

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ПАРАМЕТРА ПОРЯДКА В МОДЕЛЬНЫХ СЕГНЕТОЭЛАСТИКАХ Hg_2Cl_2

Ю. Ф. Марков*, Е. М. Рогинский, А. С. Юрков

Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия

Поступила в редакцию 14 апреля 2011 г.

Получена информация о температурном поведении параметра порядка фазового перехода путем теоретического и экспериментального изучения появляющихся в спектрах комбинационного рассеяния нечетных (акустических и ИК-активных) фононов из X -точек границы зоны Бриллюэна парафазы кристаллов Hg_2Cl_2 , индуцированных фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -перебросом в зоне Бриллюэна. Определены соответствующие критические индексы, значения которых согласуются с рентгеноструктурными измерениями и в рамках феноменологической теории фазовых переходов Ландау указывают на близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке.

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) изоморфны при комнатной температуре и образуют объемно-центрированную тетрагональную решетку D_{4h}^{17} с двумя молекулами в элементарной ячейке [1]. Они имеют специфическую кристаллическую структуру, состоящую из параллельных цепочек линейных молекул Hal-Hg-Hg-Hal , слабо связанных друг с другом. Цепочечное строение этих кристаллов приводит к очень сильной анизотропии их физических свойств. Например, кристаллы Hg_2Cl_2 имеют рекордно низкую среди твердых тел скорость поперечного (ТА) звука $V_{110}^{110} = 347$ м/с, рекордно высокие двулучепреломление $\Delta n = +0.66$ и акусто-оптическое взаимодействие ($M_2 = 640 \cdot 10^{-18}$ ед. СГС для ТА-волны) [2]. Эти кристаллы используются в технике как основные элементы акустических линий задержки, поляризаторов, акусто-оптических фильтров, дефлекторов, модуляторов и др.

При охлаждении при $T_c = 186$ К в кристаллах Hg_2Cl_2 происходит несобственный сегнетоэластический фазовый переход из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированный конденсацией наиболее медленной мягкой ТА-ветви

в X -точках границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы. Переход сопровождается при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -перебросом в ЗБ [3, 4]. Галогениды одновалентной ртути, обладающие очень простой кристаллической структурой и ярко выраженными эффектами фазовых переходов, являются модельными объектами при изучении общих проблем структурных фазовых переходов.

В настоящей работе выполнен теоретический анализ температурного поведения появляющихся в спектрах комбинационного рассеяния (СКР) линий (фононов), в том числе мягких мод, индуцированных фазовым переходом. Изучена связь интегральной интенсивности появляющихся в спектре линий с параметром порядка фазового перехода.

С использованием этого теоретического рассмотрения выполнены прецизионные оптические исследования температурного поведения нечетных акустических и ИК-активных фононов, появление которых в СКР индуцировано фазовым переходом, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -схлопыванием в зоне Бриллюэна. Из температурного поведения интенсивностей возникающих линий и теоретического анализа получена информация о поведении параметра порядка фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 , определены значения соответствующих критических индексов. Проявление фононов

*E-mail: yu.markov@mail.ioffe.ru

в спектрах первого порядка из этих точек границы зоны Бриллюэна (X -точки) в высокотемпературной тетрагональной (D_{4h}^{17}) парафазе кристаллов Hg_2Cl_2 запрещено правилами отбора, и они могут появляться лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -перехода в ЗБ, в результате чего нечетные фононы, акустические и ИК-активные на границе ЗБ (из X -точки) при этом фазовом переходе становятся активными в СКР первого порядка [3, 4].

Изучение зависимости интегральной интенсивности от температуры ($T \leq T_c$) этих уже активных в оптике первого порядка (в СКР) нечетных фононов позволяет получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения соответствующих критических индексов. Следует напомнить, что в кристаллах Hg_2NaI_2 параметр порядка соответствует противоположному сдвигу вдоль направлений $\{110\}$ центров тяжести ближайших молекул Hg_2NaI_2 , находящихся в соседних плоскостях (110) [3, 4].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Оптические измерения выполнялись на тройном раман-спектрометре DILOR-Z24 с использованием аргонового лазера варьируемой мощности от 100 до 300 мВт. Все низкотемпературные измерения выполнялись в гелиевом криостате замкнутого цикла «Cryogenics» с хорошей стабилизацией температуры (порядка 0.1 К). Используемые образцы — это высококачественные монокристаллы хлорида ртути размером примерно $5 \times 5 \times 5$ мм³. Кристаллы раскалывались по плоскостям спайности $\{110\}$ и разрезались по плоскостям $\{001\}$, а затем образцы для оптических измерений шлифовались и полировались.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Теоретические основы эффекта возникновения новых линий комбинационного рассеяния света при фазовом переходе

Хорошо известно, что комбинационное рассеяние света можно рассматривать как рассеяние на флуктуациях диэлектрической проницаемости ϵ . Эти флуктуации возникают ввиду того, что ϵ зависит от обобщенных координат кристалла, и флуктуации этих координат (степеней свободы) приводят

к флуктуациям ϵ . В принципе, здесь должна идти речь как о фононных, так и об электронных степенях свободы кристалла. Однако, имея в виду лишь рассеяние с относительно небольшим изменением частоты света, мы рассматриваем только фононные степени свободы.

