

БАРИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МЯГКИХ МОД В МОДЕЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ Hg_2I_2

Ю.Ф.Марков, А.Ш.Тураев

Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
194021 Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 25 декабря 1995 г.

Изучено барическое поведение мягких мод в парафазе (граница зоны Бриллюэна, X -точка) и феррофазе (центр зоны Бриллюэна, Γ -точка) модельных сегнетоэластических кристаллов Hg_2I_2 . Наблюдена аномальная линейная зависимость частоты мягкой моды от давления в парафазе ($p < p_c$). Обсуждены полученные результаты и природа сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах Hg_2I_2 , индуцированного высоким гидростатическим давлением.

PACS 77.80.Bh, 78.30.-j

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), состоящие из линейных четырехатомных слабо связанных между собою молекул $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$, образуют тетрагональную объемно-центрированную решетку D_{4h}^{17} ($1/4/\text{mm}$) с одной молекулой в примитивной ячейке [1]. Это изоморфное при комнатной температуре семейство кристаллов обладает уникальными физическими свойствами. Например, кристаллы Hg_2I_2 демонстрируют рекордно высокое двулучепреломление $\Delta n = 1.5$, наименьшую среди твердых тел скорость звука¹⁾ $V_{[110]}^{[110]} = 254 \text{ м/с}$ и рекордно высокие значения акустооптических констант $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18} \text{ с}^3/\text{г}$ [2]. Кристаллы Hg_2Hal_2 используются в технике, в качестве основных элементов поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров и др.

В кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 при охлаждении до $T_c = 186 \text{ К}$ и $T_c = 144 \text{ К}$, соответственно, были обнаружены и изучены несобственные сегнетоэластические фазовые переходы (ФП) $D_{4h}^{17} \Rightarrow D_{2h}^{17}$, индуцированные конденсацией TA -ветви мягкой моды в X -точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ), сопровождаемые удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ "перебросом" в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и доменов [3]. Недавние прецизионные исследования показали, что ФП в этих кристаллах происходит в окрестности трикритической точки [4]. При охлаждении кристаллов Hg_2I_2 в спектрах комбинационного рассеяния (КР) света наблюдалось смягчение обертона самой медленной TA -ветви и возгорание диффузного рентгеновского рассеяния в X -точке ЗБ [5]. Однако ФП в этих кристаллах при охлаждении вплоть до гелиевых температур при атмосферном давлении не был обнаружен (виртуальный сегнетоэластик, $T_c \cong -20 \text{ К}$). ФП в кристаллах Hg_2I_2 был реализован лишь в условиях высокого гидростатического давления ($p_c \cong 9 \text{ кбар}$ при $T = 300 \text{ К}$). При $p > p_c$ наблюдалось возникновение сегнетоэластических доменов и возгорание новых линий в спектрах КР, индуцированное удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ "перебросом" в ЗБ [6]. Ярко выраженные эффекты ФП в сочетании с простой кристаллической структурой сделали кристаллы галогенидов ртути удобными модельными объектами для изучения общих проблем структурных ФП.

¹⁾ Индексы – направления поляризации и распространения TA -волны.

В настоящей работе выполнены прецизионные исследования поведения мягких мод в кристаллах Hg_2I_2 при различных гидростатических давлениях (0–13 кбар), как выше ($p > p_c$) точки ФП.

Методика эксперимента. Измерения КР были выполнены в 90-градусной геометрии опыта, в поляризованном свете на тройном раман-спектрометре "DILOR-Z24". В качестве источника излучения использовался гелий-неоновый лазер "Spectra-Physics" мощностью 30 МВт. В связи с возможной фотодekomпозицией кристаллов мощность излучения, падающая на образец, не превышала нескольких милливатт. Точность определения волнового числа составляла 0.1 см^{-1} . Монокристаллические образцы Hg_2I_2 размером $4 \times 4 \times 4$ мм, ориентированные по кристаллографическим направлениям [110], $[1\bar{1}0]$ и [001], помещались в автономную клапанную оптическую камеру высокого гидростатического давления [7]. Камера позволяла проводить оптические барические исследования от 0 до 15 кбар. Давление в камере измерялось при помощи манганинового датчика с точностью не хуже 0,03 кбар.

Экспериментальные результаты. На рис.1 схематически изображено ожидаемое поведение самой медленной мягкой ТА-ветви на линии $\Gamma - \Delta - X$ при различных давлениях. Справа показано смягчение ТА-ветви на границе ЗБ (X-точка) тетрагональной парафазы (D_{4h}^{17}) кристаллов Hg_2I_2 при $p < p_c$ и комнатной температуре. Штриховыми линиями обозначена трансформация этой уже оптической ветви при $p > p_c$ и граница новой ЗБ в результате ФП, сопровождаемого удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ "перебросом". Эта модель ФП, в том числе и поведение мягких мод в пара- и феррофазе в настоящей работе были проверены и подтверждены прямыми экспериментами по КР света I и II порядков.

