

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. А.Ф.ИОФФЕ

На правах рукописи

РОГИНСКИЙ ЕВГЕНИЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ДИНАМИКА РЕШЕТОК, ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И
НАНОКЛАСТЕРЫ В КРИСТАЛЛАХ ЧИСТЫХ И
СМЕШАННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ОДНОВАЛЕНТНОЙ РТУТИ.**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург

2006

Работа выполнена в Физико-Техническом институте им. А.Ф.Иоффе
Российской Академии наук.

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник ФТИ РАН Ю.Ф.Марков.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
профессор С.В.Карпов.
доктор физико-математических наук,
профессор В.В.Леманов;

Ведущая организация:

Российский Государственный Педагогический Университет
им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится “___” _____ 2006 г. в ___ часов
на заседании диссертационного совета К 002.205.01
Физико-Технического института им. А.Ф.Иоффе РАН
по адресу: 194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке
Физико-Технического института им. А.Ф.Иоффе РАН.

Автореферат разослан “___” _____ 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета К 002.205.01,
кандидат физико-математических наук



С.И.Бахолдин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность.

Одной из важных задач физики конденсированного состояния является исследование динамики кристаллических решеток, фазовых переходов (ФП) и сопутствующих наноструктур. Исследования такого рода позволяют получить новые результаты, представляющие фундаментальный и прикладной интерес.

Для широкого класса кристаллов при фазовых переходах характерно появление спонтанной поляризации (сегнетоэлектрики) или спонтанной деформации (сегнетоэластики). При этом в окрестности фазового перехода, где кристаллическая решетка лабильна и свойства кристаллов нелинейны и экстремальны, имеют место аномалии большинства их физических свойств.

Кристаллы галогенидов одновалентной ртути Hg_2Hal_2 ($\text{Hal}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) исследуются уже несколько десятилетий и за это время стали модельными объектами в области изучения структурных фазовых переходов. Своеобразное строение этих кристаллов, состоящих из параллельных цепочек слабо связанных линейных молекул Hg_2Hal_2 , обуславливает у них существование интересных и уникальных физических свойств (рекордно низкая скорость звука, чрезвычайно высокие значения двулучепреломления и акустооптических констант), важных для науки и приложений.

При охлаждении при $T_c = 186\text{K}$ (Hg_2Cl_2) и $T_c = 144\text{K}$ (Hg_2Br_2) в этих кристаллах происходят несобственные сегнетоэластические фазовые переходы из тетрагональной фазы в ромбическую ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), индуцированные конденсацией наиболее “медленной” ГА-ветви в X-точке границы зоны Бриллюэна (ЗБ) тетрагональной парафазы и сопровождаемые при $T \leq T_c$ удвоением элементарной ячейки, $X \rightarrow \Gamma$ “перебросом” в ЗБ и возникновением спонтанной деформации. Однако в изоморфных кристаллах Hg_2I_2 фазовый переход не удалось реализовать при охлаждении вплоть до очень низких температур ($\sim 1.5\text{K}$). Температура виртуального фазового перехода ($T_c \cong -20\text{K}$) в этих кристаллах была получена из экстраполяции температурной зависимости частоты обертонной мягкой моды с границы ЗБ (X-точка). Фазовый переход в Hg_2I_2 удалось реализовать лишь при высоком гидростатическом давлении ($P_c = 9\text{kbar}$ при комнатной температуре).

В последние годы значительно возрос интерес к изучению динамики решеток и фазовых переходов в смешанных кристаллах. Были изучены $\text{Hg}_2(\text{Cl}, \text{Br})_2$ и начато изучение $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ кристаллов. В смешанных кристаллах было обнаружено аномальное понижение температуры фазового перехода, и “смягчение” влияния эффектов последнего на уникальные прикладные свойства этих кристаллических систем. Большинство результатов, полученных в диссертационной работе, представляют фундаментальный интерес, в том числе и для физики конденсированного состояния, а также позволяют расширить области (температурные, барические и др.) практического использования этих кристаллов.