Наиболее ярким эффектом структурного фазового перехода при комбинационном рассеянии света является эффект возникновения новых спектральных линий при переходе в низкосимметричную фазу. Этому эффекту соответствуют билинейные слагаемые $\delta\epsilon \sim \Phi_\alpha \Phi_\beta$ в зависимости ϵ от фононных координат высокосимметричной фазы кристалла, которые мы обозначили как Φ_α .

В низкосимметричной фазе кристалла в одной из фононных мод, которую мы обозначим как Φ_η , возникает конденсат η_0 , и эта мода может быть представлена как $\Phi_\eta = \eta_0 + \tilde{\eta}$. Отметим, что η_0 есть не что иное, как параметр порядка фазового перехода, а $\tilde{\eta}$ — его флуктуации.

Возникновение конденсата в моде Φ_η приводит к тому, что билинейные слагаемые вида $\Phi_\alpha \Phi_\beta$ при подстановке $\Phi_\eta = \eta_0 + \tilde{\eta}$ порождают линейные слагаемые, пропорциональные $\eta_0 \Phi_\alpha$, где под Φ_α теперь нужно понимать и $\tilde{\eta}$ в том числе.

Таким образом, моды, дававшие в высокосимметричной фазе только билинейный вклад в флуктуации диэлектрической проницаемости, и, соответственно, участвовавшие только в комбинационном рассеянии второго порядка, в низкосимметричной фазе могут давать линейный вклад порядка $\eta_0 \Phi_\alpha$ и, тем самым, участвовать в комбинационном рассеянии первого порядка. Естественно, такое может быть, только если произведение неприводимых представлений, по которым преобразуются нормальные моды Φ_α и Φ_η высокосимметричной фазы, содержит в себе хотя бы одно из неприводимых представлений, по которым преобразуются симметризованные компоненты диэлектрической проницаемости. Кроме того, поскольку длина волны света много больше параметра решетки, они должны соответствовать центру зоны Бриллюэна.

В кристаллах Hg_2NaI_2 параметр порядка (а значит, и мягкая мода Φ_η) преобразуются по представлению пространственной группы с волновыми векторами звезды, находящимися в X -точках зоны Бриллюэна, и по представлению B_{3u} группы волнового вектора D_{2h} . Для того чтобы при перемножении этого представления на представление моды, возникающей в низкосимметричной фазе, могло получиться представление, удовлетворяющее указанному выше условию, эта мода должна иметь тот же волновой

вектор и преобразовываться по одному из представлений B_{1u}, B_{2u}, B_{3u} группы волнового вектора. В рассматриваемых кристаллах к таким модам относятся сама мягкая мода и еще пять жестких мод.

В модели гармонического осциллятора с затуханием спектральная плотность интенсивности спектров комбинационного рассеяния первого порядка для каждой из этих мод может быть описана формулой, справедливой одновременно и для стоксовой, и для антистоксовой компонент [5]:

$$I_{\alpha}(\nu) = \frac{[1 + n(\nu)]A_{\alpha}\Gamma_{\alpha}\nu}{(\nu_{\alpha} - \nu)^2(\nu_{\alpha} + \nu)^2 + \Gamma_{\alpha}^2\nu^2}, \quad (1)$$

где $\Gamma_{\alpha}, \nu_{\alpha}$ — затухание и частота соответствующей моды, $n(\nu)$ — фактор Бозе–Эйнштейна, $\nu = \nu_i - \nu_f$, ν_i и ν_f — частоты соответственно падающего и рассеянного света.

Величина A_{α} есть произведение многих факторов, из которых от температуры зависит только квадрат коэффициента пропорциональности между флуктуациями фононной моды и флуктуациями диэлектрической проницаемости. Выше мы обсудили, что для новых возникающих мод этот коэффициент пропорционален параметру порядка η_0 и, следовательно, $A_{\alpha} \propto \eta_0^2$. Поэтому, если измерять интенсивность отдельной линии в произвольных единицах, то A_{α} — это фактически η_0^2 .

Поскольку $A_{\alpha} \propto \eta_0^2$, изучая температурное поведение появляющихся новых линий комбинационного рассеяния, можно с помощью формулы (1) определить температурную зависимость параметра порядка. В частности, это можно сделать по линии рассеяния, соответствующей мягкой моде. При этом, однако, в связи с сильным влиянием фоновой засветки за счет рэлеевского рассеяния света, вблизи перехода трудно экспериментально определить с достаточной точностью необходимый параметр затухания Γ_{η} .

