

УДК 535.375.54:548.734.5

©1994

## ВИРТУАЛЬНЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В КРИСТАЛЛАХ $\text{Hg}_2\text{I}_2$

А.А.Каплянский, К.Кнорр,<sup>1</sup> Ю.Ф.Марков, А.Ш.Тураев

При помощи комбинационного рассеяния света и рентгеноструктурного анализа изучен виртуальный фазовый переход в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . При охлаждении обнаружены и изучены смягчение обертона  $TA$ -моды и возгорание диффузного рассеяния в  $X$ -точке зоны Бриллюэна парафазы. Обсуждена возможная модель этого виртуального фазового перехода.

Изоморфные при комнатной температуре кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) состоят из линейных, слабо связанных между собою молекул  $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$  и образуют тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  ( $I/4$  mm) с одной молекулой в примитивной ячейке [1]. Это семейство кристаллов обладает уникальными физическими свойствами (например, кристаллы  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  имеют рекордное двулучепреломление  $\Delta n \approx 1.5$ , наинизшую в твердых телах скорость звука  $V_{[110]}^{[110]} = 254$  m/s и рекордно высокие значения акустооптических констант  $M_2 = 4284 \cdot 10^{-18}$  s<sup>3</sup>/g [2]), представляет большой прикладной интерес и используется в технике в качестве основных элементов поляризаторов, линий задержки, акустооптических фильтров и др.

В кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  при охлаждении до  $T_c = 186$  и  $T_c = 144$  К соответственно были обнаружены и детально изучены несобственные сегнетоэластические фазовые переходы (ФП)  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , индуцированные  $TA$ -мягкой модой из  $X$ -точки границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы, сопровождаемые удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$  «перебросом» в ЗБ, возникновением сегнетоэластической деформации и доменов [3]. В настоящее время эти кристаллы являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных ФП.

При охлаждении кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при атмосферном давлении ФП обнаружен не был, хотя и наблюдалось смягчение одного из низкочастотных колебаний в спектрах комбинационного рассеяния света [4]. По аналогии с  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  предполагалось, что это колебание является обертоном самой медленной ( $V_{[110]}^{[110]}$ ) мягкой  $TA$ -ветви с границы ЗБ ( $X$ -точка). ФП в  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  удалось реализовать лишь в условиях высокого гидростатического давления ( $P_c \approx 9$  kBar при  $T = 300$  K) [5].

<sup>1</sup> Университет Саарландес, Саарбрюкен, Германия.

Для исследования вопроса о природе виртуального ФП в  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и о связи его при изменении температуры с ФП, индуцируемым  $TA$ -мягкой модой в  $X$ -точке ЗБ, в интервале 7–300 К были детально изучены проявления температурной неустойчивости решетки в тетрагональной парафазе  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ . Во-первых, была исследована температурная зависимость и поляризация спектров комбинационного рассеяния света в области смягчающихся при охлаждении низкочастотных колебаний и, во-вторых, проведены прецизионные рентгеноструктурные измерения. С помощью последних исследовался вопрос о возгорании запрещенных рентгеновских рефлексов «виртуальной» фазы, об образовании кластеров низкосимметричной фазы в тетрагональной матрице и о симметричных свойствах этой фазы.

## 1. Методика эксперимента

Измерения спектров комбинационного рассеяния света были выполнены на тройном Раман-спектрометре DILOR-Z24. В качестве источника излучения использовался He-Ne лазер мощностью 6–8 mW. Рентгеновские измерения были проведены на двухкружном дифрактометре с излучением  $K_{\alpha_1-\alpha_2}$  молибденового анода. В низкотемпературных измерениях, как оптических, так и рентгеновских, использовались криостаты замкнутого цикла «Cryogenics». Образцами в этих измерениях служили монокристаллы  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  размером  $5 \times 5 \times 5$  mm, выколотые по плоскостям спайности (110) и  $(\bar{1}\bar{1}0)$  и вырезанные по (001), которые для рентгеноструктурных измерений дополнительно обрабатывались травителем-раствором «царской водки» в дистиллированной воде.