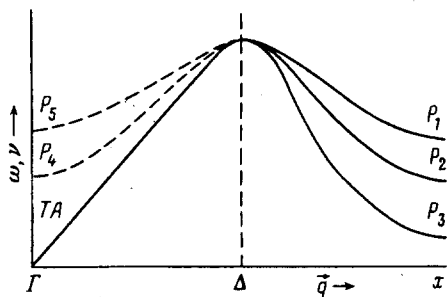


Рис.1. Гипотетические дисперсия $\omega(\mathbf{q})$ по направлению $\Gamma - \Delta - X$ в ЗБ парафазы кристаллов Hg_2I_2 и барическое поведение мягкой ТА-ветви при комнатной температуре; штриховые линии – мягкая оптическая мода и граница новой ЗБ (феррофаза) после ФП ($p_1 < p_2 < p_3 < p_c < p_4 < p_5$)

На рис.2 приведены низкочастотные спектры КР монокристаллов Hg_2I_2 при различных гидростатических давлениях ($p < p_c$). В спектрах наблюдается обертоном мягкой ТА-ветви $2\omega_{sm}$ в X-точке ЗБ, который разрешен в ХХ, YY, ZZ и XY-поляризациях, так как мягкая ТА-ветвь имеет в X-точке ЗБ симметрию B_{3u} , симметрия группы волнового вектора в этой точке D_{2h} и, следовательно, правила отбора для ТА-ветви в X-точке имеют вид: $B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g(XX, YY, ZZ) + B_{2g}(XY)$. При повышении давления в согласии с рис.1 наблюдается сильный сдвиг максимума $2\omega_{sm}$ в сторону меньших частот с 13 см^{-1} до 6 см^{-1} ($p \approx 7.5$ кбар) и немонокотное поведение интенсивности, аномальное возрастание которой при малых давлениях $p \rightarrow p_c^-$ связано с увеличением прозрачности образца, обусловленное коротковолновым сдвигом края поглощения в красной области спектра, при возрастании давления. При дальнейшем увеличении давления слабая линия $2\omega_{sm}$ в спектре приближается к интенсивному максимуму рэлеевского рассеяния и "сливается" с ним, из-за

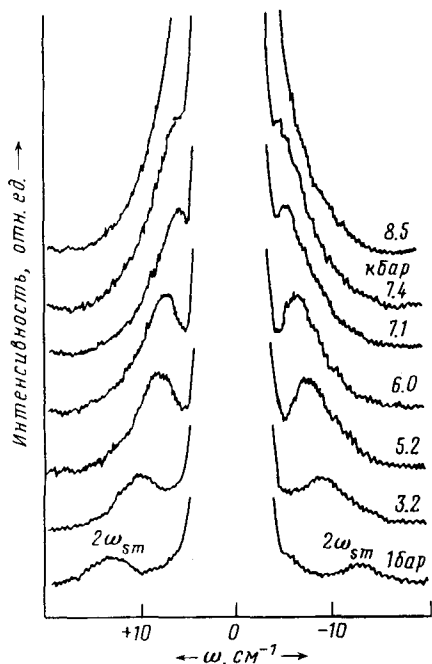


Рис.2. Спектры КР (стокс и антистокс) обертона мягкой ТА-ветви кристаллов Hg_2I_2 при различных гидростатических давлениях ($p < p_c$) и комнатной температуре (293 К)

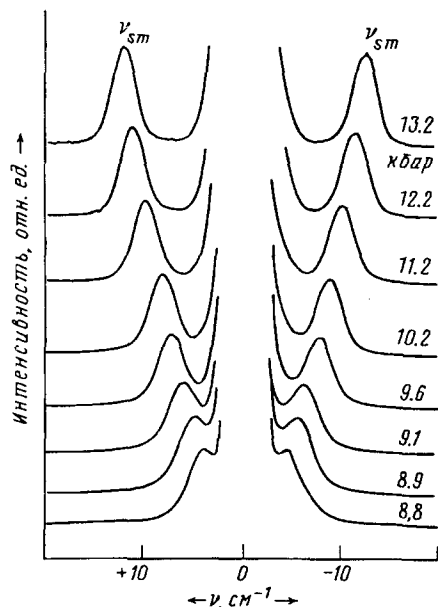


Рис.3. Спектры КР фундаментального тона мягкой оптической моды (ν_{sm}), генетически связанной ФП с мягкой ТА-модой в X-точке ЗБ парафазы, при различных гидростатических давлениях ($p > p_c$) и $T = 293$ К

чего проследить барическое поведение обертона мягкой моды $2\omega_{sm}$ вплоть до давления ФП p_c не удастся.