В то же время, при температуре, близкой к температуре фазового перехода, для мягкой моды можно воспользоваться высокотемпературным приближением $1 + n(\nu) \approx (kT)/(h\nu) \gg 1$. При этом с точностью до не интересующего нас постоянного множителя мы получаем

$$I_{\eta}(\nu) = \frac{\eta_0^2 T \Gamma_{\eta}}{(\nu_{\eta} - \nu)^2(\nu_{\eta} + \nu)^2 + \Gamma_{\eta}^2 \nu^2}. \quad (2)$$

Если далее перейти к интегральной интенсивности I_{int} , то, как легко убедиться прямым вычислением, получается

$$I_{int} = \int_{-\infty}^{\infty} I_{\eta}(\nu) d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\eta_0^2 T \Gamma_{\eta}}{(\nu_{\eta}^2 - \nu^2)^2 + \Gamma_{\eta}^2 \nu^2} d\nu = \frac{\pi \eta_0^2 T}{\nu_{\eta}^2}. \quad (3)$$

Таким образом, параметр затухания Γ_{η} из формулы выпал, и мы получаем простую зависимость для параметра порядка:

$$\eta_0 \propto \nu_{\eta} \sqrt{\frac{I_{int}}{T}}. \quad (4)$$

Однако следует помнить, что эта формула справедлива лишь в высокотемпературном интервале, где $h|\nu| \ll kT$. Для мягкой моды это условие выполняется примерно до $T = 100$ К. Для более низких температур формула (4) уже не справедлива и надо пользоваться формулой (1).

Остановимся теперь на поведении других новых линий, возникающих в спектрах комбинационного рассеяния сегнетоэластической фазы рассматриваемых кристаллов. В принципе для анализа экспериментальных данных и в этом случае можно применить ту же самую программу, что и для мягкой моды, не используя, конечно, высокотемпературное приближение. В то же время в этом случае формулы можно существенно упростить. Для этого перепишем (1) в эквивалентной форме:

$$I_{\alpha}(\nu) = \frac{A_{\alpha}\Gamma_{\alpha}}{4\nu'_{\alpha}} \times \left[\frac{1 + n(\nu)}{(\nu - \nu'_{\alpha})^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} + \frac{n(-\nu)}{(\nu + \nu'_{\alpha})^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \right], \quad (5)$$

где $\nu'_{\alpha} = \sqrt{\nu_{\alpha}^2 - \Gamma_{\alpha}^2/4}$. В эквивалентности формул (1) и (5) можно убедиться с помощью разложения дробно-рациональной функции по полюсам или элементарной алгебраической выкладкой. При этом надо дополнительно учесть, что $1 + n(\nu) = -n(-\nu)$.

В квадратных скобках в формуле (5) первое слагаемое описывает стоксову линию комбинационного рассеяния, а второе — антистоксову. Если эти линии достаточно узкие, то можно, во-первых, пренебречь отличием ν'_{α} от ν_{α} , а во-вторых, приближенно заменить $\pm\nu$ на ν_{α} в факторах Бозе–Эйнштейна. После такой замены в соответствующих спектральных областях можно записать

$$I_{\alpha}^{(s)}(\nu) \approx \frac{1}{4\nu_{\alpha}} \frac{[1 + n(\nu_{\alpha})]A_{\alpha}\Gamma_{\alpha}}{(\nu_{\alpha} - |\nu|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \quad (6)$$

для стоксовой линии и

$$I_{\alpha}^{(a)}(\nu) \approx \frac{1}{4\nu_{\alpha}} \frac{n(\nu_{\alpha})A_{\alpha}\Gamma_{\alpha}}{(\nu_{\alpha} - |\nu|)^2 + \Gamma_{\alpha}^2/4} \quad (7)$$

для антистоксовой.

Таким образом, форма линий оказывается лоренцевой. Для жестких мод множитель $1/4\nu_\alpha$ — это практически константа, и, если измерять интенсивность в произвольных единицах, для отдельной линии можно считать, что A_α — это не что иное, как η_0^2 . Поэтому

$$I_\alpha^{(s)}(\nu) \propto \frac{[1 + n(\nu_\alpha)]\eta_0^2\Gamma_\alpha}{(\nu_\alpha - |\nu|)^2 + \Gamma_\alpha^2/4}, \quad (8)$$

$$I_\alpha^{(a)}(\nu) \propto \frac{n(\nu_\alpha)\eta_0^2\Gamma_\alpha}{(\nu_\alpha - |\nu|)^2 + \Gamma_\alpha^2/4}. \quad (9)$$

Как и прежде от параметра затухания Γ_α можно избавиться, перейдя к интегральным интенсивностям (теперь надо интегрировать только одну линию, стоксову или антистоксову). В итоге получаем простые соотношения:

$$I_\alpha^{(s)} \propto [1 + n(\nu_\alpha)]\eta_0^2, \quad (10)$$

$$I_\alpha^{(a)} \propto n(\nu_\alpha)\eta_0^2, \quad (11)$$

где, естественно, n — фактор Бозе–Эйнштейна.

Таким образом, интегральная интенсивность линий СКР новых появляющихся жестких мод, нормированная на соответствующий фактор n или $n + 1$, это не что иное, как η_0^2 в произвольных единицах. Подчеркнем еще раз, что такое простое правило получается лишь при пренебрежении температурной зависимостью частоты этих мод и в приближении очень узких линий спектра.