## 2. Исследование спектров комбинационного рассеяния света

На рис. 1 приведен спектр комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при комнатной температуре. Наблюдаются четыре линии рассеяния 1-го порядка: либрационное колебание  $\nu_1 = 30 \text{ cm}^{-1}$  симметрии  $E_g$ , деформационное колебание  $\nu_2 = 74 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_g$ ), валентные колебания Hg-Hg  $\nu_3 = 113 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ) и Hg-Hal  $\nu_4 = 192 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1g}$ ), которые разрешены в спектрах согласно результатам теоретико-группового анализа [6]. Однако в низкочастотной области спектра в поляризациях  $XX$ ,  $YY$ ,  $XY$  можно наблюдать достаточно интенсивную линию с частотой  $2\omega_{mm} \approx 13 \text{ cm}^{-1}$ . При охлаждении кристаллов соответствующее колебание смягчается (уменьшается частота), тогда как частоты остальных четырех фундаментальных колебаний увеличиваются. На рис. 2 приведена низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния (стокс и антистокс) кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при различных температурах. Видно, что при охлаждении происходит сильный сдвиг максимума  $2\omega_{mm}$  в спектре в сторону меньших частот и значительное падение интенсивности рассеяния. Измеренный температурный ход этого максимума  $2\omega_{mm}(T)$  изображен на рис. 3,а. Наблюдаемое температурное поведение низкочастотного спектра рассеяния  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  соответствует теоретически ожидаемому для СКР II порядка, связанному с обертоном самой медленной ( $V_{[110]}^{[110]}$ )  $TA$ -ветви  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , в которой частота колебания в  $X$ -точке на границе ЗБ уменьшается при

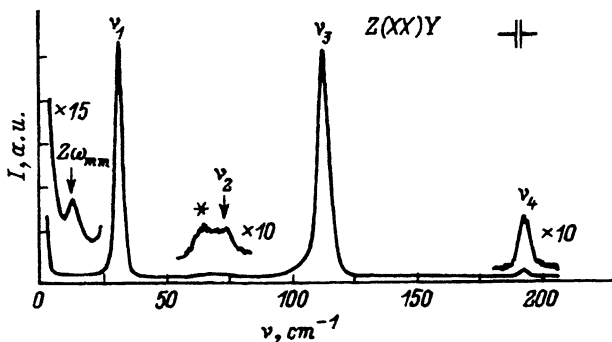


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при комнатной температуре.

Звездочка — обертона либрационного колебания  $\nu_1$ .

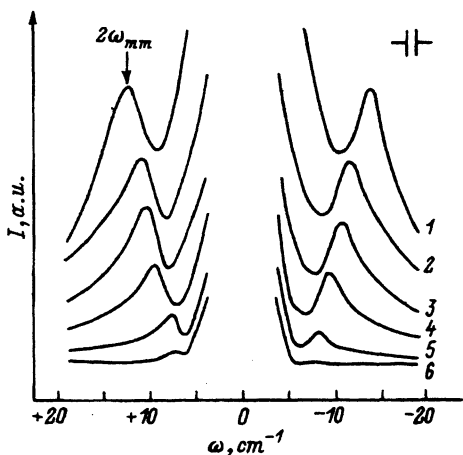


Рис. 2. Низкочастотные спектры комбинационного рассеяния монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  при различных температурах.

1 — 293, 2 — 200, 3 — 150, 4 — 100, 5 — 50, 6 — 8 К.

