

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ ПЕРВОГО И ВТОРОГО ПОРЯДКОВ НА АКУСТИЧЕСКОЙ МЯГКОЙ МОДЕ С ГРАНИЦЫ ЗОНЫ БРИЛЛЮЭНА В КРИСТАЛЛАХ $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$

Ч. Барта, Г. Ф. Добржанский, М. Ф. Лимонов.

Ю. Ф. Марков, А. С. Сигов

Впервые обнаружено комбинационное рассеяние света первого порядка на акустической мягкой моде с границы зоны Бриллюэна. Проявление мягкой моды, запрещенной в оптических спектрах первого порядка правилами отбора, индуцировано дальнедействующими статическими искажениями, создаваемыми дефектами замещения и неоднородностями состава смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$.

Чистые (Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2) и смешанные $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ галогениды одновалентной ртути испытывают структурный фазовый переход типа смещения $D_{4h}^7 \rightarrow D_{2h}^7$ в ферроэластическое состояние с удвоением элементарной ячейки [1, 2]. Фазовый переход индуцируется поперечной акустической (ТА) мягкой модой на границе зоны Бриллюэна (ЗБ) в x -точке. Ее наблюдение в парафазе ($T > T_c$) в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) первого порядка запрещено правилами отбора по импульсу. Обычно мягкие моды с волновым вектором $q \neq 0$ изучаются методом неупругого рассеяния нейтронов. Ранее [3] в СКР парафазы Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 было обнаружено проявление мягкомодового колебания. На основании данных по прямому измерению частоты ТА (x)-колебания в этих кристаллах методом рассеяния нейтронов [4] и теоретических расчетов [5] был сделан вывод о том, что наблюдавшаяся в [3] линия соответствует разрешенному правилами отбора в СКР парафазы обертому мягкой моды [6, 7]. До настоящего времени мягкая мода с границы ЗБ в оптических спектрах первого порядка не наблюдалась.

В данной работе исследовались низкочастотные СКР смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ в парафазе ($T > T_c$) и феррофазе ($T < T_c$). СКР измерялись в поляризованном свете на ориентированных монокристаллах с помощью тройного раман-спектрометра "Spex-Ramalog-5" с аргонным лазером ($\lambda = 4880\text{Å}$, $P = 500\text{ мВт}$).

На рис. 1 приведены СКР кристаллов одной из промежуточных концентраций, а именно $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_2$ при $T > T_c$. В СКР всего ряда смешанных кристаллов наиболее интенсивным в низкочастотной области является обертона мягкой моды $2\nu_{sm}$ (x -точка ЗБ), обнаруженный ранее в чистых Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Его частота при $T = 293\text{К}$ в зависимости от состава $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ изменяется от $11,2\text{ см}^{-1}$ (Hg_2Br_2) до $12,1\text{ см}^{-1}$ (Hg_2Cl_2). При понижении температуры ($T \rightarrow T_c^+$) в СКР кристаллов всех промежуточных концентраций наблюдается смягчение обертона ($2\nu_{sm} \rightarrow 0$). На высокочастотном крыле обертона виден слабый максимум ν' (рис. 1), частота которого практически не зависит от температуры. По аналогии с чистыми кристаллами линия ν' может быть интерпретирована как обертона ТА-ветви в Δ -точке ЗБ [3, 7].

Наибольший интерес представляет проявление в СКР парафазы ($T > T_c$) смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ первого порядка мягкой ТА-ветви ν_{sm} (рис. 1). Ее интенсивность максимальна в СКР кристаллов средних концентраций (причем даже в этом случае она почти на порядок

слабее интенсивности обертона $2\nu_{sm}$) и уменьшается к крайним концентрациям. В чистых кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 линия ν_{sm}^c не наблюдается вообще (рис. 3). Основной тон ν_{sm} , также как и обертон, поляризован в компонентах XX, YY, XY. Несмотря на малую интенсивность основного тона ν_{sm} и его близость к возбуждающей линии, удалось надежно проследить смягчение ν_{sm} на значительную величину при $T \rightarrow T_c^+$, например для $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_2$ от $6,8 \text{ см}^{-1}$ до $4,5 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1, 2). Следует отметить, что отношение частоты обертона $2\nu_{sm}$ к частоте линии первого порядка ν_{sm} для всех концентраций при изменении температуры сохраняется постоянным и близко в двум.

