

# Динамика решеток и барическое поведение фононов в модельных сегнетоэластиках $\text{Hg}_2\text{Br}_2$

© Е.М. Рогинский,<sup>1</sup> А.С. Крылов,<sup>2</sup> Ю.Ф. Марков<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

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

(Поступила в Редакцию 18 июля 2018 г.)

В широком интервале высоких гидростатических давлений изучены спектры комбинационного рассеяния модельных несобственных сегнетоэластиков — кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Получены барические зависимости частот фононов, среди которых наибольший интерес вызывает обнаружение и аномальное поведение мягкой моды, генетически связанной с наиболее медленной акустической ветвью  $TA_1$  на границе зоны Бриллюэна ( $X$ -точка) тетрагональной фазы. В спектрах сегнетоэластической фазы обнаружено также возгорание второй акустики ( $TA_2$ ) из этой же точки и изучено ее барическое поведение. При достаточно больших давлениях наблюдалось и было объяснено расщепление дважды вырожденных фононов симметрии  $E_g$ . Из барических зависимостей частот фононов получены и обсуждены параметры констант Грюнаизена.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке программ Президиума РАН: „Актуальные проблемы физики низких температур“ № 1.4 и „Физика конденсированных сред и материалы нового поколения“ № 1.7.

DOI: 10.21883/FTT.2019.02.47133.208

## 1. Введение

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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 в элементарной ячейке (рис. 1) [1]. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств, в том числе упругих, оптических и др., Эти кристаллы демонстрируют уникальные физические свойства например, они имеют рекордно низкие среди твердых тел скорости поперечного ( $TA$ ) звука  $V_{[110]}^{[110]} = 282 \text{ m/s}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) и  $253 \text{ m/s}$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), рекордно высокие значения двулучепреломления  $\Delta n = +0.85$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ),  $+1.48$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) и акусто-оптическое взаимодействие для  $TA$ -волны  $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ units CGS}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) и  $4284 \cdot 10^{-18} \text{ units CGS}$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) [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.

Значительный интерес к этому семейству изоморфных кристаллов связан также с тем, что они являются модельными кристаллическими системами при исследовании общих проблем структурных фазовых переходов (ФП). При охлаждении до  $T_c = 186 \text{ K}$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и

$T_c = 144 \text{ K}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические ФП  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$  из тетрагональной фазы в ромбическую. ФП индуцированы конденсацией наиболее „медленной“, наиболее низкочастотной  $TA$ -ветви в  $X$ -точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаются при  $T \leq T_c$  удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$  „перебросом“ в ЗБ, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3–5].

Однако в изоморфных кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ФП при атмосферном давлении не происходит даже при охлаждении до очень низких температур, вплоть до  $1.5 \text{ K}$ , но в спектрах комбинационного рассеяния света наблюдалось смягчение одного из малоинтенсивных низкочастотных колебаний [6]. По аналогии с похожими эффектами в изоморфных кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  предполагалось, что это колебание является обертоном мягкой  $TA$ -ветви с границы ЗБ ( $X$ -точка). При атмосферном давлении кристаллы  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  являются виртуальными сегнетоэластиками ( $T_c \approx -20 \text{ K}$ ). ФП в этих кристаллах удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении  $9 \text{ kbar}$  ( $T = 300 \text{ K}$ ) [7]. Значительное внимание было уделено изучению барического поведения мягких мод, как в парафазе ( $P < P_c$ ), так и в сегнетоэластической фазе ( $P > P_c$ ) [8,9].

Недавно, теоретически и экспериментально, нами изучался изоморфный и также модельный сегнетоэластик  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [10]. В этой работе было изучено барическое поведение фононов, в том числе мягких, а также

обнаружен принципиальный эффект, а именно новый структурный фазовый переход.

В настоящей работе продолжены эти барические исследования, но уже на других, также модельных и изоморфных кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ .