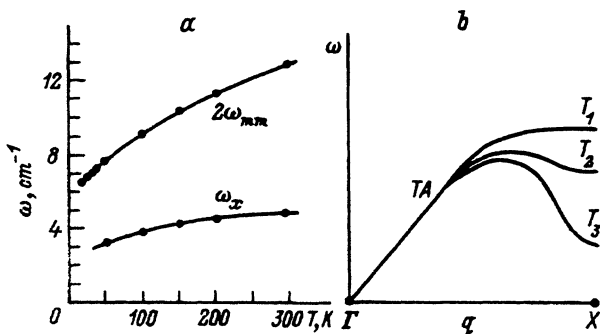


Рис. 3. а) Температурная зависимость частоты максимума низкочастотного спектра  $2\omega_{mm}$  и частоты мягкой моды в X-точке зоны Бриллюэна  $\omega_x$ . б) Предполагаемые дисперсия  $\omega(q)$  и поведение поперечной ТА-ветви в зоне Бриллюэна при охлаждении ( $T_3 < T_2 < T_1$ ).

охлаждении кристалла (мягкая мода). Эта поперечная акустическая ветвь имеет в  $X$ -точке ЗБ симметрию  $B_{3u}$ , симметрия группы волнового вектора в этой точке  $D_{2h}$ . Следовательно, правила отбора по симметрии для  $TA$ -обертонa мягкой моды из  $X$ -точки ЗБ имеет следующий вид:

$$B_{3u} \cdot B_{3u} = A_g(XX, YY, ZZ) + B_{2g}(XY).$$

В этом случае обертон должен быть разрешен в спектре комбинационного рассеяния света в  $XX$ -,  $YY$ -,  $ZZ$ - и  $XY$ -поляризациях, что и имеет место в эксперименте.

В дебаевском приближении частота колебания в  $X$ -точке

$$\nu_{TA} = V_{[110]}^{[110]} \frac{q_x}{c},$$

где  $q_x = (a\sqrt{2})^{-1}$  — волновой вектор в  $X$ -точке ЗБ,  $a = 4.92 \text{ \AA}$  — постоянная решетки,  $c$  — скорость света, дает значение  $\nu_{TA} \approx 12 \text{ см}^{-1}$ . При учете синусоидального загиба дисперсионной ветви  $\omega(q)$  на линии  $X \rightarrow \Gamma$  в ЗБ, а также возможности минимума  $\omega(q)$  в  $X$ -точке, связанного с смягчением колебания при охлаждении (рис. 3, б), величина  $\omega_x$  может существенно понизиться. Реальное значение  $\omega_x$  было получено из сравнения низкочастотного спектра (рис. 2), который связан с колебанием всей  $TA$ -ветви при основном вкладе наибольшей плотности фоновных состояний из области  $X$ -точки, с расчетным спектром II порядка  $I(\omega, T)$ . Вычисления спектральной плотности интенсивности  $I(\omega, T)$  были выполнены на основе выражения

$$I(\omega, T) = I_{mm}(\omega, T) + h_r I_r(\omega) + h_b I_b, \quad (1)$$

где  $h_r$ ,  $h_b$  — постоянные коэффициенты,  $I_r(\omega)$  и  $I_b$  — спектральные плотности интенсивности рэлеевского рассеяния и фона, а  $I_{mm}(\omega, T)$  — спектральная плотность интенсивности обертонa мягкой моды в приближении квадратичной дисперсии  $\omega = f(k^2)$  в окрестности  $X$ -точки ЗБ

$$I_{mm}(\omega, T) = A[1 + n(\omega/2)]^2 \omega^{-1} [\omega^2 - (2\omega_x)^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где  $\omega_x$  — частота мягкой моды в  $X$ -точке ЗБ;  $n$  — фактор Бозе-Эйнштейна, определяющий температурное заселение фоновных мод;  $A$  — постоянный множитель (2) получена ранее для  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  [7]).

Расчет спектра II по формуле (1) удовлетворительно описывает экспериментальные спектры при различных температурах, а температурная зависимость вычисленной частоты мягкой моды  $\omega_x(T)$  имеет изображенный на рис. 4, б вид. Как видно, частота  $\omega_x$  при охлаждении уменьшается, но не достигает нуля, а положение максимума  $2\omega_{mm}$  в спектре  $I(\omega)$ , близкое к удвоенной частоте  $\omega_x$ , превышает  $2\omega_x$  во всем температурном интервале. Это различие может быть естественно объяснено.

