

05

Динамика решетки, фононы и их дисперсия в модельных сегнетоэластиках Hg_2Br_2

© Е.М. Рогинский, А.А. Квасов, Ю.Ф. Марков, М.Б. Смирнов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
Санкт-Петербургский государственный университет
E-mail: e.roginskii@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 октября 2011 г.

В кристаллах Hg_2Br_2 определены силовые константы взаимодействия атомов, вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра. 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 фазовых переходов и коррелирующее с экспериментом.

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, в том числе к очень сильной оптической и упругой анизотропии. Изучаемые в работе кристаллы Hg_2Br_2 обладают уникальными физическими свойствами, в частности рекордно высоким двулучепреломлением ($\Delta n = +0.85$), рекордно низкой скоростью ТА-звука в твердом теле ($V = 282 \text{ m/s}$) и высокими акустооптическими константами (например, $M_2 = 1804 \cdot 10^{-18} \text{ CGS units}$ 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 $T_c = 144$ К кристаллы Hg_2Br_2 испытывают несобственные сегнетоэластические фазовые переходы $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. Эти 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, $X \rightarrow \Gamma$ — „перебросом“ в зоне Бриллюэна, возникновением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4].

В данной работе из известных экспериментальных частот фононов в центре (Γ -точка) и на границе (X-точка) зоны Бриллюэна кристаллов 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 гидростатического давления на частоты и дисперсию акустических и оптических фононных ветвей.

Получение дисперсионных зависимостей для кристаллов Hg_2Br_2 выполнялось с помощью программы „LADY“ [5]. Для расчетов частот колебаний в этой программе было необходимо, в рамках определенной модели, задать потенциальную функцию, описывающую зависимость внутренней потенциальной энергии кристалла от координаты. Параметры потенциальной функции подбирались по известным из эксперимента частотам как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна в направлении [110] (X-точка).

Из теоретико-группового рассмотрения правил отбора в колебательных спектрах Hg_2Br_2 (для случая одной линейной молекулы в примитивной ячейке) следует, что в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) активны четыре колебания; два дважды вырожденных симметрии E_g и два полностью симметричных 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). Полностью симметричные валентные колебания A_{1g} соответствуют главным образом смещениям Hg–Hg (ν_3) и Br–Hg (ν_4). В ИК-спектрах разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания

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

Спектры	Мода	Симметрия ($T > T_c$)	Hg_2Br_2			
			Γ -точка		X -точка	
			эксперимент	теория	эксперимент	теория
КР, cm^{-1}	ν_1	E_g	35.6	35.5	40.5	55
	ν_2	E_g	91	91		98
	ν_3	A_{1g}	135	136	133	134
	ν_4	A_{1g}	221	221	224.5	216
ИК, cm^{-1}	ν_5^T	E_u	47	50	52	63
	ν_5^L	E_u	94	93	97	91
	ν_6^T	A_{2u}	168	173	176	174
	ν_6^L	A_{2u}	196	221		219
Акустическая, 10^3 m/s	$\nu_{[110]}^{[110]}$	E_u	0.282		4.3	5.8
	$\nu_{[110]}^{[001]}$	A_{2u}	1.008		35	33
	$\nu_{[110]}^{[110]}$	E_u	1.914			37

симметрии $E_u(\nu_5)$ и $A_{2u}(\nu_6)$ [8], 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 [4] и четных колебаний (активных в СКР) в ИК-спектрах [9], проявление которых было индуцировано фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ перебросом в зоне Бриллюэна (см. таблицу). Частоты возгорающих в СКР нечетных фононов при $T < T_c$ ($\nu_{sm}(TA_1)$, $\nu_A(TA_2)$, 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“.

В работе был выполнен анализ различных моделей потенциальной функции в применении к вычислениям дисперсионных зависимостей и, как следствие, частот в центре и на границе зоны Бриллюэна в Hg_2Br_2 .

Оказалось, что простейшая в использовании модель потенциала — модель „жестких ионов“ (RIM) несостоятельна в описании физических свойств кристаллов Hg_2Br_2 и не позволяет получить удовлетворительную корреляцию экспериментальных и теоретических результатов.

В дальнейшем была предпринята попытка использовать модель атом-атомных потенциалов (IAP), которая основана 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. Однако в рамках этой модели также не удалось достигнуть приемлемых результатов. Точнее, стало понятно, что невозможно подобрать параметры потенциальной функции в рамках только модели IAP, так чтобы значения рассчитанных частот удовлетворяли известным экспериментальным данным.

В результате 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. 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 квадратичной формы:

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

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 зарядом z_i . При этом потенциальная функция представляет собой

сумму электростатического и некулоновского потенциалов:

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

Очевидно, что для получения LO–TO-расщепления потенциальная функция должна содержать член, учитывающий дальнедействующее взаимодействие. Такое взаимодействие можно учесть, используя модель жестких ионов (RIM). Однако помимо дальнедействующего эта модель вносит также существенный ионный вклад во взаимодействие атомов внутри линейной молекулы Br–Hal–Hal–Br, а это, как нам известно из эксперимента, не так. 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 Br–Hg–Hg–Br, внутри которых связи ионно-ковалентные, а между молекулами взаимодействие смешанное, суперпозиция потенциалов из моделей VFF и RIM.