3.2. Экспериментальные спектроскопические исследования

Следует напомнить, что появление фононов на границе ЗБ (X -точка) в спектрах первого порядка, так же как и в дифрактограммах рефлексов, из X -точек границы ЗБ высокотемпературной тетрагональной парафазы (D_{4h}^{17}) запрещено правилами отбора, и они могут возникать лишь в низкотемпературной ромбической фазе (D_{2h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ -перехроса в ЗБ [3, 4]. В результате, с учетом нечетной симметрии мягкой моды B_{3u} на границе ЗБ (X -точка) при $T < T_c$ нечетные фононы из акустических и ИК-активных ветвей на границе ЗБ (из X -точки) становятся активными в спектрах комбинационного рассеяния первого порядка. Как

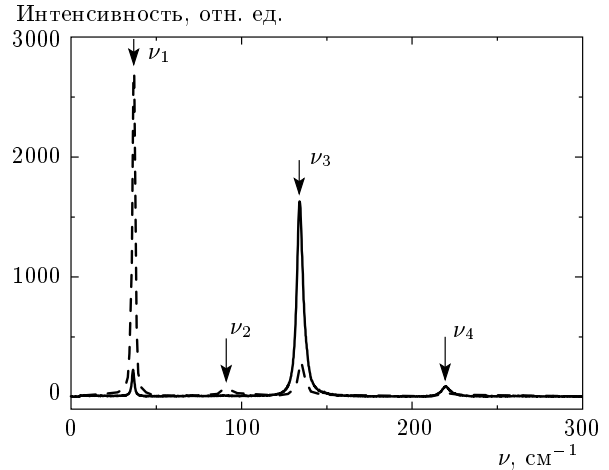


Рис. 1. Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов Hg_2Cl_2 при комнатной температуре в поляризации ZZ — сплошные линии и в поляризациях ZX, ZY — штриховые

в случае рентгеновского излучения, так и в оптических спектрах имеет место взаимодействие электромагнитного излучения с кристаллами. Казалось, что в оптике по аналогии с рентгеновскими исследованиями (см., например, [6]) изучение зависимости интенсивности от температуры ($T < T_c$) новых появляющихся в спектрах и активных теперь в оптике первого порядка (в СКР) нечетных фононов должно позволить получить температурную зависимость параметра порядка фазового перехода и значения соответствующих «критических» индексов, что, в общем, следует из теоретического рассмотрения этого вопроса (см. выше).

В эксперименте в широком интервале температур (7–300 К) было выполнено прецизионное изучение спектров комбинационного рассеяния монокристаллов Hg_2Cl_2 . Основное внимание было направлено на изучение возникающих в СКР нечетных фононов, акустических и ИК-активных. Естественно, изучалось температурное поведение наиболее интенсивных линий, в том числе, мягких мод (TA_1), второй акустики (TA_2) и ИК-активной ветви, преобразующейся в центре ЗБ по представлению E_u (TO), имеющих симметрию в X -точке ЗБ соответственно B_{3u}, B_{1u}, B_{3u} , (см. [3] и рис. 2).

Для полного понимания эксперимента и его результатов необходимо привести некоторые пояснения, а именно, напомнить, что в СКР парафазы Hg_2Cl_2 (рис. 1) наблюдаются две линии ν_1 и ν_2 в поляризации $XZ(YZ)$ (E_g -симметрия); ν_1 — либрация линейной молекулы как целого относительно

оси X или Y , и ν_2 — деформационное «зигзагообразное» колебание. В поляризации $ZZ, XX + YY$ (A_{1g} -симметрия) проявляются также две линии, ν_3 и ν_4 , являющиеся полностью симметричными валентными колебаниями, соответствующими, главным образом, смещениям Hg–Hg (ν_3) и Hg–Hg (ν_4), вдоль оси Z . Эксперимент полностью согласуется с результатами теоретико-группового рассмотрения в предположении одной линейной молекулы в примитивной ячейке тетрагональной решетки D_{4h}^{17} . В ИК-спектрах в парафазе разрешены и наблюдались нечетные относительно инверсии колебания симметрии E_u (ν_5) и A_{2u} (ν_6), отвечающие смещениям подрешетки галогенов относительно подрешетки атомов ртути соответственно в базисной плоскости и вдоль оси Z (эксперимент см., например, в работе [7]).

При охлаждении в сегнетоэластической фазе при $T < T_c$, т.е. ниже температуры фазового перехода, в СКР монокристаллов Hg_2Cl_2 появляются новые линии из X -точки границы ЗБ, такие как мягкая мода — первая, самая медленная, поперечная акустика (TA_1), вторая поперечная акустика (TA_2), ИК-активная ветвь (E_u в центре ЗБ) и другие более слабые по интенсивности линии в спектре. При этом фазовом переходе в СКР в определенных поляризациях должны возникнуть шесть линий, пять из которых надежно наблюдаются в эксперименте.