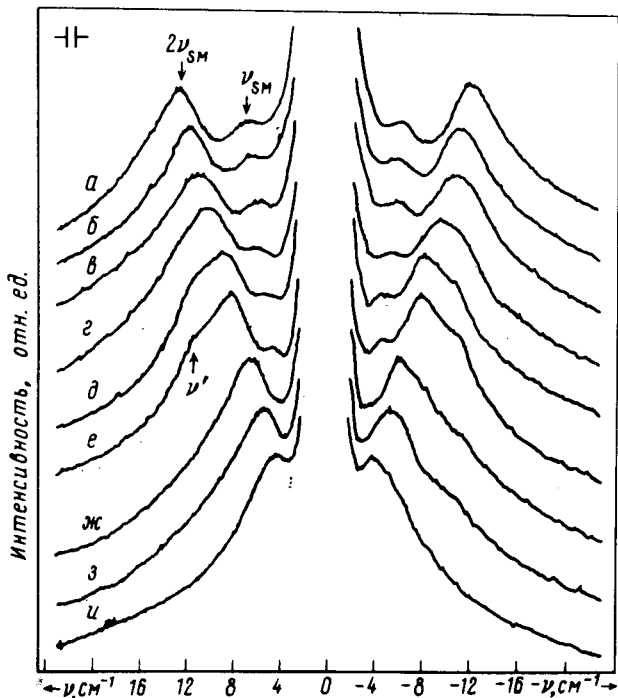


Рис. 1. СКР кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0,5}\text{Br}_{0,5})_2$ в стоксовой и антистоксовой областях при температурах: а – 293К, б – 271К, в – 254К, г – 230К, д – 214К, е – 204К, ж – 174К, з – 166К, и – 153К

В феррофазе ($T < T_c$) низкочастотные области СКР чистых и смешанных галогенидов ртути качественно не различаются: в обоих случаях наблюдается одна интенсивная линия мягкой моды (рис. 2), уже разрешенная в СКР первого порядка после переброса при фазовом переходе х-точки ЗБ парафазы в центр ЗБ феррофазы (Γ - точка, $q = 0$).

Рассмотрим причины появления в СКР кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ первого порядка акустической мягкой моды с границы ЗБ. Для случаев малых концентраций атомов Cl или Br ($x \ll 1$ или $1 - x \ll 1$, соответственно) структуру СКР парафазы смешанных кристаллов можно теоретически исследовать в приближении невзаимодействующих дефектов [5], считая соответствующие атомы дефектами идеальной решетки. Расчет по методу работы [5] дает не только первый обертон мягкой моды, обусловленный рассеянием второго порядка на тепловых флуктуациях параметра перехода, но и основную компоненту ν_{sm} . Естественно, используемое приближение позволяет получить лишь линейную зависимость $I(\nu_{sm})$ от концентрации x (прямые линии на рис. 3). Точечные дефекты рассматриваемого типа, отличаясь от атомов матрицы эффективными радиусами, порождают в кристалле дальнедействующие статические искажения, отвечающие параметру перехода. Наряду с упругим рассеянием света на таких статических искажениях, имеет место и неупругое комбинационное рассеяние первого порядка, обусловленное дефектами. Размеры области статических искажений вблизи изолированного дефекта, возрастают при $T \rightarrow T_c$, что приводит к увеличению вклада статических искажений и обуславливает температур-

ную зависимость интенсивности линии ν_{sm} : $I(\nu_{sm}) \sim (T - T_c)^{-3/2}$. В соответствии с теорией [5], возрастание интенсивности рассеяния при приближении к T_c , а также для больших концентраций дефектов должно ослабевать.

