

МЯГКАЯ МОДА НА ГРАНИЦЕ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА И ПРИРОДА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ

Ч.Барта, А.А.Каплянский, В.В.Кулаков, Ю.Ф.Марков

На примере Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 впервые обнаружена мягкая мода в чистых ферроэластиках. Мягкая мода наблюдалась в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) при температурах ниже точки структурного фазового перехода $D_{4h} - D_{2h}$. На основе исследования особенностей СКР предлагается модель фазового перехода.

Недавно синтезирована новая интересная группа искусственных монокристаллов Hg_2NaI_2 ($\text{NaI} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [1]. Они построены из параллельно расположенных линейных молекул Hg_2NaI_2 , образующих тетрагональную решетку $D_{4h}^{17}(I4/mmm)$ [2]. Подобная структура приводит к рекордной для кристаллов анизотропии оптических [3] и акустических [4] свойств Hg_2NaI_2 , привлекающих большое внимание исследователей.

В [5 – 7] был обнаружен структурный фазовый переход в Hg_2Cl_2 ($T_c = 185 \text{ K}$) и Hg_2Br_2 ($T_c = 143 \text{ K}$) с понижением симметрии кристаллов до ромбической $D_{2h}(mmm)$ и с образованием при $T < T_c$ ферроэластических доменов. Переход приводит к появлению в спектре комбинационного рассеяния (СКР) ниже T_c новых малоинтенсивных линий [6]. Здесь мы сообщаем о наблюдении в СКР Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 чрезвычайно отчетливо выраженной мягкой моды, которое позволило установить природу перехода.

Мягкая мода наблюдалась при $T < T_c$ в виде узкой линии в низкочастотной области СКР монокристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . На рис. 1 показан участок СКР Hg_2Cl_2 вблизи возбуждающей линии He–Ne лазера при различных температурах $T < T_c$; видна сильная зависимость положения максимума линии от $T_c - T$. На рис. 2 приведены экспериментальные точки зависимости частоты мягкой моды ω от $T_c - T$. Точки хорошо аппроксимируются кривой $\omega = \text{const}(T_c - T)^{0.35 \pm 0.02}$ (сплошные линии). Выше T_c никакой низкочастотной линии в СКР не наблюдается.

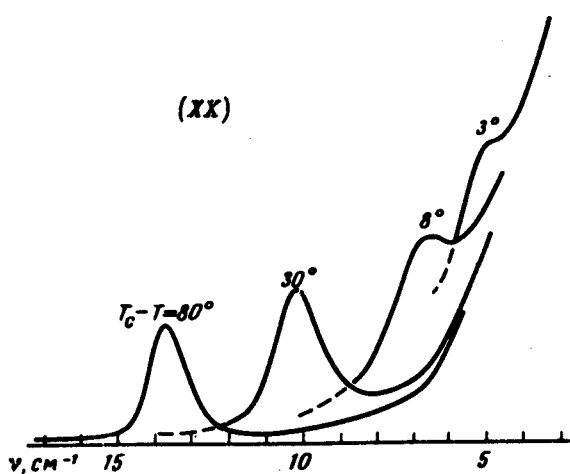


Рис.1

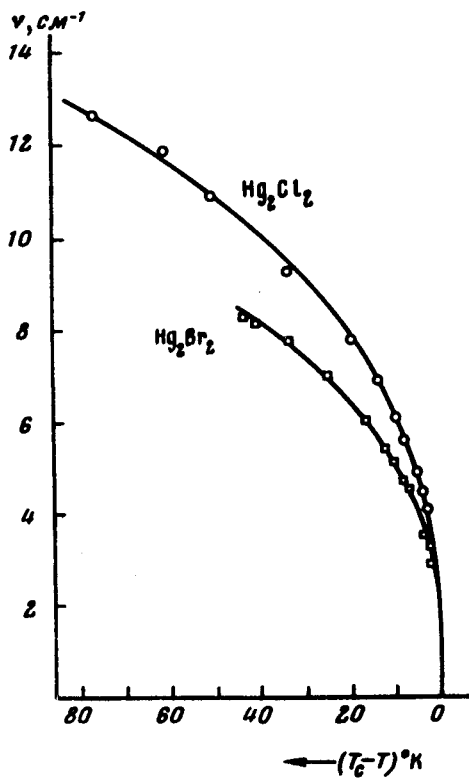


Рис.2

Всего в СКР Hg_2NaI_2 при охлаждении до $T < T_c$ появляются три новых линии: 1) описанная выше низкочастотная мягкая мода; 2) линия вблизи либрационного E_g -колебания : 38 см^{-1} для Hg_2Cl_2 , 35 см^{-1} для Hg_2Br_2 (положение для $T = 90\text{K}$); 3) линия в области частоты поперечного E_u -колебания, активного в ИК-поглощении: 72 см^{-1} для Hg_2Cl_2 и 52 см^{-1} для Hg_2Br_2 (положение для $T = 90\text{K}$).

