

©1995

## КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$

Ю. Ф. Марков, А. Ш. Тураев

Донецкий физико-технический институт Академии наук Украины,  
340114, Донецк, Украина  
(Поступила в Редакцию 30 декабря 1994 г.)

Изучены спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ . Обнаружено разномодовое поведение различных оптических колебаний. Дано объяснение такого поведения, учитывающее существование в этих кристаллах трех типов ячеек (молекул):  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{BrI}$  — и величину дисперсии колебательных ветвей по зоне Бриллюэна.

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  ( $\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) при комнатной температуре имеют тетрагональную объемно центрированную решетку  $D_{4h}^{17}$  с одной линейной молекулой  $\text{Hal}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Hal}$  в примитивной ячейке [1]. Они обладают уникальными физическими свойствами, а именно рекордно высоким двулучепреломлением, рекордно низкой скоростью звука в них и большими значениями акустооптических констант [2]. Кристаллы  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$  используются в технике в качестве основных элементов поляризаторов, акустических линий задержки, акустооптических фильтров и др.

Большое внимание к этим объектам связано с их «модельностью» при исследовании общих вопросов структурных фазовых переходов. При  $T_c = 186 \text{ K}$  ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) и  $= 144 \text{ K}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) в них были обнаружены и изучены несобственные сегнетоэластические фазовые переходы  $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ , индуцированные конденсацией мягкой TA-моды с границы зоны Бриллюэна (ЗБ) (X-точка), сопровождаемые удвоением элементарной ячейки,  $X \rightarrow \Gamma$ -перебросом в ЗБ и возникновением спонтанной деформации [3]. Фазовый переход в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ( $p_c \approx 9 \text{ kbar}$  при  $T = 300 \text{ K}$ ) [4].

В последние годы значительно возрос интерес к изучению динамики решеток смешанных кристаллов. Кристаллическая система  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$  хорошо смешивается во всем диапазоне концентраций  $0 \leq x \leq 1$ , что позволило вырастить широкий ряд составов этих кристаллов и изучить спектры комбинационного рассеяния (СКР) [5], ИК-спектры [6], обнаружить и изучить сегнетоэластические фазовые

переходы в них [7]. Система  $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{I}_{1-x})_2$  при комнатной температуре устойчива только в случае малых или больших  $x$  ( $0 \leq x \leq 0.15$  и  $0.85 \leq x \leq 1$ ) [8]. СКР и фазовые переходы были также изучены в этих кристаллах [9,10].

В настоящей работе изучены СКР кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ , которые образуют непрерывный ряд растворов и хорошо смешиваются во всем диапазоне составов  $0 \leq x \leq 1$  [8]. Кристаллы  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  выращивались из газовой фазы по методике [11]. Состав выращенных кристаллов контролировался с помощью рентгеноструктурного анализа с использованием известного закона Вегарда для этих смешанных систем [8]. Последние измерения показали, что все выращенные кристаллы  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  однофазны, демонстрируют полное отсутствие рентгеновских рефлексов чистых исходных компонент и имеют тетрагональную кристаллическую решетку, аналогичную чистым галогенидам одновалентной ртути ( $D_{4h}^{17}$ ).

СКР исследовалась на тройном Раман-спектрометре «DILOR Z-24» с использованием He-Ne-лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ) мощностью  $\approx 20 \text{ mW}$ . Изучаемые образцы  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  имеют форму параллелепипедов размером  $3 \times 3 \times 2 \text{ mm}$  с гранями, параллельными  $(110)$ ,  $(1\bar{1}0)$  и  $(001)$ . Измерения проводились в поляризованном свете в стоковой и антистоксовой областях спектра в  $90^\circ$ -геометрии опыта. Точность измерения частоты составляла  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 1 приведены СКР чистых исходных монокристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  этого твердого раствора. В спектрах наблюдается по две линии в  $ZX(YZ)$ - ( $\nu_1, \nu_2$ ;  $E_g$ -симметрия) и в  $ZZ$ - ( $\nu_3, \nu_4$ ;  $A_{1g}$ -симметрия) поляризациях, что полностью согласуется с результатами теоретико-