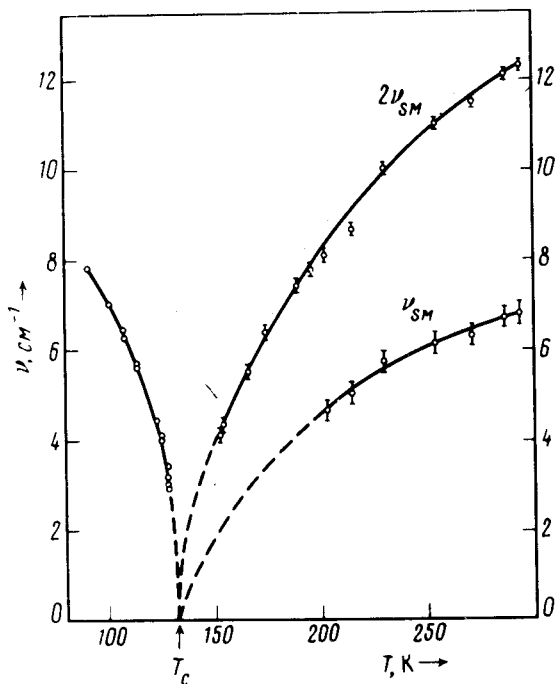


Рис. 2. Температурная зависимость частоты мягких фононов в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Cl}_{0.5}\text{Br}_{0.5})_2$

При увеличении концентрации дефектов можно приближенно учесть их взаимодействие, если использовать обобщение метода среднего поля, считая, что области искажений решетки вблизи отдельных дефектов (описываемых решением типа Орнштейна – Цернике [5, 8]) перекрываются. Подобный подход неприменим лишь в непосредственной окрестности T_c , где существенны нелинейные добавки к решениям линеаризованных уравнений для распределения параметра перехода и погрешности метода среднего поля. Локальный беспорядок в расположении

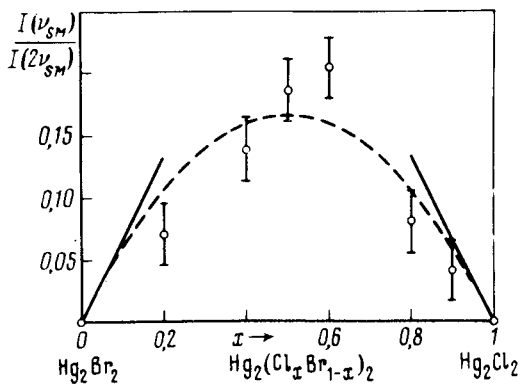


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей мягкой моды и ее обертона в $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x\text{Br}_{1-x})_2$ от концентрации при $T = 293\text{K}$. Штриховая и прямые линии – результат теоретического расчета

атомов Cl и Br в решетке, нарушает трансляционную симметрию, накладывающую ограничения на правила отбора для волнового вектора. Таким образом линия ν_{sm} оказывается разрешенной в СКР парафазы вследствие влияния флуктуационных неоднородностей состава смешанного кристалла. При этом резко усложняется зависимость интенсивности рассеяния от межатомных силовых постоянных. Результаты численных расчетов, „привязанных” к экспериментальным

данным с целью исключения параметров теории, изображены на рис. 3 штриховой кривой. Видно, что имеет место вполне удовлетворительное согласие результатов эксперимента и выводов простой теории, однако, в силу большого количества упрощающих предположений, такое согласие носит лишь качественный характер.

На основании сказанного можно сделать вывод о том, что на примере смешанных кристаллов $Hg_2(Cl, Br)_2$ впервые для фазовых переходов наблюдается комбинационное рассеяние первого порядка на акустической мягкой моде с границы ЗБ, проявление которой в оптических спектрах первого порядка для идеального кристалла запрещено правилами отбора.

Авторы благодарны А.А.Каплянскому и А.П.Леванюку за обсуждение результатов работы, а И.И.Новаку за предоставление экспериментальной установки.

Литература

1. Барта Ч., Каплянский А.А., Кулаков В.В., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф. ЖЭТФ, 1976, 70, 1429.
2. Барта Ч., Добрянский Г.Ф., Лимонов М.Ф., Малкин Б.З., Марков Ю.Ф., Мительман А.А. ФТТ, 1981, 23, 3153.
3. Барта Ч., Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. Письма в ЖЭТФ, 1977, 26, 480.
4. Venoit I.P., Cao Xuan An, Luspin Y., Chapelle I.P., Lefebvre I. J. Phys., cS, 1978, 11, L721.
5. Грабинский Н.В., Сигов А.С. ФТТ, 1980, 22, 1308.
6. Гинзбург В.Л., Леванюк А.П., Собянин А.А. УФН, 1980, 130, 615.
7. Задохин Б.С., Каплянский А.А., Марков Ю.Ф. ФТТ, 1980, 22, 2659.
8. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. ЖЭТФ, 1979, 76, 345.

Физико-технический институт

им. А.Ф.Иоффе

Академии наук СССР

Поступила в редакцию

27 ноября 1981 г.