Наблюдаемые явления в СКР и другие известные свойства фазовых переходов [7] в Hg_2NaI_2 , могут быть интерпретированы в рамках сле-

дующей модели¹⁾, которая иллюстрируется рис. 3. На нем изображена решетка Hg_2I_2 в проекции на базисную плоскость (001). Разный размер кружков (след линейных молекул) отвечает узлам, сдвинутым на $c/2$ вдоль главной оси z ; a и c параметры объемноцентрированной тетрагональной решетки (ОЦТР) с двумя молекулами в элементарной ячейке, которая существует при $T > T_c$ (D_{4h}^{17}).

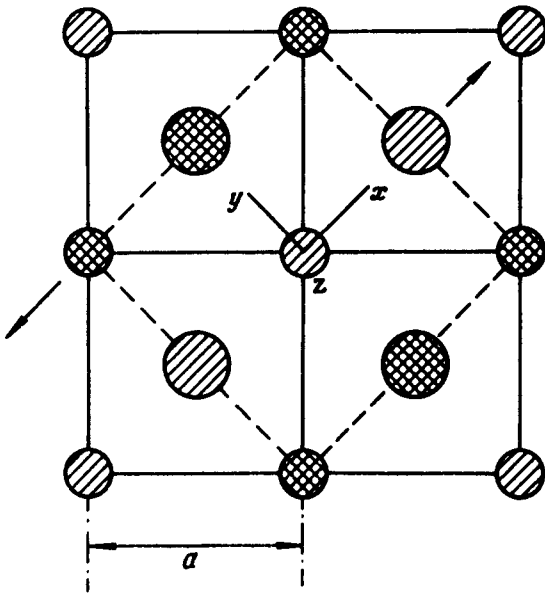


Рис.3

При охлаждении до $T = T_c$ молекулы, находящиеся в соседних плоскостях (110), сдвигаются в противоположных направлениях $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (стрелки на рис. 3) и становятся неконгруэнтными (разная штриховка кружков). Этот сдвиг отвечает конденсации колебания поперечной акустической ветви с волновым вектором на границе зоны Бриллюэна (ОЦТР) [8], в точке X ($1/2a, 1/2a, 0$). В результате решетка при $T < T_c$ становится базоцентрированной ромбической (БЦРР) с ортогональными осями x, y, z (класс D_{2h}). Ее элементарная ячейка содержит четыре молекулы. При удвоении объема точка X зоны Бриллюэна ОЦТР перебрасывается в Γ -точку зоны Бриллюэна БЦРР и следовательно колебания в X , оптически неактивные в тетрагональной фазе, превращаются в фундаментальные колебания решетки D_{2h} и становятся активными в оптических процессах 1-го порядка. В этом состоит причина появления новых линий в СКР при $T < T_c$.

В таблице приведены результаты теоретико-группового анализа свойств новых линий, разрешенных в СКР при $T < T_c$. В результате сохранения инверсии при переходе $D_{4h} \rightarrow D_{2h}$ и альтернативных правил запрета, в СКР могут появиться колебания из X -точки только тех ветвей тетрагональной решетки, которым отвечают нечетные фундаментальные, т. е. акустические колебания и колебания активные в ИК-поглощении. В графе 2 таблицы указаны свойства этих ветвей в $\Gamma(0, 0, 0)$

¹⁾ Модель согласуется также с результатами рентгенографического исследования перехода (М.Е.Бойко, А.А.Вайполин, частное сообщение).

1		$D_{4h} (T > T_c)$			$D_{2h} (T < T_c)$		
		Hg_2Br_2			$Hg_2Cl_2 \quad Hg_2Br_2$		
ИК спектры ($см^{-1}$) [9]							
$\omega_T = 254$	$\omega_T = 168$	$E \parallel c \quad A_{2u}$	TO	B_{1u}	zx		
$\omega_L = 135$	$\omega_L = 93$	$E \perp c \quad E_u$	LO	B_{2u}	xy		
$\omega_T = 67$	$\omega_T = 47$		TO	B_{3u}	xx, yy, zz	72 см^{-1}	52 см^{-1}
акустика [4]							
$v_{\begin{smallmatrix} [001] \\ [110] \end{smallmatrix}} = 1,08 \text{ км/сек}^*$		$u \parallel c \quad A_{2u}$	TA	B_{1u}	zx	38 см^{-1}	35 см^{-1}
$v_{\begin{smallmatrix} [110] \\ [110] \end{smallmatrix}} = 2,06 \text{ км/сек}$			LA	B_{2u}	xy		
$v_{\begin{smallmatrix} [110] \\ [110] \end{smallmatrix}} = 0,35 \text{ км/сек}$		$u \perp c \quad E_u$	TA	B_{3u}	xx, yy, zz	$13,5 \text{ см}^{-1}$	$8,7 \text{ см}^{-1}$