Обычно зависимость частоты мягкой моды от температуры описывается степенной зависимостью  $\omega_x = at^\beta$ , где  $\beta$  — критический индекс,  $t = |(T - T_c)/T_c|$  — приведенная температура. Температура виртуального фазового перехода  $T_c$  в  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ранее была получена из экстраполяции к нулевому давлению кривой фазового равновесия  $T_c(p_c)$

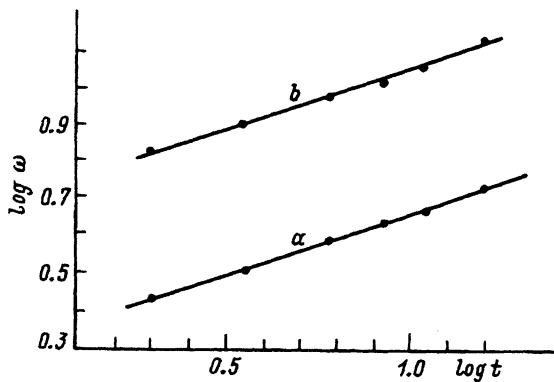


Рис. 4. Температурные зависимости частоты мягкой моды  $\omega_x$  в X-точке зоны Бриллюэна (a) и ее обертона  $2\omega_{mm}$  (b) в двойной логарифмической шкале.

сегнотом- и парафазы. Эта кривая представляла собой линейную зависимость, и следовательно, ее экстраполяция дает достаточно надежно фиктивную температуру перехода  $T_c \approx -20$  К [5]. В данном случае зависимости частоты экспериментального максимума  $2\omega_{mm}(t)$  и вычисленной частоты мягкой моды  $\omega_x(t)$  в двойном логарифмическом масштабе приведены на рис. 4 (кривые a, b соответственно). Как видно из этого рисунка, расчетные точки  $\omega_x(t)$  хорошо описываются линейной зависимостью, из наклона которой получено значение критического индекса  $1/3$  ( $\beta = 0.33 \pm 0.03$ ). Заметим, что наклон экспериментальной прямой  $2\omega_{mm}(t)$  практически тот же самый.

### 3. Рентгеноструктурные измерения

Как известно, в кристаллах, испытывающих ФП, в высокосимметричной фазе обычно наблюдается возгорание рефлексов низкосимметричной фазы и образование кластеров этой фазы, зарождение которых часто связывается с влиянием дефектов решетки и которые дают в рассеянии рентгеновских лучей дополнительные диффузные максимумы, характерные для феррофазы. В случае кристаллов  $Hg_2NaI_2$  и ФП  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$  с удвоением элементарной ячейки такими рефлексами являются рефлексы, связанные с участием вектора обратной решетки в X-точке границы ЗБ тетрагональной ( $D_{4h}^{17}$ ) парафазы, которая в ромбической сегнотомфазе ( $D_{2h}^{17}$ ) «перебрасывается» в Г-точку ЗБ и соответствующие рефлексы становятся разрешенными в рассеянии. В настоящей работе поиски этих рефлексов в парафазе  $Hg_2I_2$  исследовались в геометрии, обеспечивающей наблюдение X-точек в обратном пространстве с достаточно высокими индексами обратной решетки  $h$  и  $k$  и  $l = 0$ . Наилучший сигнал при  $T = 17$  К был получен в точке с координатами (4.5, 3.5, 0).