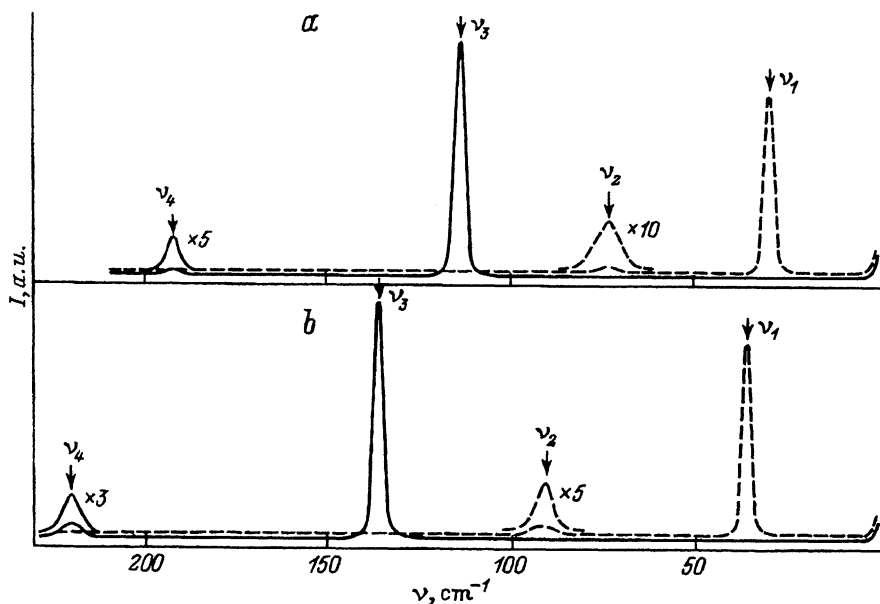


Рис. 1. СКР  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  (а) и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  (б) при комнатной температуре. Штриховые линии —  $ZX(YZ)$ -поляризация, сплошные —  $ZZ$ -поляризация.

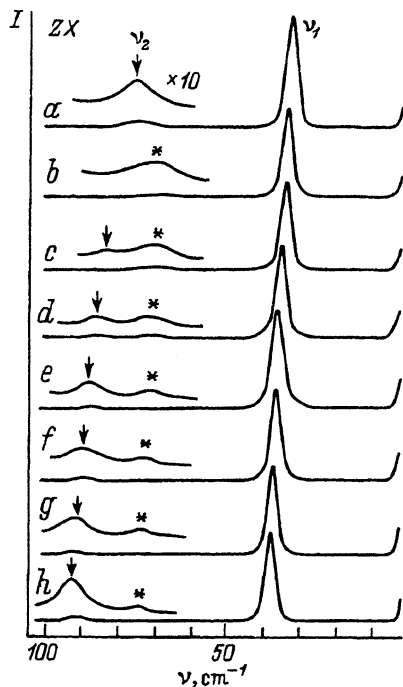
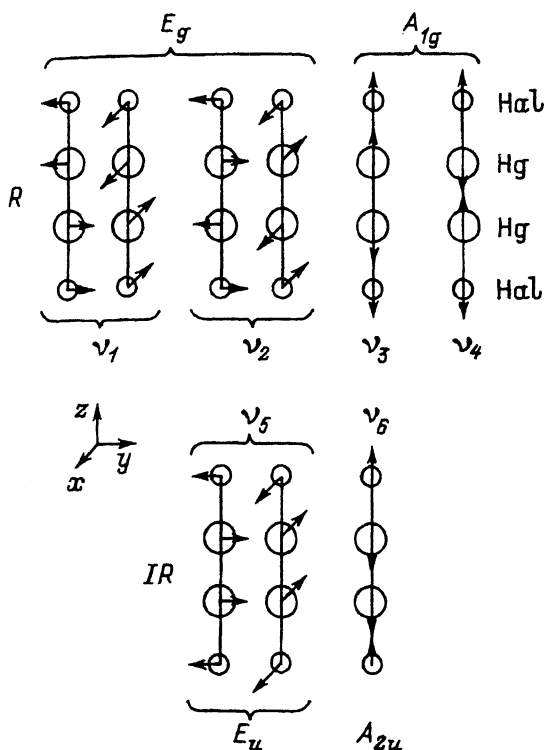