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты в условиях высокого гидростатического давления (до 13 GPa) проводились на установке с алмазными наковальнями при температуре 295 К. Диаметр камеры с образцом 0.25 mm, высота 0.1 mm. В качестве передающей давление среды использовались различные масла (при давлениях до 4–5 GPa), а при более высоких давлениях — тщательно обезвоженная смесь этилового и метилового спиртов. Давление в „алмазной“ камере определялось по сдвигу полосы люминесценции рубина, микрокристалл которого помещался вблизи изучаемого образца [11]. Погрешность измеряемого давления не превышала 0.05 GPa.

При изучении спектров комбинационного рассеяния (КР), в качестве источника возбуждения, было использовано поляризованное излучение 514.5 nm Ar-лазера (Spectra-Physics Stabilite 2017) мощностью 100 mW (20 mW на образце). Спектры в геометрии  $180^\circ$  регистрировались с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 в частотном диапазоне 20–400  $\text{cm}^{-1}$ .

Предварительно изучаемые кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  раскалывались по плоскостям спайности  $\{110\}$  и  $\{1\bar{1}0\}$ , из множества сколотых образцов для измерений подбирались монокристаллы необходимого размера. Изучаемые образцы размером не более  $\sim 0.2 \times 0.2 \times 0.2$  mm помещались в камеру с алмазными наковальнями, позволяющую проводить оптические исследования, в том числе поляризационные при давлениях от 0.2 до 13 GPa.

## 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Примитивная ячейка кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  тетрагональной фазы (структура с группой пространственной симметрии  $D_{4h}^{17}$ ) состоит всего из одной линейной молекулы (4 атома), поэтому, согласно теории групп, разложение колебательного спектра по неприводимым представлениям (НП) имеет вид

$$\Gamma = 2A_{1g} + 2A_{2u} + 2E_u + 2E_g.$$

При этом в спектрах КР активными будут лишь 2 колебания симметрии  $A_{1g}$  и 2 колебания симметрии  $E_g$ . Собственные векторы (нормальные координаты) этих колебаний приведены на рис. 1. Низкочастотные колебания, обозначенные на рис. 1 как  $\nu_1$  и  $\nu_2$ , обладают симметрией  $E_g$  и поэтому будут активны в спектрах КР в поляризациях  $XZ(YZ)$ , полностью симметричные колебания симметрии  $A_{1g}$  ( $\nu_3$  и  $\nu_4$ ) разрешены в спектрах КР в поляризациях  $XX$ ,  $YY$  и  $ZZ$ .

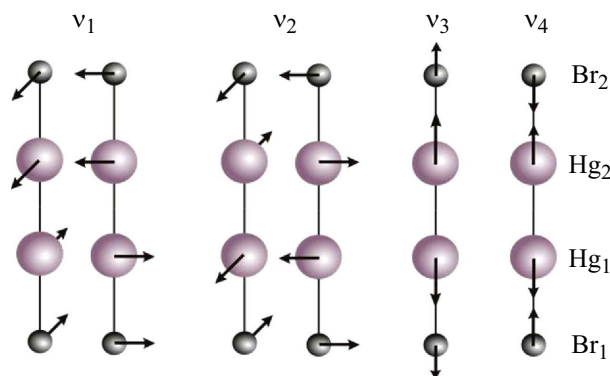


Рис. 1. Векторы нормальных колебаний тетрагональной фазы  $D_{4h}^{17}(\text{Hg}_2\text{Br}_2)$ .

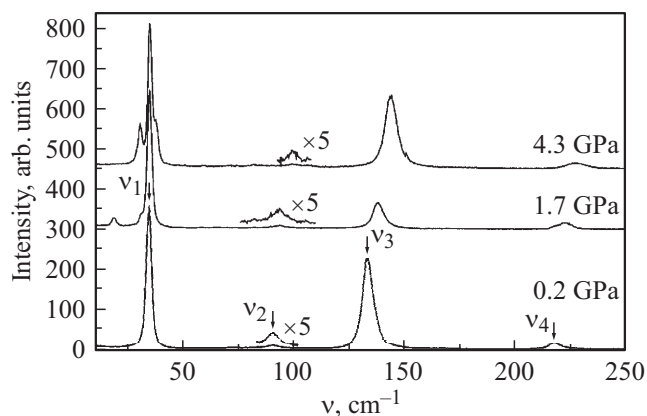


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния (КР) кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при низком (0.2 GPa) и высоких гидростатических (1.7 GPa и 4.3 GPa) давлениях.