На рис. 5 приведена интенсивность дифракционного профиля этого и ближайших брэгговских рефлексов при различных температурах при сканировании в обратном пространстве в «мягком» направлении  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow \Gamma$ , в данном случае  $(4, 4, 0) \rightarrow (4.5, 3.5, 0) \rightarrow (5, 3, 0)$ . Можно видеть очень интенсивные брэгговские рефлексы (4,4,0) и (5,3,0), а между ними — широкий максимум в окрестности (4.5, 3.5, 0), интенсивность которого на два-три порядка величины меньше интенсивности брэг-

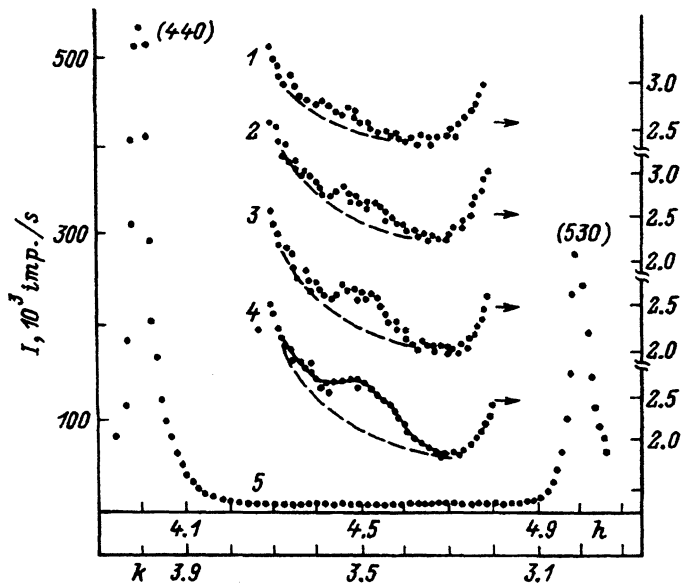


Рис. 5. Интенсивность дифракционного профиля в окрестности X-точки зоны Бриллюэна и ближайших брэгговских рефлексов при сканировании в «мягком»  $\Gamma \rightarrow X \rightarrow \Gamma$  направлении при  $T = 81$  (1), 52 (2), 31 (3), 17/K (4, 5). Внизу (при  $T = 17$  K) — расчетный Лоренциан.

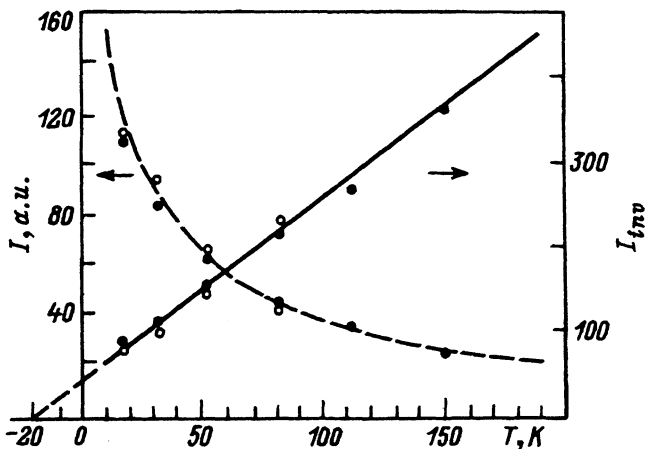


Рис. 6. Температурная зависимость интегральной и инверсной интенсивности диффузного рассеяния в окрестности X-точки зоны Бриллюэна.

Светлые точки —  $\Gamma$ -X- $\Gamma$  сканирование, темные точки —  $\Omega$  сканирование, кривые — расчет.

говских рефлексов. Интенсивность максимума растет с понижением температуры и достигает наибольшей величины при наиболее низкой температуре ( $T = 17$  К), полученной в наших экспериментах. На этом рисунке сплошная линия представляет Лоренциан

$$I(q) = H\Gamma^2/(q^2 + \Gamma^2),$$

где  $H$  — интенсивность (амплитуда) в максимуме,  $q$  — волновой вектор,  $\Gamma$  — полуширина максимума. При хорошем соответствии экспериментальной и теоретической кривых можно оценить радиус корреляции  $\xi = 1/\Gamma$ , который практически характеризует размер кластеров (по направлению [110]) зарождающейся новой фазы и равен  $\approx 100$  Å.