Рис. 2. Собственные векторы колебаний в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Hal}_2$ .

$R$  — колебания, активные в комбинационном рассеянии,  $IR$  — в инфракрасном поглощении (отражении).

Рис. 3. Низкочастотные СКР смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  в  $ZX(YZ)$ -поляризации.

$a$  —  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $h$  —  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ . Значения  $x$ :  $b$  — 0.11,  $c$  — 0.26,  $d$  — 0.50,  $e$  — 0.70,  $f$  — 0.82,  $g$  — 0.88. Колебания  $\nu_2$  всюду на рисунке обозначены стрелкой; звездочка — обертон либрационного колебания  $\nu_1$ .

группового рассмотрения, согласно которому в СКР первого порядка кристаллов  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ , имеющих при комнатной температуре тетрагональную решетку  $D_{4h}^{17}$  и одну формульную единицу (четырёхатомную линейную молекулу  $\text{Hal-Hg-Hg-Hal}$ ) в примитивной ячейке, разрешены четыре колебания: два дважды вырожденных симметрии  $E_g(XZ, YZ)$  и два полностью симметричных  $A_{1g}(XX + YY, ZZ)$  (в скобках указаны компоненты поляризуемости, активные в СКР). На рис. 2 приведены собственные векторы этих колебаний. Колебание симметрии  $E_g$  — это либрация, качание линейной молекулы как целого относительно горизонтальной оси  $X$  (или  $Y$ ); обозначим его  $\nu_1$ . Второе колебание симметрии  $E_g$  — деформационное «зигзагообразное» ( $\nu_2$ ). Полностью симметричные валентные колебания  $A_{1g}$  соответствуют главным образом смещениям  $\text{Hg-Hg}$  ( $\nu_3$ ) и  $\text{Hal-Hg}$  ( $\nu_4$ ). Следует отметить, что в ИК-спектрах разрешены нечетные колебания симметрии  $E_u$  и  $A_{2u}$ , отвечающие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути в базисной плоскости и параллельно оси  $Z$  соответственно (рис. 2).

В случае смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  при комнатной температуре сохраняется, как показали рентгеноструктурные исследования, тетрагональная решетка, аналогичная чистым галогенидам одновалентной ртути. Сохраняется также и ярко выраженная спайность по плоскостям  $\{110\}$ . Правила отбора для колебательных спектров смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  в предложении хаотического распределения ионов брома и йода по узлам анионной подрешетки должны быть теми же, что и в случае чистых исходных кристаллов.