Следует заметить, что первое дважды вырожденное колебание симметрии  $E_g$  — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси  $X$  (или  $Y$ ), обозначенное как  $\nu_1$ ; второе колебание симметрии  $E_g$  — деформационное „зигзагообразное“ ( $\nu_2$ ); полностью симметричные валентные колебания  $A_{1g}$  соответствуют, главным образом, смещениям  $\text{Hg}-\text{Hg}$  ( $\nu_3$ ) и  $\text{Br}-\text{Hg}$  ( $\nu_4$ ) (см. рис. 1).

На рис. 2 приведены спектры кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при различных гидростатических давлениях (0.2, 1.7 и 4.3 GPa). Во всех приведенных на рис. 2 спектрах наблюдается две линии, соответствующие колебаниям симметрии  $E_g$  и две линии симметрии  $A_{1g}$ , что коррелирует с результатами теоретико-группового анализа. Однако в спектрах образцов, испытывающих давление выше 0.2 GPa, наблюдаются особенности, связанные со структурным фазовым переходом  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , в частности наблюдаются значительные и соизмеримые сдвиги частот  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , в спектрах появляются новые линии вследствие удвоения элементарной ячейки, а в области либрационного колебания  $\nu_1$  убедительно проявляются как небольшие сдвиги частот фононов, так и их аномаль-

ное поведение, в том числе расщепление вырожденных колебаний  $\nu_1(E_g)$  (см. рис. 2, 3).

Следует напомнить, что фазовый переход  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$  индуцирован конденсацией поперечного  $TA_1$  фонона на границе X-точка ЗБ, неприводимое представление которого  $X_3^-$ . В таблице согласно результатам теоретико-группового анализа, выполненного с применением программ сервера Bilbao Crystallographic Server (BCS) [12], построено соответствие неприводимых представлений фононов тетрагональной ( $D_{4h}^{17}$ ) и ромбической ( $D_{2h}^{17}$ ) фаз. Из этой таблицы, в частности, видно, что в результате фазового перехода снимается вырождение поперечных акустических и оптических фононов  $\nu_1, \nu_5$ . Согласно таблице, НП  $E_g$  тетрагональной фазы „разбивается“ на два НП  $B_{1g} + B_{2g}$ , а НП  $E_u$  тетрагональной фазы „разбивается“ на два НП  $B_{1u} + B_{2u}$ . Кроме того, в результате  $X \rightarrow \Gamma$  „переброса“ в центре ЗБ ромбической фазы появляются новые фононы, НП которых  $A_u, B_{2u}, B_{3u}, A_g, B_{1g}$  и  $B_{3g}$ , что приводит к появлению новых линий в спектрах КР. Ярким примером такого обогащения спектра может служить фонон симметрии  $A_g$  ромбической фазы, который генетически связан с поперечным акустическим колебанием  $TA_2$  тетрагональной фазы (мягкая мода) и фонон симметрии  $B_{3g}$ , генетически связанный со вторым поперечным акустическим фононом на границе ЗБ тетрагональной фазы.

Для иллюстрации эффектов фазового перехода в этих кристаллах на рис. 3 построены спектры КР при различных гидростатических давлениях в области низких частот ( $0-50 \text{ см}^{-1}$ ). Наиболее интересным при изучении динамики решетки кристаллов  $Hg_2Br_2$  при высоких гидростатических давлениях оказалось значительное ужесточение при увеличении давления наиболее низкочастотного  $A_g$  фонона, обозначенного на рис. 3  $\nu_{sm}(TA_1)$ , генезис которого обсуждался выше.