* верхний индекс — поляризация, нижний — волновой вектор звука,

** c — тетрагональная ось

точке зоны Бриллюэна тетрагонального кристалла по данным [9]: симметрия (представление группы D_{4h}), поляризация (вектор E — для ИК, смещение u для акустики), а также тип ветви T или L на линии $\Gamma - X$. В графе 1 приведены экспериментальные значения для 20°C ИК частот [9] и экспериментальные скорости звука v , отвечающие акустическим ветвям [4]. В графе 3 симметрия колебаний ветвей в X -точке характеризуется представлениями группы D_{2h} , являющейся группой волнового вектора в X .

В графе 4 указана симметрия этих колебаний (представления D_{2h}) в Γ -точке зоны Бриллюэна ромбического кристалла после переброса $X-\Gamma$. В графе 5 приведены ненулевые компоненты соответствующих тензоров комбинационного рассеяния, а в графе 6 — опытные частоты возгорающих линий при 90К. Для идентификации линий дополнительно использовались экспериментальные данные об их симметрии, которые хорошо согласуются с расчетными (графа 5). Эти данные получены из СКР в поляризованном свете на монокристаллических образцах, созданных одноосным сжатием вдоль u .

Важно отметить, что проявляющиеся в СКР при $T < T_c$ частоты колебаний $\omega(X)$ (графа 6) численно согласуются с данными по ИК спектрам [9] и акустике тетрагональных кристаллов Hg_2NaI_2 . Так, $\omega(X)$ оптической ветви близка к ИК частоте поперечного $E_u(\Gamma)$ -колебания Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , что естественно ожидать при учете малой дисперсии ветви внутримолекулярного колебания. Для Hg_2Cl_2 по известным [4] скоростям звука v можно в дебаевском приближении оценить частоты акустических ветвей в X -точке: $\omega(B_{3u}) = v \begin{bmatrix} 1 & \bar{1} & 0 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} q_x c^{-1}$, $\omega(B_{1u}) = v \begin{bmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} q_x c^{-1}$. Получающиеся при значениях v (графа 1) и $q_x (= 1/\sqrt{2}a$, где $a \approx 4,5\text{\AA}$) значения $\omega(B_{3u}) = 18 \text{ см}^{-1}$, $\omega(B_{1u}) = 54 \text{ см}^{-1}$ хорошо согласуются с данными графы 6, при учете дисперсии ветвей, где ω — частота в см^{-1} , q_x — обратная длина волны фонона в X , c — скорость света. В рассмотренной модели параметром фазового перехода является относительный сдвиг молекулярных слоев (110). Таким образом, кристаллы Hg_2NaI_2 при $T < T_c$ являются "несобственными" [10] ферроэластиками.

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

Поступила в редакцию
2 декабря 1974 г.

Литература

- [1] Š. Barta. *Krist. u. Technik*, **5**, 541, 1970.
- [2] R. J. Navighurst. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2113, 1926.
- [3] H. Mark, J. Steinbach. *Zs. f. Kristallogr.*, **64**, 79, 1926.
- [4] И. М. Сильвестрова, Ч. Барта, Е. Ф. Добржанский, Л. М. Беляев, Ю. В. Писаревский. *Кристаллография*, **20**, вып. 1, 1975.
- [5] Ч. Барта, А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков. *ФТТ*, **15**, 2835, 1973.
- [6] Ч. Барта, А. А. Каплянский, В. В. Кулаков, Ю. Ф. Марков. *ФТТ*, **16**, 3125, 1974.

- [7] Ч.Барта, А.А.Каплянский, В.В.Кулаков, Ю.Ф.Марков. ФТТ, 17, вып., 4, 1975.
- [8] Г.Л.Бир, Г.Е.Пикус. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках, М., изд. Наука, 1972.
- [9] J. Petzelt, I. Mayerova, Š. Barta, L. D. Kislovskii. Czech. J. Phys., B23, 845, 1973.
- [10] А.П.Леванюк, Д.Г.Санников. УФН, 112, 561, 1974.
-