На рис. 3 приведены низкочастотные СКР в области либрационного  $\nu_1(E_g)$ - и деформационного  $\nu_2(E_g)$ -колебаний в разрешенных геометриях опыта. Следует отметить, что линия либрационного колебания имеет большую интенсивность и малую полуширину, несмотря на то что это колебание является межмолекулярным. Частота колебания  $\nu_1$  плавно зависит от концентрации  $x$ , увеличиваясь при переходе от  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  к  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  ( $x \rightarrow 1$ ). В данном случае имеет место одномодовое поведение, когда в СКР для всех составов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) наблюдается только одна линия. В принципе в случае этих смешанных кристаллов могут быть реализованы одно-, двух- и трехмодовое поведения колебаний, так как в этих кристаллических системах возможны три типа молекул (ячеек): чистые  $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Br}$ ,  $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$  и смешанные  $\text{Br}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{I}$ ,  $\text{I}-\text{Hg}-\text{Hg}-\text{Br}$ ; последние два случая статистически неидентичны и должны учитываться дважды. Однако частоты либрационных колебаний в чистых исходных кристаллах очень близки ( $31 \text{ cm}^{-1}$  в случае кристаллов  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ,  $36 \text{ cm}^{-1}$  в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ), и, по-видимому, дисперсия этих колебаний по зоне Бриллюэна велика. В результате при легировании исходной матрицы  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) примесной компонентой  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) частоты примесных щелевых колебаний попадают в область высокой плотности либрационных (а возможно, и акустических) колебательных состояний и «рассасываются». В результате в эксперименте практически проявляются лишь колебания самой исходной матрицы. Итак, реализация одномодового поведения либрационного колебания может быть связана с близостью частот  $\nu_1$  в чистых исходных кристаллических компонентах, значительной дисперсией этого колебания по зоне Бриллюэна и высокой плотностью колебательных состояний в этой области частот.

В области деформационного колебания  $\nu_2$  в поляризации  $ZX(YZ)$  наблюдается одна малоинтенсивная широкая линия, частота, полуширина и интенсивность которой сильно зависят от концентрации  $x$ . Причем эта линия значительно уширена и в чистых компонентах ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), что, возможно, связано со значительным ангармонизмом этого колебания. Важно отметить, что в случае чистых компонент полуширина этой линии при охлаждении до гелиевых температур уменьшается в несколько раз, что свидетельствует в пользу вышеупомянутой причины. Здесь, как и в случае колебания  $\nu_1$ , имеет место одномодовое поведение, хотя частотный интервал здесь значительно больше ( $\nu_2 = 74$  и  $91 \text{ cm}^{-1}$  в кристаллах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  и  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$  соответственно). Дисперсия оптической внутримолекулярной колебательной ветви по зоне Бриллюэна должна быть меньше, чем дисперсия межмолекулярного либрационного колебания. Однако, как и в случае колебания  $\nu_1$ , реализуется одномодовое поведение деформационного колебания в смешанных кристаллах  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ .

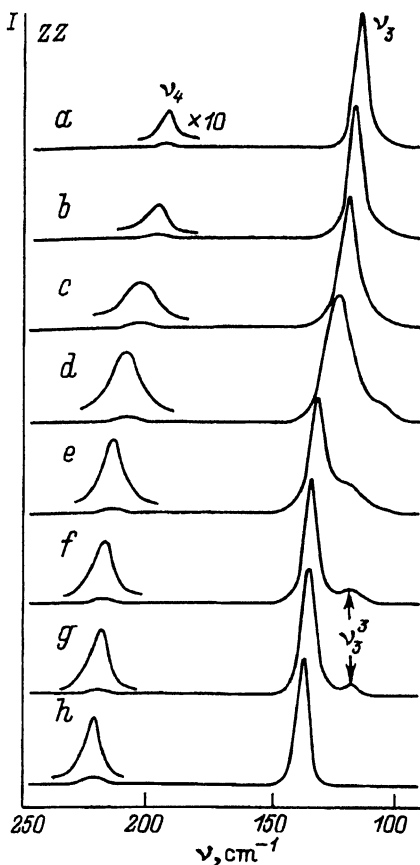


Рис. 4. Высоочастотные СКР кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  в  $ZZ$ -поляризации. Обозначения составов смешанных кристаллов те же, что и на рис. 3.