Схема трансформации фононных дисперсионных ветвей при фазовом переходе приведена на рис. 2, где сплошными линиями обозначены дисперсионные кривые фононов $\nu(q)$ по направлению $\Gamma \rightarrow X$ для парафазы кристаллов Hg_2Cl_2 . Штриховые линии — дисперсионные кривые $\nu(q)$ в низкотемпературной орторомбической фазе, индуцированные фазовым переходом (т.е. схлопыванием ЗБ в направлении $\Gamma \rightarrow X$). В СКР появляются фононы, имеющие нечетную симметрию (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}), так как фазовый переход индуцирован конденсацией мягкой моды в X -точке ЗБ, имеющей нечетную симметрию B_{3u} . Симметрия возникающих в СКР фононов определяется перемножением неприводимых представлений мягкой моды и рассматриваемых нами нечетных фононов, т.е. $B_{3u} \times B_{3u} = A_{1g}(XX, YY, ZZ)$, $B_{1u} \times B_{3u} = B_{2g}(XZ)$, $B_{2u} \times B_{3u} = B_{1g}(XY)$. Новые линии разрешены в определенных поляризациях, соответствующих полученным неприводимым представлениям в орторомбической решетке D_{4h}^{17} .

Наиболее интенсивной и информативной возникающей в СКР линией является мягкая мода. В парафазе изученных кристаллов отчетливо наблюдались эффекты фазовых переходов, в том числе заметное смягчение обертона мягкой моды из X -точки

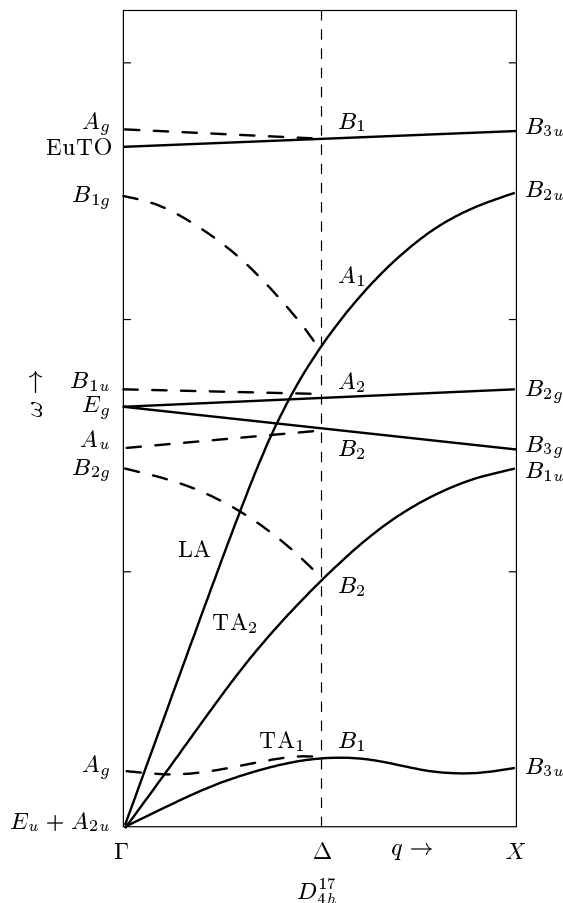


Рис. 2. Схема трансформации низкочастотных фононных дисперсионных ветвей в направлении Γ - Δ - X для тетрагональной (сплошные линии) и орторомбической решетки кристаллов Hg_2Cl_2 после $X \rightarrow \Gamma$ -схлопывания ЗБ (штриховые линии); вертикальная штриховая линия — граница новой ЗБ

границы ЗБ при $T \rightarrow T_c^+$ и ужестчение основного тона ($T \leq T_c$) мягкой моды при понижении температуры до 7 К. Типичные низкочастотные спектры мягких мод кристаллов Hg_2Cl_2 при различных температурах ниже $T_c = 186$ К приведены на рис. 3. После «схлопывания» ЗБ в направлении $\Gamma \rightarrow X$ в сегнетоэластической фазе Hg_2Cl_2 проявляется в спектрах комбинационного рассеяния первого порядка фундаментальный тон мягкой моды ν_{sm} . Нас интересовало температурное поведение интенсивности фундаментального тона мягкой моды при $T < T_c$ и для того, чтобы корректно выполнить эту задачу, было необходимо строго учесть рэлеевскую компоненту (I_R), фон (I_b), стоксовую и антистоксовую компоненту мягкой моды. Нами была выполнена обработка экспериментальных спектров при помощи формулы

