

Акустические и оптические фононы и их дисперсия в модельных сегнетоэластиках Hg_2Cl_2

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

Санкт-Петербургский государственный университет,
Санкт-Петербург, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Yu.Markov@mail.ioffe.ru

Вычислены и построены дисперсионные зависимости частот акустических и оптических фононов, получена плотность состояний фононного спектра кристаллов Hg_2Cl_2 . 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 и коррелирующее с экспериментом.

Работа поддержана программами РФФИ (грант № 05-08-33431), Президиума РАН (П-03) и ОФН РАН.

PACS: 63.20.-e, 63.20.D-

1. Введение

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, например к очень сильной оптической и упругой анизотропии. Кристаллы Hg_2Hal_2 обладают уникальными физическими свойствами, в частности рекордно высоким двулучепреломлением (в Hg_2Cl_2 $\Delta n = +0.66$), рекордно низкой скоростью ТА-звука в твердом теле ($V = 347$ м/с в Hg_2Cl_2) и высокими акустооптическими константами (например, $M_2 = 640 \cdot 10^{-18}$ units CGS в Hg_2Cl_2 для ТА-волн) [2]. Указанные выше 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 $T_c = 186$ К (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144$ К (Hg_2Br_2) эти кристаллы испытывают несобственные сегнетоэластические фазовые переходы $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$ из тетрагональной фазы в ромбическую. Фазовые 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, $X \rightarrow \Gamma$ -„переворотом“ в зоне Бриллюэна, возник-

новением спонтанной деформации и сегнетоэластических доменов [3,4].

В настоящей работе из известных частот фононов в центре и на границе зоны Бриллюэна кристаллов Hg_2Cl_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 давления на частоты и дисперсию акустических и оптических фононов.

2. Результаты и обсуждение

При расчетах силовых констант и дисперсионных кривых был использован известный программный продукт LADY [5]. С помощью этой программы был выполнен анализ различных моделей потенциала в применении к вычислениям указанных выше параметров. Оказалось, что простейшая в использовании модель потенциала — модель „жестких ионов“ (RIM) — несостоятельна в описании физических свойств кристаллов Hg_2Cl_2 и не позволяет получить удовлетворительную корреляцию экспериментальных и теоретических результатов.

Достаточно простым и широко используемым способом задания потенциальной функции (ПФ) кристалла является модель атом-атомных потенциалов (IAP), основанная 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. Поэтому на начальной стадии для расчетов была использована именно эта модель, однако с ней не удалось также достигнуть приемлемых результатов. Точнее, стало понятно, что невозможно подобрать параметры ПФ в рамках только модели IAP так, чтобы значения рассчитанных частот удовлетворяли известным экспериментальным данным.

Частоты и симметрия фононов в кристаллах Hg₂Cl₂

Тетрагональная фаза D_{4h}^{17} ($T > T_c$)					Орторомбическая фаза D_{2h}^{17} ($T < T_c$)					
		Эксперимент	Теория	$\Gamma(D_{4h}^{17})$	$X \rightarrow \Gamma$	α_{ik}, M_i			Эксперимент	Теория
		($T = 300$ К)							($T = 90$ К)	
КР, cm ⁻¹	ν_1	40	42.4	E_g	$A_u + B_{1u}$	Z	ИК, cm ⁻¹	ν_1'	45.5	47.8
	ν_2	137	137.8	E_g	$A_u + B_{1u}$	Z		ν_2'	148	141.4
	ν_3	167	167.7	A_{1g}	B_{3u}	X		ν_3'	163	162.6
	ν_4	275	274.3	A_{1g}	B_{3u}	X		ν_4'	288	272.3
ИК, cm ⁻¹	ν_5^T	67	90.8*	$E_u TO$	A_g	XX, YY, ZZ	КР, cm ⁻¹	$\nu_5^{T'}$	72	108.2*
	ν_5^L	135	90.8*	$E_u LO$	B_{1g}	XY		$\nu_5^{L'}$	144	109.9*
	ν_6^T	254	254.7	$A_{2u} TO$	B_{2g}	ZX		$\nu_6^{T'}$	265	255.7
	ν_6^L	299	—	$A_{2u} LO$	—	—		—	—	—
Акустика, 10 ³ m/s	$\nu_{[110]}^{[1\bar{1}0]}$	0.347	—	$E_u TA_1$	A_g	XX, YY, ZZ		ν_{sm}	13.6	5.9
	$\nu_{[110]}^{[001]}$	1.084	—	$A_{2u} TA_2$	B_{2g}	ZX		обертон $2\nu_{sm}$	39	39.4
	$\nu_{[110]}^{[110]}$	2.054	—	$E_u LA$	B_{1g}	XY				

* Частоты механических колебаний — промежуточные между TO- и LO-фононами.