В рамках вышеуказанной модели нам удалось подобрать значения силовых констант с учетом результатов, полученных в работе [10], а именно удалось получить вполне удовлетворительное совпадение с экспериментом значений частот фононов как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна (см. таблицу), а также построить дисперсионные кривые для двух высокосимметричных направлений $\Gamma \rightarrow X$ ([110] в обратном пространстве) и $\Gamma \rightarrow Z$ ([001] направление) в зоне Бриллюэна кристаллов Hg₂Br₂ (рис. 1). Следует отметить, что поведение частот фононов и соответствующих дисперсионных кривых соответствует ожидаемым эффектам, в том числе вырожденные колебания симметрии E_g и E_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

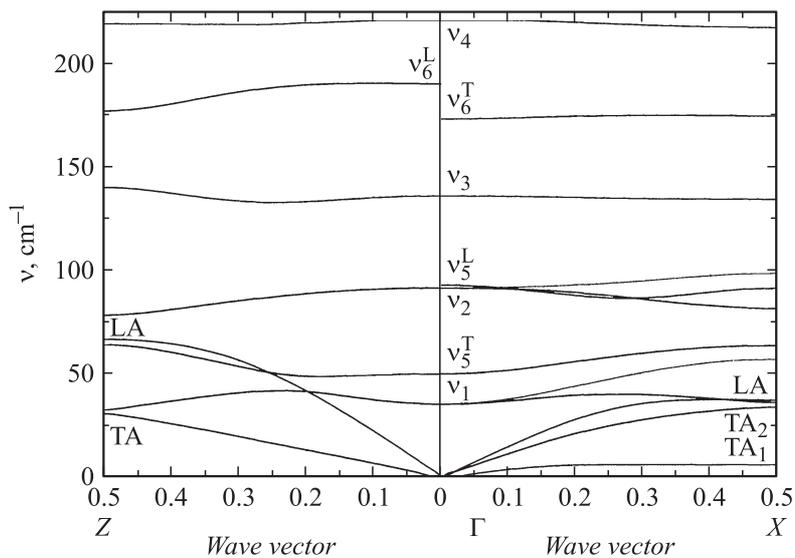


Рис. 1. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Br_2 для высокосимметричных направлений $Z-\Gamma-X$ в зоне Бриллюэна.

Hg_2Br_2 , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах. При возрастании давления наблюдалось незначительное смещение частот и дисперсионных ветвей оптических колебаний. Однако в случае акустических колебаний было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA_1 -ветви (мягкой моды) в X -точке границы зоны Бриллюэна (рис. 2). На рис. 3 приведена барическая зависимость частоты мягкой моды этих кристаллов, соответствующая феноменологической теории Ландау, и найдено критическое значение давления, при котором происходит конденсация этой мягкой моды ($\nu_{sm} = 0$), т.е. реализуется несобственный сегнетоэластический фазовый переход. Значение критического давления p_c , равное 3.2 kbar, хорошо совпадает с экспериментальными значениями, полученными ранее [11].

Экспериментально такое смягчение моды из X -точки границы зоны Бриллюэна наблюдалось при изучении барического поведения обертона этой мягкой моды, проявление которого в спектрах комбинационного