Также стоит отметить появление в спектре КР-фонона симметрии  $B_{1g}$  на низкочастотном крыле линии, связанной с либрационным колебанием  $\nu_1$  (см. рис. 2, 3). Появление этого максимума также обсуждалось выше, а

Мода	$D_{4h}^{17}, \Gamma$	$D_{4h}^{17}, X$	$D_{2h}^{17}, \Gamma$
$\nu_1$	$E_g$		$B_{1g} + B_{2g}$
		$X_3^+$	$A_u$
		$X_4^+$	$B_{3u}$
$\nu_{3,4}$	$A_{1g}$		$A_g$
		$X_1^+$	$B_{2u}$
$\nu_5 + TA_1 + LA$	$E_u$		$B_{1u} + B_{2u}$
		$X_3^-$	$A_g$
		$X_4^-$	$B_{3g}$
$\nu_6 + TA_2$	$A_{2u}$		$B_{3u}$
		$X_2^-$	$B_{1g}$

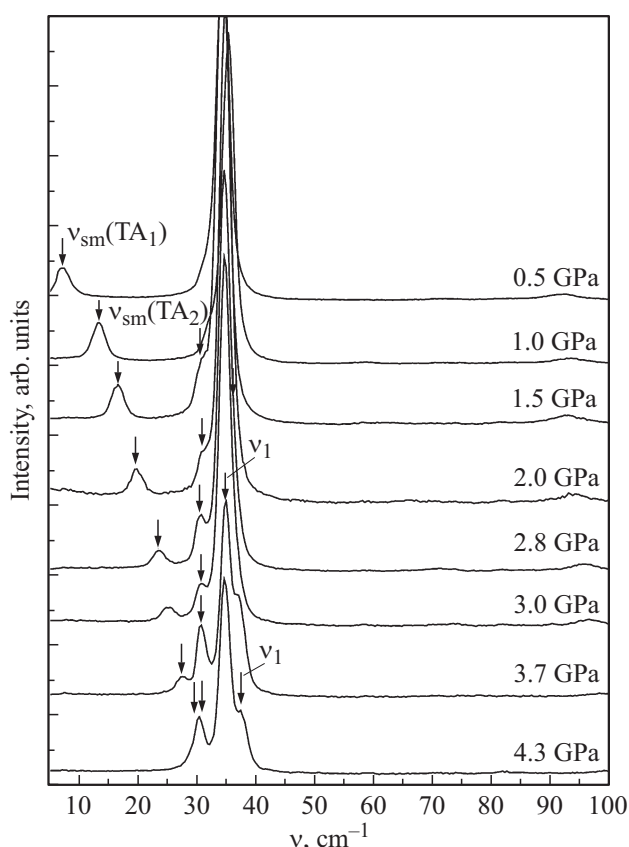


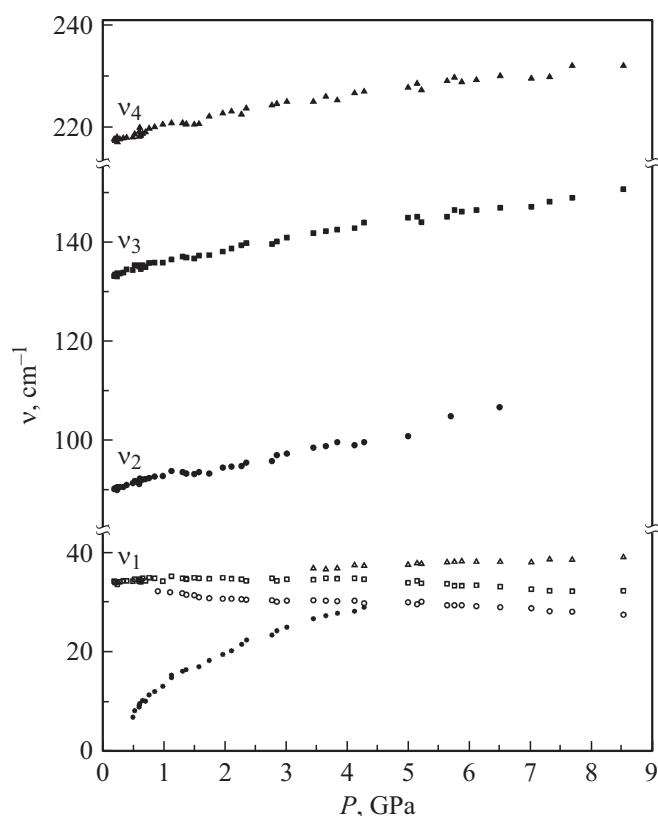
Рис. 3. Низкочастотные спектры КР кристаллов  $Hg_2Br_2$  при различных гидростатических давлениях.