В дальнейших расчетах мы попытались использовать модель валентно-силового поля (VFF). Модель VFF сравнительно проста, хорошо разработана, накоплен большой опыт ее применения 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.

Наилучшие результаты в нашей работе были получены с использованием модели VFF. В рамках этой модели впервые удалось получить хорошее согласие результатов теоретических расчетов с известными экспериментальными значениями частот фононов как в центре (Γ -точка), так и на границе зоны Бриллюэна (X -точка). Были вычислены и построены дисперсионные кривые в двух высокосимметричных направлениях, получены параметры потенциала и распределение плотности однофононных состояний.

Расчеты дисперсионных зависимостей и плотности состояний фононного спектра для кристаллов Hg₂Cl₂, как указывалось выше, выполнялись с помощью программы LADY. Для расчетов частот колебаний в этой программе обычно необходимо в рамках определенной модели задать потенциальную функцию, описывающую зависимость внутренней потенциальной энергии кристалла от координаты. Нами решалась обратная задача: по известным из эксперимента частотам в центре и на границе зоны Бриллюэна в направлении $[110]$ (X -точка) находилась ПФ. Из теоретико-группового рассмотрения правил отбора в колебательных спектрах Hg₂Cl₂ (для случая одной линейной молекулы в примитивной ячейке) следует, что в спектрах комбинационного рассеяния активны четыре колебания: два дважды вырожденные

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 Hal—Hg (ν_4). В ИК-спектрах разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6) [8,9], 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 и четных колебаний (активных в СКР) в ИК-спектрах, проявление которых было индуцировано фазовым переходом и $X \rightarrow \Gamma$ -перебросом в зоне Бриллюэна (см. таблицу, где в средних столбцах приведены: симметрия колебаний, ее трансформация при фазовом переходе и компоненты тензора поляризуемости и дипольного момента, активные в СКР и ИК-спектрах). Частоты возгорающих в СКР нечетных фононов при $T = 90$ К (с границы зоны Бриллюэна) $\nu_{sm}'(TA_1)$, $\nu_A'(TA_2)$, $\nu_5^{T'}$, $\nu_5^{L'}$, $\nu_6^{T'}$ приведены в таблице [4]. Частоты четных фононов ν_1' , ν_2' , ν_3' , ν_4' , возгорающих в ИК-спектрах, также приведены в этой таблице [10].

В рамках модели VFF нами подбирались значения силовых констант с учетом результатов, полученных в работе [11]. В этой модели удалось получить вполне удовлетворительные результаты для значений частот фононов как в центре, так и на границе зоны Бриллюэна

(см. таблицу), а также построить дисперсионные кривые для двух высокосимметричных направлений $\Gamma \rightarrow X$ и $\Gamma \rightarrow Z$ в зоне Бриллюэна этих кристаллов (рис. 1, 2). Следует отметить, что поведение частот фононов и

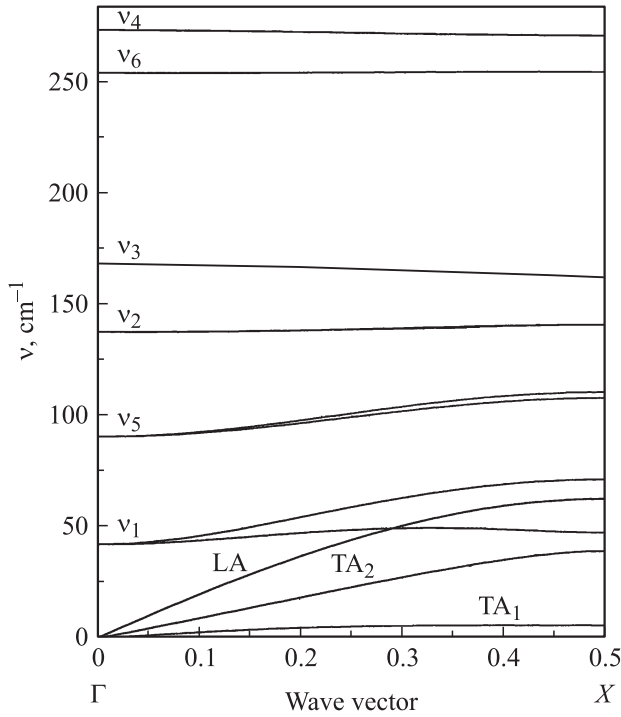


Рис. 1. Дисперсия фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 для высокосимметричного направления $\Gamma-X$ в зоне Бриллюэна.