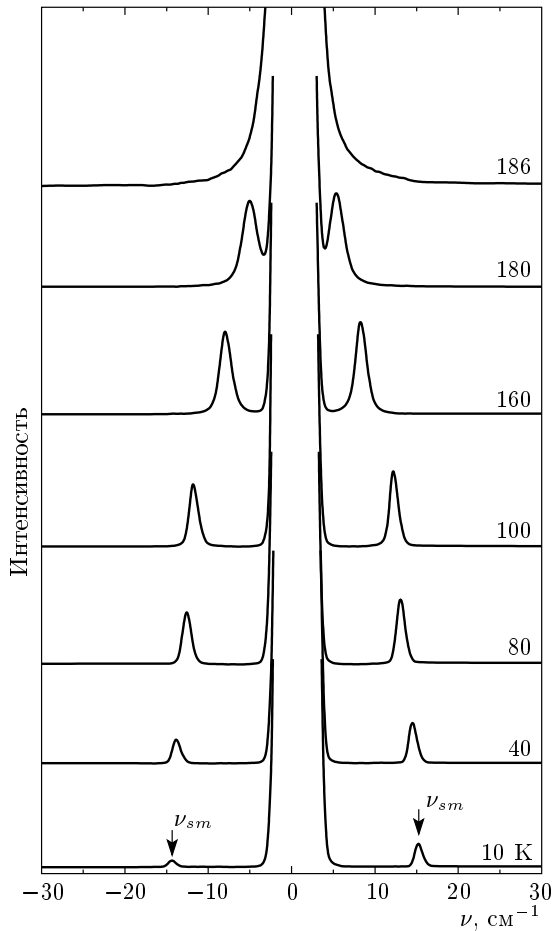


Рис. 3. Типичные спектры основного тона мягкой моды ν_{sm} (A_{1g}) (стокс, антистокс) при различных температурах ($T \leq T_c$) кристаллов Hg_2Cl_2

$$I(\nu) = I_{sm}(\nu) + I_R(\nu) + I_b(\nu), \quad (12)$$

где $I_{sm}(\nu)$ — интенсивность рассеяния света на мягкой моде, она согласно формуле (1) равна

$$I_{sm}(\nu) = \frac{[1 + n(\nu)]A_1\Gamma_{sm}\nu}{(\nu_{sm} - \nu)^2(\nu_{sm} + \nu)^2 + \Gamma_{sm}^2\nu^2}. \quad (13)$$

В широком интервале температур и были определены параметры A_1 , Γ_{sm} , ν_{sm} путем минимизации суммы квадратов отклонений экспериментальных спектров от формул (12) и (13). Для описания рэлеевской компоненты I_R использовалась аппроксимация гауссианом:

$$I_R = A / (\omega \sqrt{\pi/2}) e^{-2(\nu - \nu_0)^2 / \omega}. \quad (14)$$

Фон (I_b) подбирался таким образом, чтобы описываемые линии совпадали с экспериментальными спектрами на частотах примерно до 15 cm^{-1} . После

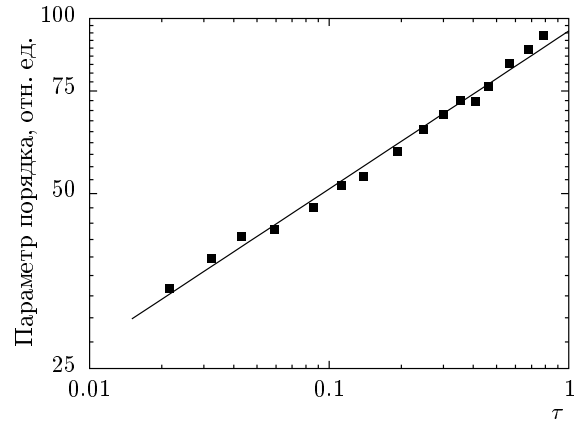


Рис. 4. Зависимость параметра порядка фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе, полученная путем обработки поведения мягкой моды ν_{sm} при $T \leq T_c$; точки — эксперимент, прямая — линейная аппроксимация

выполнения такой обработки удалось построить зависимость параметра порядка этого модельного сегнетоэластического фазового перехода от приведенной температуры $\tau = (T_c - T)/T_c$ в двойном логарифмическом масштабе (см. рис. 4). Была получена практически линейная зависимость, из наклона которой был определен «критический» индекс β , характеризующий температурную зависимость параметра порядка ($\eta \propto \tau^\beta$), значение которого оказалось равным 0.28 ± 0.02 .

Для проверки и подтверждения полученного результата нами были выполнены прецизионные температурные измерения других нечетных фононов, возникающих после фазового перехода в СКР. На рис. 5 приведена при различных температурах другая достаточно интенсивная, появляющаяся в спектре линия ν'_A (B_{2g}), генетически связанная со второй акустической ветвью (TA_2) из X-точки ЗБ (симметрии B_{1u}). На рисунке видно, что она появляется на низкочастотном крыле очень интенсивной линии ν_1 , соответствующей либрации линейной молекулы $Cl-Hg-Hg-Cl$. Частота этой линии, большая (по сравнению с частотой мягкой моды) и практически не зависит от температуры, что позволяет упростить процедуру обработки. В этом случае можно воспользоваться формулами (10), (11), когда интегральная интенсивность линий СКР возникающих жестких мод, нормированная на соответствующий фактор n или $n + 1$ (n — фактор Бозе-Эйнштейна), это η_0^2 в относительных единицах. После обработки измеренных спектров получена информация о тем-