зависимость частоты этого фонона от давления можно описать как незначительное смягчение.

В спектрах КР можно было бы обнаружить максимумы, связанные с двухфононным взаимодействием, и ИК-активные фононы, как, например, в случае кристаллов  $Hg_2I_2$  [7,8]. Но это задача достаточно сложная, так как эксперименты в алмазной камере с маленькими кристалликами и малой апертурой камеры в разы понижают полезный сигнал. Кроме этого, нельзя не учитывать влияние полидоменности изучаемых образцов, а также значительный сдвиг края поглощения в низкочастотную область спектра, понижающий прозрачность исследуемых образцов при возрастании давления в камере.

При давлениях выше 3 GPa в спектрах наблюдается расщепление дважды вырожденного колебания  $\nu_1$  на две компоненты (линии, соответствующие фононам симметрии  $B_{1g}$  и  $B_{2g}$ , см. таблицу), связанного с структурным фазовым переходом и потерей оси четвертого порядка.

На рис. 4 приведены зависимости частот фундаментальных колебаний в кристаллах  $Hg_2Br_2$  от приложенных гидростатических давлений, которые удаётся с хорошей точностью описать линейной аппроксимацией, что позволяет определить динамику изменения частоты для каждого фонона активного в спектрах КР.



**Рис. 4.** Барические зависимости частот фононов в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Звездочки соответствуют частоте моды  $\nu_{\text{sm}}(TA_1)$ , полые кружки — частота моды  $\nu(TA_2)$ , полые квадраты и треугольники — либрационное колебание  $\nu_1$ , сплошные кружки — деформационное колебание  $\nu_2$ , сплошные квадраты и треугольники — валентные колебания  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответственно.

Так, скорость изменения колебания  $\nu_{\text{sm}}(TA_1)$  составила  $-0.38 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , для либрационного колебания  $\nu_i$  и  $\nu_1$  скорость равна  $-0.2$  и  $0.4 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  соответственно, для деформационного колебания  $\nu_2$  она составила  $2.0 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$ , и наконец для валентных колебаний  $\nu_3$  и  $\nu_4$   $2.05$  и  $1.87 \text{ cm}^{-1}/\text{GPa}$  соответственно.

Следует заметить, что частоты фонона  $\nu_1$  почти не зависят от давления, то есть константы Грюнайзена, характеризующие его барическое поведение, очень малы и даже отрицательны. Похожие эффекты также имели место в случае кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  [9]. Подобное аномальное поведение можно связать с характером данного колебания. Как было показано в работе [13], кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  — квазимолекулярные соединения, поэтому помимо кулоновского взаимодействия в данных кристаллах участвует дальнедействующее взаимодействие (например, силы Ван-дер-Ваальса). Наибольшее кулоновское взаимодействие происходит между молекулами, находящимися в узлах и объеме элементарной ячейки, поскольку находятся ближе всего друг к другу. Более того, кулоновское взаимодействие происходит главным образом между ближайшими половинами молекул в узлах и объеме ( $\text{Hg}-\text{Br}$ ). В случае либрационного ко-

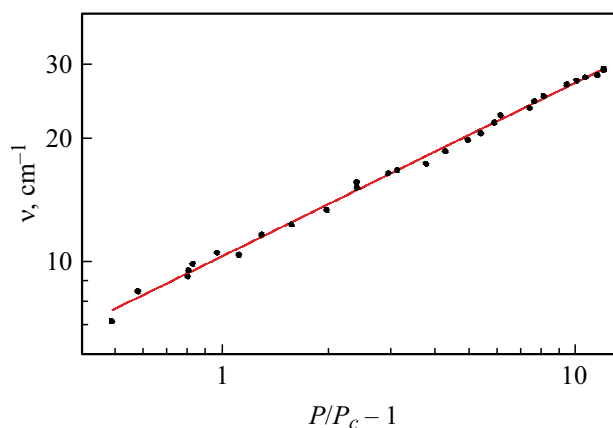
лебания эти половины ближайших молекул сближаются максимально в фазе и удаляются в противофазе, при этом возникает конкурирующее взаимное притяжение катион–анион и отталкивание катион–катион (анион–анион) соседних половин молекул, в результате чего это взаимодействие компенсируется и сближение молекул, как результат приложенного давления, не оказывает существенного влияния на изменение силовых констант, и даже ведет к их уменьшению, а следовательно к уменьшению частоты этого колебания.