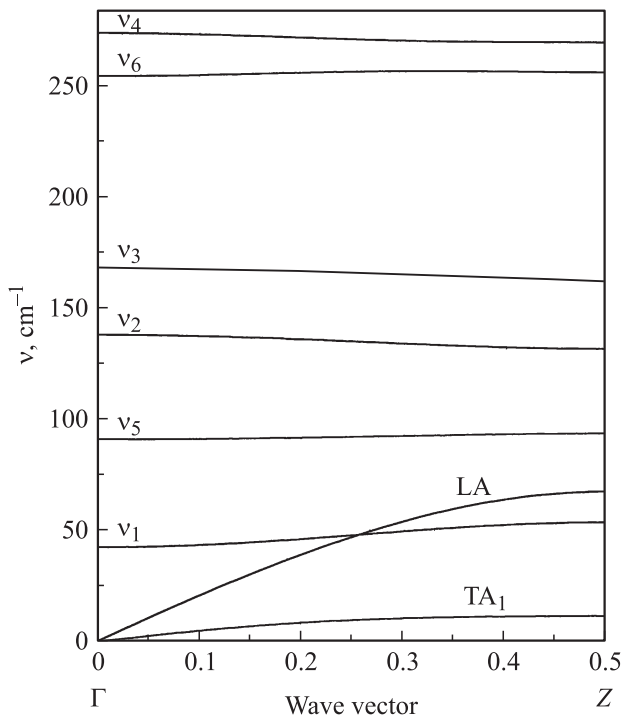


Рис. 2. Дисперсия фононов для направления $\Gamma-Z$ в зоне Бриллюэна в кристаллах Hg_2Cl_2 .

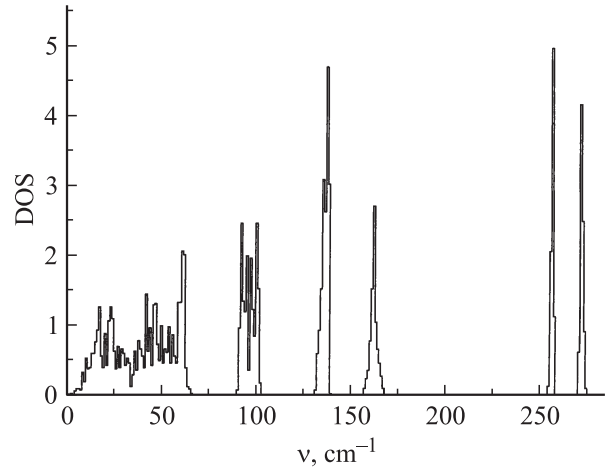


Рис. 3. Плотность однофононных состояний в кристаллах Hg_2Cl_2 .

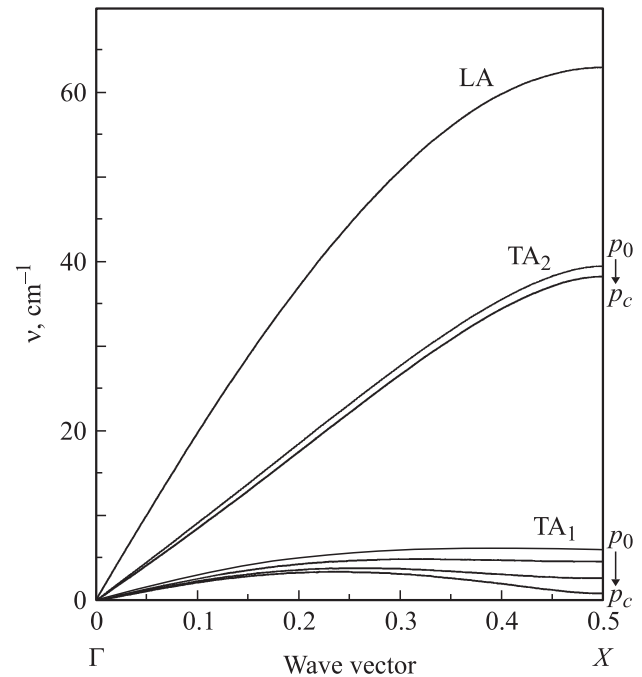


Рис. 4. Барическое поведение дисперсионных кривых акустических фононов в кристаллах Hg_2Cl_2 (p_0 — атмосферное давление, $p_c \approx$ критическое давление).