Было изучено также сканирование в базисной плоскости обратного пространства в перпендикулярном («жестком») направлении  $(4, 3, 0) \rightarrow (4.5, 3.5, 0) \rightarrow (5, 4, 0)$ , которое менее чувствительно к фазовому переходу (брэгговские рефлексы  $(4, 3, 0)$  и  $(5, 4, 0)$  запрещены для объемно-центрированной тетрагональной решетки  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ). Из формы диффузного рефлекса удалось для этого направления оценить размер кластера виртуальной фазы, равный  $\approx 230$  Å.

На рис. 6 интегральная интенсивность диффузного рассеяния приведена как функция температуры. Штриховая линия соответствует теоретической кривой  $I_{\text{diff}} = A/(T - T_c)$ , которая достаточно хорошо описывает экспериментальные точки. Прямая линия соответствует температурной зависимости инверсной интенсивности, пропорциональной  $(T - T_c)$ . Можно видеть, что экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямую линию, экстраполяция которой к  $I_{\text{inv}} = 0$  дает фиктивную температуру фазового перехода  $T_c \approx 20$  К (такую же, как и фазовая диаграмма  $T_c(p_c)$ ).

#### 4. Обсуждение

Проведенные исследования показали, что виртуальный ФП в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  сопровождается смягчением обертона  $TA$ -мягкой ветви в  $X$ -точке ЗБ и соответствующим появлением в рентгеновском рассеянии в окрестности  $X$ -точки диффузного максимума, интенсивность которого возрастает при понижении температуры, т.е. при приближении к  $T_c$ . Эти результаты не противоречат модели виртуального ФП, реализуемого в кристаллах гомологического ряда  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , т.е. как перехода  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , индуцированного конденсацией мягкой моды в  $X$ -точке ЗБ, сопровождаемого удвоением элементарной ячейки и  $X \rightarrow \Gamma$  «перебросом» в ЗБ. Требуется дальнейшего изучения вопрос о природе критического индекса  $\beta = 1/3$ , характеризующего температурную зависимость частоты мягкой моды в  $X$ -точке ЗБ. В случае ФП II рода или переходов, происходящих вблизи трикритической точки, согласно феноменологической теории Ландау, этот критический индекс должен быть равен  $1/2$ . В случае ФП I рода в принципе значение индекса  $\beta$  может быть любым, в том числе и  $1/3$ .

Обнаруженное диффузное рассеяние рентгеновских лучей связано с возникновением в тетрагональной фазе кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и при этом

достаточно далеко от  $T_c$  кластеров (по-видимому, статических) новой зарождающейся сегнитофазы. Размеры кластеров являются типичными для случая структурных ФП. Значительную анизотропию размеров этих кластеров для «мягкого» и «жесткого» направлений в обратном пространстве естественно связать с сильной анизотропией упругих свойств кристалла. Зарождение кластеров может быть индуцировано дефектами ростового происхождения, например точечными дефектами, дислокациями, остаточными полями упругих напряжений и т.д. Образование динамических кластеров также возможно, однако такой эффект можно было бы ожидать только в непосредственной окрестности температуры ФП, которая в данном кристалле лежит за пределами реальных температур.

В заключение авторы благодарят М.Е. Бойко и В.С. Вихвина за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 94-02-04409-а).

### Список литературы

- [1] Mark H, Steinbach J. //Z. Krystallogr. 1926. V. 64. P. 79.
- [2] Proceedings of the 2nd International Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov, CSFR, 1989. 265 P.
- [3] Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1979. Т. 43. № 8. С. 1641-1649.
- [4] Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Барта Ч. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 3121-3123.
- [5] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 8. С. 2500-2502.
- [6] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Марков Ю.Ф. // Опт. и спектр. 1974. Т. 37. № 1. С. 95-98.
- [7] Задохин Б.С., Марков Ю.Ф., Юрков А.С. // ЖЭТФ. 1993. Т. 104. № 2(8). С. 2799-2814.

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

Поступило в Редакцию  
20 апреля 1993 г.