Совсем другую динамику проявляют колебания  $\nu_2$ ,  $\nu_3$ ,  $\nu_4$ , демонстрируя сильные сдвиги частот при увеличении гидростатического давления (см. рис. 2) и, соответственно, большие и положительные значения констант Грюнайзена. Эти большие сдвиги частот можно попытаться связать с сильным влиянием приложенного гидростатического давления на ионно-ковалентные связи, существующие внутри молекул и приводящие к аномальному росту внутримолекулярных силовых констант ( $\nu \sim \sqrt{k/\mu}$ ).

На рис. 5 приведена барическая зависимость частоты фонона  $\nu_{\text{textsm}}$ , которая может быть описана формулой  $\nu_{\text{sm}} \sim [(P - P_c)/P_c]^\beta$ , где  $[(P - P_c)/P_c] = p$  — приведенное давление, а значение давления фазового перехода при комнатной температуре  $P_c = 0.3 \text{ GPa}$ . Чтобы определить достаточно строго значение „критического“ индекса  $\beta$ , характеризующего модель фазового перехода, произошедшего при  $0.3 \text{ GPa}$ , эта зависимость была построена в двойном логарифмическом масштабе и оказалась линейной (рис. 5), из наклона которой прямо следует значение критического индекса  $\beta = 0.4 \pm 0.02$ .

Полученное значение, в принципе, не противоречит модели фазового перехода, происходящего вблизи трикритической точки, полученной ранее из температурного поведения аналогичной мягкой моды, наблюдаемой ранее [3–5].

Таким образом, в результате изучения спектров КР кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при высоких гидростатических



**Рис. 5.** Барическое поведение мягкой моды в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  в двойном логарифмическом масштабе и от приведенного давления  $\nu_{\text{sm}}(p)$ , где  $p = P/P_c - 1$ .

давлениях обнаружено „возгорание“ в спектрах КР-фононов, в том числе мягких, выполнена интерпретация и обсуждены полученные результаты, подтверждена модель фазового перехода  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , предложенная для случая фазового перехода, индуцированного понижением температуры  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  [3–5].

Авторы выражают глубокую признательность Ю.Э. Китаеву за плодотворное обсуждение результатов работы.

## Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. *Z. Kristallogr.* **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. ŠFR Trutnov (1989).
- [3] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. *ЖЭТФ* **70**, 429 (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] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. *ФТТ* **27**, 2500 (1985).
- [7] Ю.Ф. Марков, А.Ш. Тураев. *Письма ЖЭТФ* **63**, 227 (1996).
- [8] Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Е.М. Рогинский. *ПЖТФ* **40**, 22, 12 (2014).
- [9] Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Е.М. Рогинский. *ФТТ* **57**, 3, 469 (2015).
- [10] Е.М. Рогинский, А.С. Крылов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *Изв. РАН. Сер. физ.* **80**, 9, 1132 (2016).
- [11] F. Datchi, A. Dewaele, P. Loubeyre, R. Letoullec, Y.Le Godec, B. Canny. *High Pressure Res.* **27**, 447 (2007).
- [12] M.I. Aroyo, A. Kirov, C. Capillas, J.M. Perez-Mato, H. Wondratschek. *Acta Crystallogr. A* **62**, 115 (2006); [www.cryst.ehu.es](http://www.cryst.ehu.es)
- [13] Е.М. Рогинский, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов. *ФТТ* **57**, 3, 456 (2015).

*Редактор Ю.Э. Китаев*