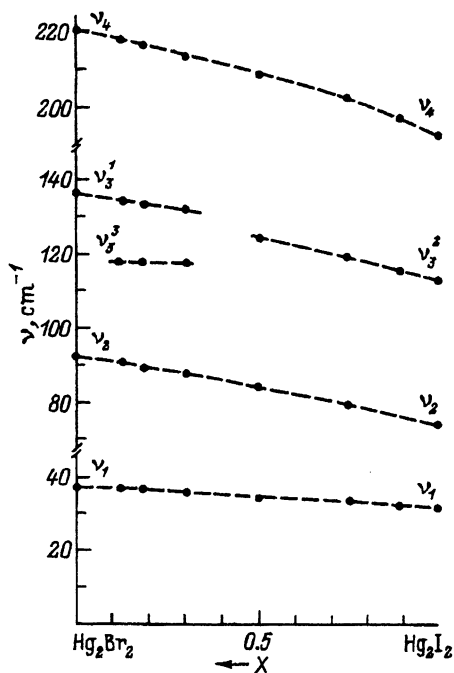


Рис. 5. Концентрационные зависимости частот колебаний в кристаллах  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ . Точки — эксперимент, штриховые линии — визуализация экспериментальных зависимостей.

На рис. 4 приведены СКР в области валентных полносимметричных  $A_{1g}$ -колебаний. В случае колебания  $\nu_4$ , связанного главным образом со смещением  $\text{Hal}-\text{Hg}$  наблюдается сильная концентрационная зависимость частоты и значительное уширение линии этого колебания. Однако реализуется одномодовое поведение. Причины реализации этого поведения, по-видимому, те же, что и в двух предыдущих случаях.

Совсем отдельно стоит случай внутримолекулярного валентного колебания  $\nu_3$ , ответственного за смещения  $\text{Hg}-\text{Hg}$ . Можно видеть, что в области колебания  $\nu_3$  в смешанных кристаллах  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  возникает более широкая полоса, плавно смещающаяся от  $\nu \approx 135 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ) до  $\approx 113 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ), причем в средних концентрациях она сильно уширена и, по-видимому, имеет сложную структуру.

При рассмотрении смешанных кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ , близких к чистым  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ , т.е. при  $x$  немного меньше единицы (например,  $x = 0.88, 0.82$  и  $0.70$ ), можно видеть в области  $\nu_3$  наряду с интенсивной линией, которая плавно смещается в область низких частот при