соответствующих дисперсионных кривых соответствует ожидаемым эффектам: вырожденные колебания симметрии $E_{g,u}$ демонстрируют снятие вырождения при понижении симметрии и соответствующие расщепления, все дисперсионные ветви оптических колебаний имеют малую дисперсию, что и должно иметь место в случае молекулярных или квазимолекулярных кристаллов, к которым и относятся изучаемые нами кристаллы; самый медленный акустический фон (TA₁) является самым низкочастотным и на границе зоны Бриллюэна (X-точка) и, как показано далее, проявляет мягкомодо-

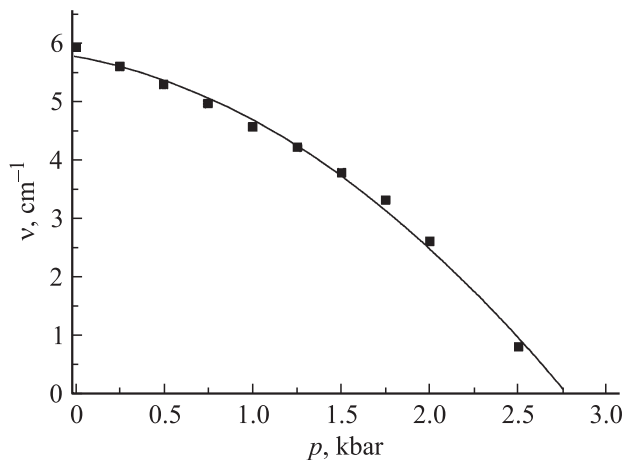


Рис. 5. Зависимость частоты мягкой моды (TA_1) в X -точке границы зоны Бриллюэна от давления в кристаллах Hg_2Cl_2 . Точки — результат расчета в рамках VFF-модели, сплошная кривая — $\nu_{sm} \sim (p_c - p)^{1/2}$.

вое поведение. На рис. 3 приведено полученное в расчетах частотное распределение плотности однофононных состояний, коррелирующее с экспериментом (см. также таблицу).

В дальнейшем в работе был выполнен теоретический анализ влияния гидростатического давления на динамику кристаллов Hg_2Cl_2 , в том числе на частоты акустических и оптических фононов и их дисперсию в этих кристаллах (рис. 4). При возрастании давления было обнаружено сильное смягчение наиболее медленной акустической TA_1 -ветви (мягкой моды) в X -точке границы зоны Бриллюэна, получена барическая зависимость частоты (рис. 5), 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 хорошо совпадает с экспериментальными значениями, полученными ранее [12].

Экспериментально такое смягчение моды из X -точки границы зоны Бриллюэна наблюдалось при изучении барического поведения обертона этой мягкой моды, проявление которого в спектрах комбинационного рассеяния света разрешено правилами отбора. Эти эксперименты, однако, были выполнены лишь для случая виртуальных сегнетоэластиков Hg_2I_2 [13].

Следует заметить, что в модели VFF не учитывается дальнедействующее взаимодействие, что приводит к отсутствию расщепления ветвей нечетных оптических ИК-колебаний на продольные и поперечные фононы. Для устранения этого недостатка была сделана попытка использовать смешанную модель — VFF с привлечением RIM. Этот подход позволил получить расщепления дисперсионных кривых „механических“ колебаний на продольные и поперечные ветви, соответствующие известным экспериментальным значениям,

однако кристаллическая система стала более жесткой по отношению к внешним давлениям, что противоречит экспериментальным данным.

Список литературы

- [1] H. Mark, J. Steinbach. Z. Kristallogr. **64**, 78 (1926).
- [2] Proc. 2nd Int. Symp. on Univalent mercury halides. Trutnov, ČFSR (1989).
- [3] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, Ч. Барта. Изв. АН СССР. Сер. физ. **43**, 1641 (1979).
- [4] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Б.З. Малкин, Ю.Ф. Марков. ЖЭТФ **70**, 1429 (1975).
- [5] M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. LADY: software for lattice dynamics simulations. JINR communications. E14-2001-159, Dubna (2001).
- [6] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков. ФТТ **15**, 2835 (1973).
- [7] Ч. Барта, А.А. Каплянский, В.В. Кулаков, Ю.Ф. Марков. Опт. и спектр. **37**, 95 (1974).
- [8] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. ФТТ **20**, 3724 (1978).
- [9] Ч. Барта, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков, Д.В. Нахабцев. Опт. и спектр. **55**, 580 (1983).
- [10] А.А. Каплянский, М.Ф. Лимонов, Ю.Ф. Марков. Письма в ЖЭТФ **37**, 212 (1983).
- [11] Б.С. Задохин, Е.В. Солодовник. ФТТ **46**, 2040 (2004).
- [12] А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий, Н.Н. Степанов. ФТТ **27**, 223 (1985).
- [13] Ч. Барта, А.А. Каплянский, Ю.Ф. Марков, В.Ю. Мировицкий. ФТТ **27**, 2500 (1985).