2 , плохо согласующимся с данными акустических измерений [6] и СКР Hg_2X_2 [3, 4]. Природа нарушений решетки Hg_2X_2 , индуцирующих СКР первого порядка, остается неясной. Концентрация их может быть достаточно низкой, так как частота $\omega_{TA}(X)$ по-видимому очень "чувствительна" к факторам, снимающим запрет по q . Это видно из аномально сильного возгорания линии ω_{SM} мягкой моды в СКР феррофазы [3, 4]. Вероятной представляется тепловая структурная природа нарушений — статическая [7] или динамическая, которая может быть ответственна и за часть температурного падения интенсивности СКР при $T \rightarrow T_c^+$.

Авторы признательны И.И.Новаку и В.В.Баптизманскому за предоставленную возможность измерения спектров и Б.З.Малкину и А.А.Клочихину за обсуждение.

Физико-технический институт
им. А.Ф.Иоффе
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
6 августа 1977 г.

Литература

- [1] G.Shirane, Y.Yamada. Phys. Rev., 177, 858, 1969.
- [2] P.A. Fleury, J.F.Scott, J.M.Worlock. Phys. Rev. Lett., 21, 16, 1968.
- [3] Ч.Барта, А.А.Каплянский, В.В.Кулаков, Ю.Ф.Марков. Письма в ЖЭТФ, 21, 121, 1975; Solid State Comm., 21, 1023, 1977.
- [4] Ч.Барта, А.А.Каплянский, В.В.Кулаков, Б.З.Малкин, Ю.Ф.Марков. ЖЭТФ, 70, 1429, 1976.
- [5] А.А.Maradudin. Solid State Physics, 18, 273, 1966; 19, 1, 1966; Перевод: А.А.Марадудин, "Дефекты и колебательный спектр кристаллов", М., изд. Мир, 1968.
- [6] И.М.Сильвестрова, Ч.Барта, Г.Ф.Добржанский, Л.М.Беляев, Ю.В.Писаревский. Кристаллография, 20, 359, 1975.
- [7] Т.И.Максимова, А.И.Стеханов, Э.В.Числер. ФТТ, 7, 1881, 1965.