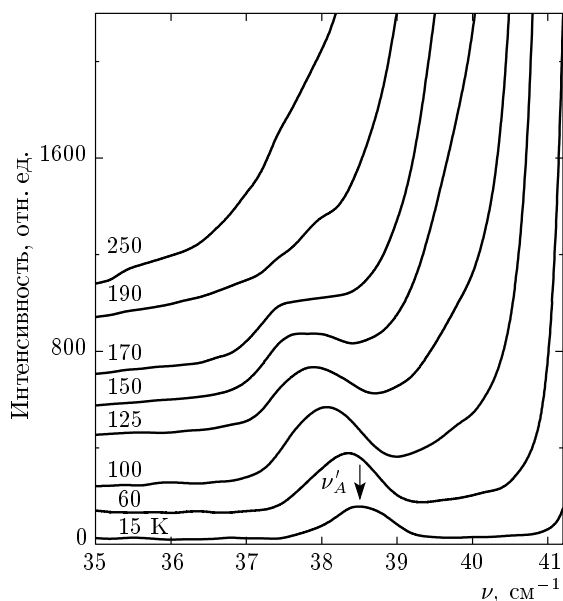


Рис. 5. Спектры возникающего фонона ν'_A (B_{2g}), генетически связанного с акустической ветвью (TA_2) в X -точке границы ЗБ (B_{1u}), при различных температурах кристаллов Hg_2Cl_2

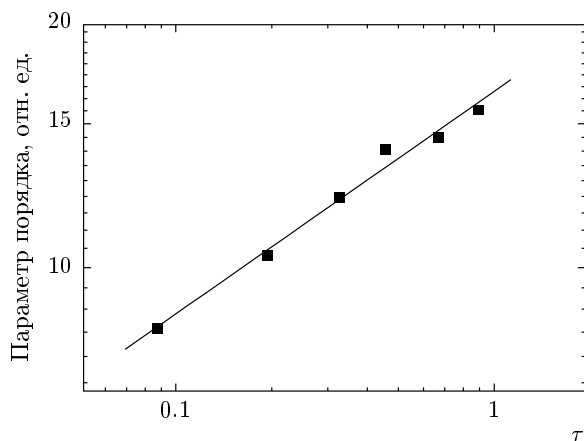


Рис. 6. Зависимость параметра порядка в Hg_2Cl_2 от приведенной температуры τ в двойном логарифмическом масштабе, полученная путем обработки линии ν'_A ; точки — эксперимент, прямая — линейная аппроксимация

пературном поведении интегральной интенсивности линии ν'_A , а затем уже в двойном логарифмическом масштабе построена зависимость параметра порядка от приведенной температуры τ (рис. 6) и получено значение критического индекса $\beta = 0.27 \pm 0.02$.

Аналогичные измерения и обработка были выполнены для появляющегося фонона ИК-активной ветви (E_u в центре ЗБ парафазы) из X -точки гра-

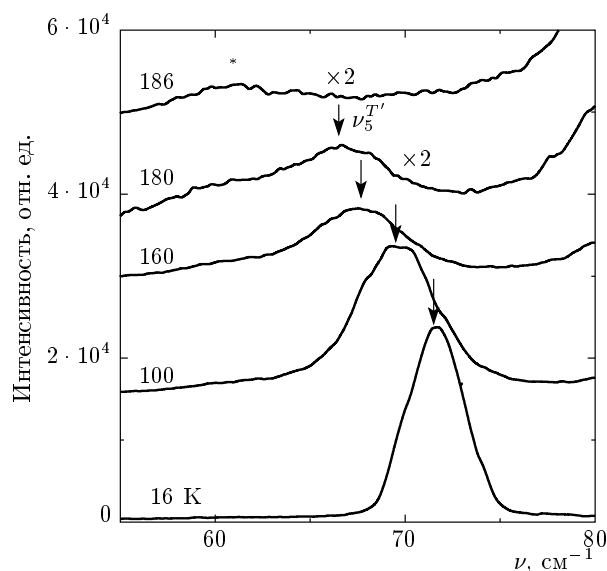


Рис. 7. Типичные спектры возникающего фонона $\nu_5^{T'}$ (A_g), генетически связанного с ИК-активной ветвью E_u (TO) в X -точке границы ЗБ (B_{3u}) при различных температурах ($T \leq T_c$); * — линии спектра второго порядка

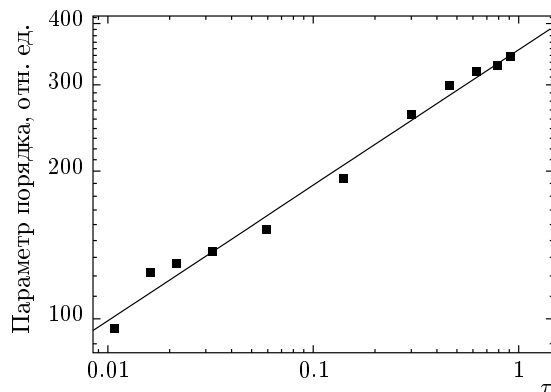


Рис. 8. Зависимость параметра порядка фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 от приведенной температуры τ в двойном логарифмическом масштабе, полученная из обработки возникающей линии $\nu_5^{T'}$; точки — эксперимент, прямая — линейная аппроксимация

ницы ЗБ. Типичные спектры комбинационного рассеяния этой линии (симметрии A_g) при различных температурах ($T < T_c$) приведены на рис. 7, а температурная зависимость параметра порядка в двойном логарифмическом масштабе — на рис. 8. Из наклона графика линейной аппроксимации экспериментальных точек получено значение критического индекса $\beta = 0.27 \pm 0.02$.