На рис.3 приведены спектры КР I порядка возгорающей при ФП мягкой моды ν_{sm} , проявление которой индуцировано удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ "перебросом" в ЗБ. Эта мягкая мода уже оптическое колебание симметрии $A_{1g}(XX, YY, ZZ)$, соответствующее практически тем же самым, что и в парафазе (X-точка ЗБ), противофазным смещениям в соседних плоскостях $\{110\}$, но уже изогнутых неконгруэнтных трапециевидных молекул $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$. Видно, что при повышении давления ($p > p_c$) имеет место возрастание частоты и интенсивности фундаментального тона мягкой моды. Линия ν_{sm} имеет малую полуширину (то есть малое затухание) и наибольшую интенсивность в полносимметричных компонентах (XX, YY), сравнимую с интенсивностью фундаментальных колебаний парафазы этих кристаллов.

Основные характеристики (частота, полуширина и др.) как обертона $2\omega_{sm}(p < p_c)$, так и основного тона $\nu_{sm}(p > p_c)$ мягких мод определялись путем одновременной теоретической обработки стоксовой и антистоксовой областей экспериментальных спектров I и II порядков по методике, использованной нами ранее для Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 [8]. Выбор параметров модели осуществлялся таким образом, чтобы получить наилучшее совпадение экспериментального и рассчитанного спектров КР мягких мод.

На рис.4 приведены барические (изотермические) зависимости полученных таким образом частот мягких мод как в парафазе (обертон $2\omega_{sm}$, так и в феррофазе (фундаментальный тон ν_{sm}). Здесь же приведена вычисленная (согласно [8]) барическая зависимость частоты мягкой ТА-ветви в X-точке границы ЗБ тетрагональной парафазы ($\omega_{sm,X}$). В парафазе во всем интервале давлений имеет место линейная барическая зависимость как частоты обертона мягкой моды $2\omega_{sm}$, так и вычисленной частоты $\omega_{sm,X}$, и лишь вблизи p_c ($p < p_c$) наблюдается некоторое "уплощение" этой зависимости, которое может быть связано с взаимодействием обертона мягкой ТА-ветви в X-точке ЗБ с более низкоэнергетическими возбуждениями, например, с релаксационными модами, с центральной компонентой и др.

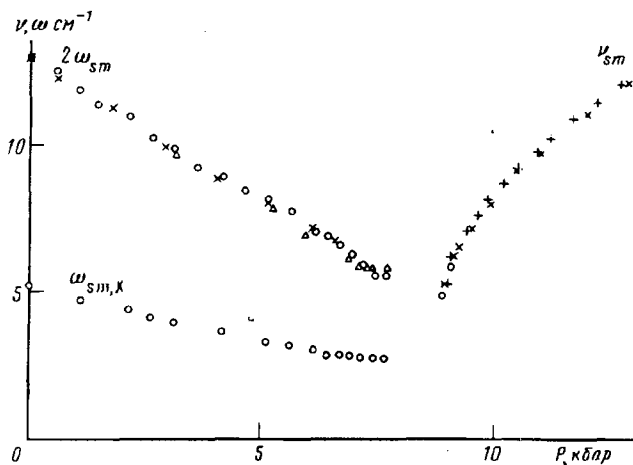


Рис.4. Барические зависимости частот обертона $2\omega_{sm}$, фундаментального тона ν_{sm} и частоты мягкой ТА-ветви в X-точке границы ЗБ парафазы ($\omega_{sm,X}$) (различные формы точек – различные серии измерений)

На рис.4 справа приведена зависимость частоты фундаментального тона мягкой моды (Г-точка ЗБ феррофазы) от давления ($p > p_c$), которая близка к кубической и в первом приближении может быть описана степенным законом $\nu_{sm} \sim (p^*)^\beta$ (где $p^* = (p - p_c)/p_c$ – приведенное давление) с показателем степени $1/3$, что и было сделано нами ранее [6]. Однако для строгого определения значения критического индекса на рис.5 в двойном логарифмическом масштабе построена зависимость $\nu_{sm}(p^*)$.