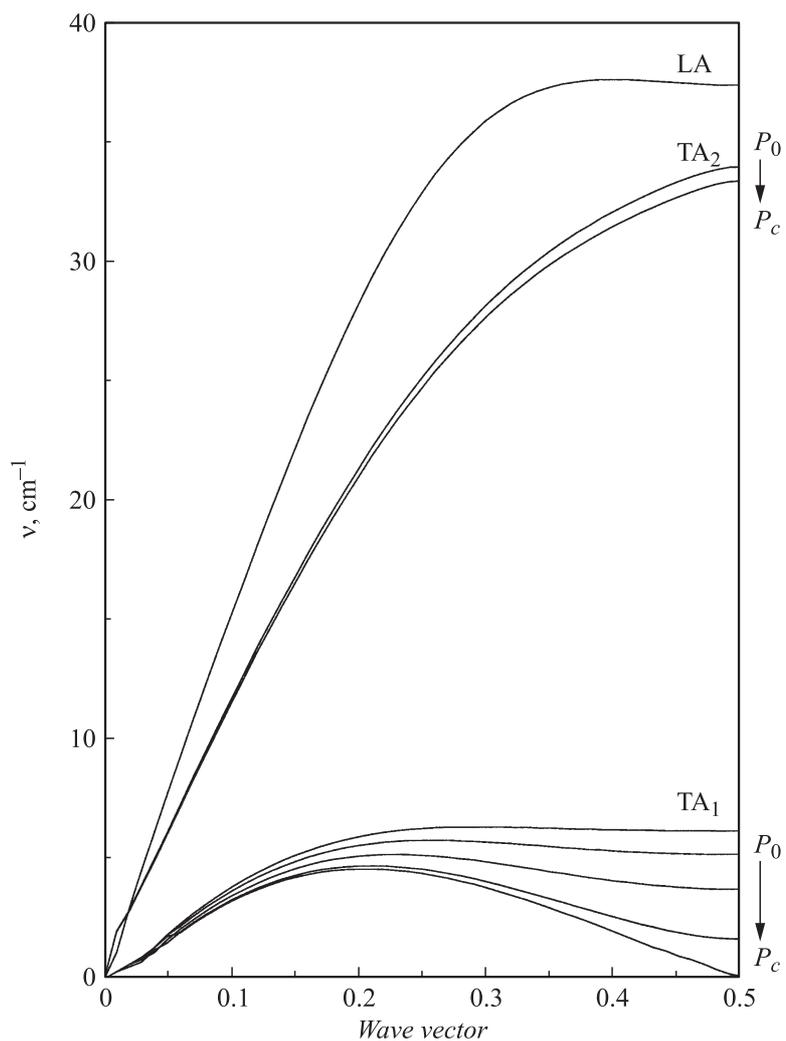


Рис. 2. Дисперсия акустических фононов по направлению $\Gamma \rightarrow X$ в кристаллах Hg_2Br_2 при различных гидростатических давлениях; P_0 — атмосферное давление, $P_c = 3.2 \text{ kbar}$ — давление фазового перехода.

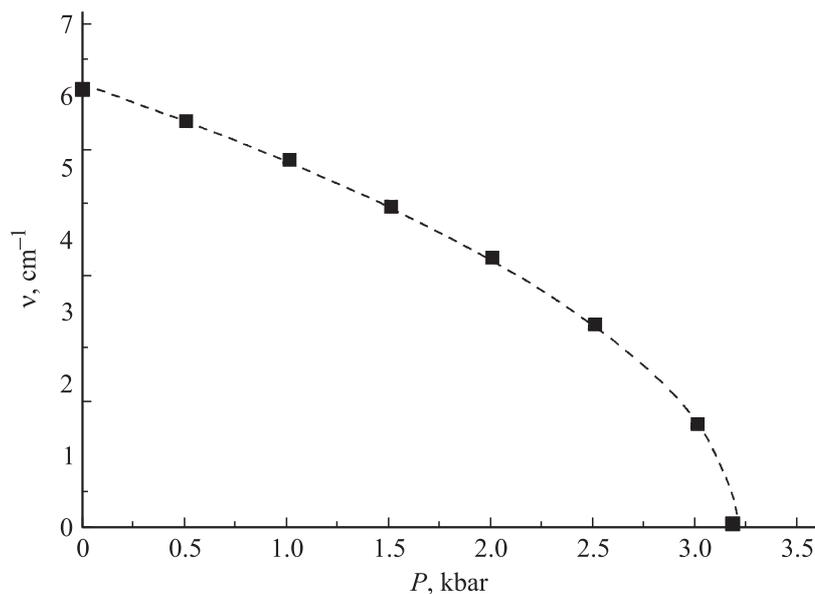


Рис. 3. Зависимость частоты мягкой моды (TA_1) в X -точке границы зоны Бриллюэна от давления в кристаллах Hg_2Br_2 (точки — результаты модельного расчета, штриховая кривая — $\nu_{sm} \sim (P_c - P)^{1/2}$).

рассеяния света разрешено правилами отбора. Эти эксперименты, однако, были выполнены лишь для случая виртуальных сегнетоэластиков Hg_2I_2 [12], изоморфных кристаллами Hg_2Br_2 .

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

Список литературы

- [1] Mark H., Steinbach J. // Zs. f. Kristallogr. 1926. V. 64. P. 78.
- [2] Proc. 2nd Int. Symposium on Univalent Mercury Halides, Trutnov, CSFR, 1989.
- [3] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1979. Т. 43. С. 1641.

- [4] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. // ЖЭТФ. 1975. Т. 70. С. 1429.
- [5] Smirnov M.B., Razimirov V.Yu. // LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications, E14-2001-159, 2001.
- [6] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. // ФТТ. 1973. V. 15. С. 2835.
- [7] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф. // Оптика и спектроскопия. 1974. Т. 37. С. 95.
- [8] Барта Ч., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф., Нахабцев Д.В. // Оптика и спектроскопия. 1983. Т. 55. С. 580.
- [9] Задохин Б.С., Каплянский А.А., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. // ФТТ. 1987. Т. 29. С. 187.
- [10] Задохин Б.С., Солодовник Е.В. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 2040.
- [11] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю., Степанов Н.Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 223.
- [12] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. С. 2500.