Рассматривая температурную зависимость параметра порядка в рамках феноменологической теории Ландау для различных типов фазовых переходов, записав термодинамический потенциал Ландау в виде ряда по малому параметру порядка η для несобственных сегнетоэластиков вблизи точки фазового перехода (см., например, [8, 9]), можно получить значения критических индексов для фазовых переходов второго рода и для переходов вблизи трикритической точки. Оказалось, что теоретические значения критических индексов β в случае фазовых переходов второго рода и переходов вблизи трикритической точки должны быть равны соответственно 0.5 и 0.25. Анализируя полученные нами экспериментальные результаты, видим, что значения критических индексов равные 0.28 и 0.29, полученные из рентгеноструктурных исследований [6], и 0.27, 0.28 — из спектроскопических, противоречат описанию фазовых переходов в этих кристаллах как переходов второго рода, далеких от трикритической точки. Экспериментальные значения β близкие к значению 0.25 непосредственно свидетельствуют в пользу модели фазового перехода в кристаллах Hg_2Cl_2 как переходов вблизи трикритической точки. Можно лишь предположить, что фазовый переход в этих кристаллах происходит не непосредственно в трикритической точке, а лишь в ближайшей ее окрестности.

Для того чтобы реализовать фазовый переход в этих кристаллах непосредственно в трикритической точке, надо изучить РТ-фазовую диаграмму (см., например, [10]) и экспериментально найти эту точку — T_{ter} (P_{ter}). А это представляет самостоятельную и достаточно сложную задачу, которую в рамках настоящей работы мы и не пытались реализовать. Для реализации этой задачи есть одна трудность: с помощью какой методики убедиться в том, что мы находимся непосредственно в трикритической точке? Существует несколько публикаций по этому вопросу для различных кристаллов, когда в трикритической точке наблюдались аномальное рассеяние света или исчезновение гистерезиса в поведении термодинамических величин и т. д. Ряд этих результатов приведен в различных обзорах и монографиях, но насколько это все надежно, совсем не ясно. В нашем случае (Hg_2Cl_2) ранее мы пытались обнаружить аномальное рассеяние света при изучении РТ-фазовой диаграммы, однако желаемого результата в эксперименте не было получено.

Здесь следует напомнить, что ранее нами при комплексном и прецизионном изучении температурного поведения мягких мод, теплоемкости, спонтан-

ных деформаций и др. в этих кристаллах были вычислены параметры термодинамического потенциала, определены соответствующие критические индексы, из величины которых также следовала близость фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке [11].

Основной результат, полученный в настоящей работе, — это полная количественная корреляция (в пределах погрешности) значений критических индексов β , полученных из спектроскопических и рентгеноструктурных измерений, величины которых были соответственно 0.27, 0.28 и 0.28, 0.29. Таким образом, показано, что температурное поведение параметра порядка можно достаточно надежно получать не только из рентгеновских измерений, но и из оптических измерений появляющихся в спектрах фононов, проявление которых индуцировано фазовым переходом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-08-00739а), Президиума РАН (программа П-03) и ОФН РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Марк and J. Steinbach, *Z. Krystallogr.* **64**, 78 (1926).
2. *Proceedings of the 2nd Int. Symp. Univalent Mercury Halides*, Trutnov, Czechoslovakie (1989) p. 264.
3. Ч. Барта, А. А. Каплянский, В. В. Кулаков, Б. З. Малкин, Ю. Ф. Марков, *ЖЭТФ* **70**, 1429 (1976).
4. А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, Ч. Барта, *Известия АН СССР. Сер. физ.* **43**, 1641 (1979).
5. Б. С. Задохин, Ю. Ф. Марков, А. С. Юрков, *ЖЭТФ* **104**, 2799 (1993).
6. Ю. Ф. Марков, К. Кнорр, Е. М. Рогинский, *ФТТ* **47**, 314 (2005).
7. Ч. Барта, М. Ф. Лимонов, Ю. Ф. Марков, *ФТТ* **20**, 3724 (1978).
8. Б. А. Струков, А. П. Леванюк, *Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах*, Наука, Москва (1995).
9. М. Е. Бойко, А. Дамм, Б. С. Задохин, К. Лукашевич, Ю. Ф. Марков, А. Пиетражко, *ФТТ* **34**, 902 (1992).
10. А. А. Каплянский, Ю. Ф. Марков, В. Ю. Минович, Н. Н. Степанов, *ФТТ* **27**, 223 (1985).
11. М. Е. Boiko, Yu. F. Markov, V. S. Vikhmin, A. S. Yurkov, and B. S. Zadokhin, *J. Ferroelectrics* **130**, 263 (1992).