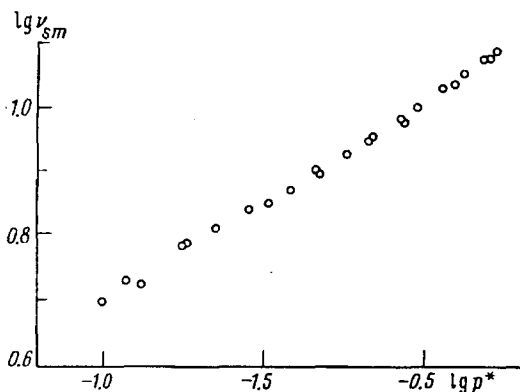


Рис.5. Зависимость частоты мягкой моды ν_{sm} от приведенного давления p^* в двойном логарифмическом масштабе

Обсуждение результатов. Рассмотрим поведение мягких мод в феррофазе кристаллов Hg_2I_2 (рис.4, 5). Оказывается, что критический индекс β в фер-

рофазе изменяет свою величину от 0.35 до 0.28, то есть экспериментальная кривая не может быть удовлетворительно описана во всем интервале реализованных в работе давлений при $p > p_c$ (8.7–13 кбар) вышеупомянутой степенной зависимостью. Здесь следует напомнить, что для ФП II рода, описываемых в рамках феноменологической теории Ландау, критический индекс должен быть равен 1/2. Для аппроксимации этой кривой $\nu_{sm}(p)$ (см. рис.4, 5) необходимо в разложении термодинамического потенциала по степеням малого параметра порядка (см., например, [4]) использовать степени выше четвертой, хотя бы шестую. Тогда экспериментальная кривая будет описываться полиномом, состоящим из слагаемых типа $(p - p_c)^{1/2}$ и $(p - p_c)^{1/4}$, и в первом приближении можно "заработать" критический индекс, близкий к 1/3, значение которого будет зависеть от p . Вообще говоря, это случай ФП, близкого к трикритической точке, который ранее был успешно подтвержден в случае ФП, индуцированных температурой, в кристаллах Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 [4, 8].

Совсем другое поведение частоты мягкой моды имеет место в парафазе (X-точка ЗБ), когда в кристаллах Hg_2I_2 наблюдается уникальная линейная барическая зависимость. Такое поведение мягкой моды с учетом линейной зависимости $T_c(p_c)$ [6] (линейной фазовой диаграммы) трудно понимаемо в рамках теории Ландау ФП II рода. В этом случае должна была бы наблюдаться квадратичная зависимость частоты мягкой моды от давления $\omega_{sm}^2 \sim (p_c - p)$ или от температуры $\omega_{sm}^2 \sim (T - T_c)$. Последняя зависимость имеет место в случае кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 [8]. Возможно, что ФП в Hg_2I_2 происходит также вблизи трикритической точки, но является слабо первородным (но достаточно сильным, чтобы не "работала" теория Ландау) в отличие от Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , где переходы происходят непосредственно в трикритической точке и вблизи ее (со стороны ФП II рода), соответственно. Нельзя не учитывать здесь также, что это случай виртуального ФП (Hg_2I_2), индуцированного высоким гидростатическим давлением. А виртуальные переходы в настоящее время как никогда актуальны и привлекают пристальное внимание исследователей [9, 10].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-04409-а).

В заключение авторы приносят благодарность за обсуждение результатов работы Б.С.Задохину, А.А.Каплянскому, А.П.Леванюку и Б.З.Малкину.

-
1. H.Mark and J.Steinbach, Z. Krystallogr. **64**, 79 (1926).
 2. Proc. of the 2-nd Intern. Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR, 1989.
 3. А.А.Каплянский, Ю.Ф.Марков, Ч.Барга, Изв. АН СССР, сер. физ. **43**, 1641 (1979).
 4. М.Е.Воико, Ю.Ф.Марков, В.С.Вихнин et al., Ferroelectrics **130**, 263 (1992).
 5. А.А.Каплянский, К.Кнорр, Ю.Ф.Марков и др., ФТТ **36**, 2744 (1994).
 6. Ч.Барга, А.А.Каплянский, Ю.Ф.Марков и др., ФТТ **27**, 2500 (1985).
 7. Ю.Ф.Марков, В.Ю.Мировицкий, Н.Н.Степанов, ПТЭ **5**, 214 (1986).
 8. Б.С.Задохин, Ю.Ф.Марков, А.С.Юрков, ЖЭТФ **104**, 2799 (1993).
 9. K.A.Müller, W.Berlinger, and E.Tosatti, Z. Phys. B **84**, 277 (1991).
 10. B.Nehlen, A.-L.Perou, E.Courtens et al., Phys. Rev. Lett. **75**, 2416 (1995).