уменьшении  $x$  и связана с колебаниями Hg-Hg в ячейках (молекулах) Br-Hg-Hg-Br, малоинтенсивный максимум  $\nu_3^3 \approx 120 \text{ cm}^{-1}$  на крыле этой линии. Интенсивность этого максимума при уменьшении  $x$  растет относительно интенсивности линии  $\nu_3$  (рис. 4), что и должно иметь место, если этот пик связать с колебаниями Hg-Hg в смешанных молекулах Br-Hg-Hg-I. Если предположить хаотическое распределение атомов галогенов по анионным подрешеткам в  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ , то вероятность образования молекул  $\text{Hg}_2\text{BrI}$  пропорциональна  $2x(1-x)$ , вероятность образования молекул  $\text{Hg}_2\text{Br}_2 \sim x^2$ , а молекул  $\text{Hg}_2\text{I}_2 \sim (1-x)^2$ . Численные значения вероятности образования асимметричных молекул  $\text{Hg}_2\text{BrI}$  равны 0.21 (для случая  $x = 0.88$ ), 0.29 ( $x = 0.82$ ), 0.42 ( $x = 0.7$ ). Эти цифры должны отражать относительные интенсивности этого «бокового» максимума для разных составов кристаллов  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$ , что приблизительно и имеет место в эксперименте. Здесь хотелось бы попытаться оценить возможный вклад молекул  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  в области валентного Hg-Hg-колебания  $\nu_3$ . Количество этих молекул в  $\text{Hg}_2(\text{Br}_x\text{I}_{1-x})_2$  должно быть пропорциональным  $(1-x)^2$ . В случае  $x = 0.88, 0.82$  и  $0.7$  мы получим следующие вероятности: 0.014, 0.032 и 0.09 соответственно. Если предположить, что силы осцилляторов колебаний  $\nu_3$  в смешанных молекулах  $\text{Hg}_2\text{BrI}$  и чистых молекулах  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  близки, то интенсивности соответствующих линий в СКР, ответственных за эти колебания, должны относиться как  $0.21 : 0.014 \approx 15$  (для  $x = 0.88$ ),  $0.295 : 0.032 \approx 9.3$  ( $x = 0.82$ ) и  $0.42 : 0.09 \approx 4.7$  ( $x = 0.7$ ). В первых двух составах интенсивность колебания  $\nu_3$  в молекулах (ячейках)  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  должна быть очень маленькой, и увидеть это колебание в спектре маловероятно. Для случая  $x = 0.7$  это колебание, по-видимому, проявляется в аномальном крыле в области частот  $110 \div 120 \text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости частот колебаний в этих кристаллах. Можно видеть одномодовое поведение колебаний  $\nu_1, \nu_2, \nu_4$ , когда колебания исходной матрицы плавно переходят в колебания другой исходной матрицы, т.е. реализуется случай, когда в спектрах наблюдается одна линия для каждого типа колебания. В случае колебания  $\nu_3$  реализуется трехмодовое поведение, что, возможно, связано с очень малой дисперсией этого колебания по зоне Бриллюэна по сравнению с дисперсией других колебаний [12]. Соответствующие моды обозначены  $\nu_3^1$  (случай валентного колебания Hg-Hg в ячейке  $\text{Hg}_2\text{Br}_2$ ),  $\nu_3^2$  (валентное колебание Hg-Hg в ячейке  $\text{Hg}_2\text{I}_2$ ) и  $\nu_3^3$  (колебание Hg-Hg в смешанных молекулах (ячейках)  $\text{Hg}_2\text{BrI}$ ). В средних концентрациях, где поведение этого колебания сложное и неоднозначное, сделан разрыв штриховых линий, соединяющих экспериментальные точки, подчеркивающий, что колебания, обозначенные  $\nu_3^1$  и  $\nu_3^2$ , не переходят непосредственно друг в друга. Концентрационная зависимость частоты примесного колебания  $\nu_3^3$  еще более сложна, и пока не удастся наблюдать ее трансформацию в области средних составов. В дальнейшем необходимы низкотемпературные, вплоть до нескольких градусов Кельвина, спектроскопические исследования этих смешанных кристаллов с целью получения более строгой информации о модовости поведения колебаний и о спектроскопических эффектах фазового перехода в этих кристаллических системах.

В заключение авторы выражают благодарность А.А.Каплянскому за обсуждение результатов настоящей работы.

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

### Список литературы

- [1] Navighurst R.J. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 2113 (1926).
- [2] *Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov (1989)*. P. 1-265.
- [3] Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. *ЖЭТФ* **70**, 4, 1429 (1976).
- [4] Барта Ч., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф., Мировицкий В.Ю. *ФТТ* **27**, 8, 2500 (1985).
- [5] Барта Ч., Добржанский Г.Ф., Зингер Г.М., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. *ФТТ* **24**, 10, 2952 (1982).
- [6] Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. *ФТТ* **25**, 1081 (1983).
- [7] Dobrzhanskii G.F., Kaplyanskii A.A., Limonov M.F., Markov Yu.F. *Ferroelectrics* **48**, 69 (1983).
- [8] Mikler H., Hayer E., Kamarek K.L. *Monatsh. Chem.* **104**, 5, 1251 (1973).
- [9] Зингер Г.М., Марков Ю.Ф., Шабалин В.В. *ФТТ* **29**, 12, 3620 (1987).
- [10] Malkin B.Z., Markov Yu.F., Shabalin V.V. *Proc. II Int. Symposium on Univalent Mercury Halides. Trutnov (1988)*. P. 97-102.
- [11] Витовский Б.В., Добржанский Г.Ф., Нетесов Г.Б., Чернышев К.С. *Кристаллография* **13**, 3, 569 (1968).
- [12] Каплянский А.А., Лимонов М.Ф., Марков Ю.Ф. *Письма в ЖЭТФ* **37**, 212 (1983).