Целью исследований являлось:

Комплексные исследования модельных сегнетоэластиков — уникальных кристаллов чистых и смешанных галогенидов одновалентной ртути; получение оригинальной информации о динамике решеток, мягких модах, фазовых переходах, параметрах порядка и их флуктуациях, нанокластерах, индуцированных флуктуациями и неупорядоченностью кристаллических решеток.

Научная новизна работы. Впервые были получены следующие результаты:

1. В широком интервале температур и волновых векторов обнаружено и изучено диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках границы зоны Бриллюэна кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 , индуцированное пространственно-временными флуктуациями параметра порядка и связанное с зарождением низкотемпературных ромбических нанокластеров в высокотемпературной тетрагональной парафазной матрице.
2. В смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружено и изучено “ромбическое” расщепление фундаментальных рентгеновских рефлексов, получены температурные зависимости изотропной и сдвиговой спонтанных деформаций. Исследовано диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках границы зоны Бриллюэна этих кристаллов. Получена оригинальная информация о параметрах ромбических нанокластеров и их температурном поведении, значения соответствующих критических индексов.
3. Получены температурные зависимости параметров порядка в кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , определены значения критических индексов, непосредственно указывающие на близость фазовых переходов в этих кристаллах к трикритической точке. Определены температурные области флуктуаций параметра порядка как в пара- так и в сегнетоэластической фазе.
4. В спектрах комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружено и изучено проявление эффектов фазового перехода. В широком интервале температур изучены обертона (из X-точки ЗБ) при $T > T_c$ и основные тона мягких мод при $T \leq T_c$ (Г-точка, центр зоны Бриллюэна). Обнаружено проявление в спектрах квазилокальных колебаний, по-видимому, связанных с возникновением сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических нанокластеров, индуцированных полярными молекулами Br-Hg-Hg-I и их ближайшим окружением.

Научная и практическая ценность.

Результаты, полученные в диссертационной работе, являются новыми и вносят существенный вклад в физику структурных фазовых переходов. Они содержат оригинальную информацию о динамике решеток, мягких модах, фазовых переходах, нанокластерах и др. в случае уникальных и модельных кристаллических систем — галогенидов одновалентной ртути. Все полученные результаты вносят значительный вклад в физику конденсированного состояния, а также позволяют расширить области практического использования этих уникальных кристаллических систем.

Научные положения, выносимые на защиту диссертации.

1. Получено температурное поведение параметра порядка и его флуктуаций в кристаллах Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , определены значения критических индексов, характеризующие фазовые переходы происходящие в этих кристаллах. Определены температурные области флуктуаций параметра порядка как в пара- так и в сегнетоэластической фазе.
2. В смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружено и изучено “ромбическое” расщепление параметров решетки в базисной плоскости, получены температурные зависимости изотропной и сдвиговой спонтанных деформаций.
3. В широком интервале температур и волновых векторов наблюдается диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках границы зоны Бриллюэна чистых и смешанных галогенидов одновалентной ртути. Получена оригинальная информация о параметрах структурных нанокластеров и их температурном поведении, значения соответствующих критических индексов.
4. В спектрах комбинационного рассеяния света (СКР) смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружены и изучены квазилокальные колебания, проявление которых объяснено возникновением сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических нанокластеров, индуцированных полярными молекулами Br-Hg-Hg-I и их ближайшим окружением.
5. В СКР кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружено и изучено проявление эффектов фазового перехода. В широком интервале температур изучены обертона мягких мод (X-точка ЗБ) при $T > T_c$, основные тона мягких мод при $T \leq T_c$ (Г-точка ЗБ) и проявления плотности однофононных состояний мягкой ГА-ветви.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на многочисленных международных и всероссийских конференциях и симпозиумах: XV Российская конференция по физике сегнетоэлектриков, Ростов-на Дону, Россия, 1999; International symposium on Relaxor phenomena in solid states, Voronezh, Russia, 1999; Third International seminar on Ferroelastics Physics, Voronezh, Russia, 2000; 9th International conference on Dielectrics Physics, Saint-Petersburg, Russia, 2000; XXII съезд по спектроскопии, Звенигород, Московская обл., Россия, 2001; 7th International Symposium on Ferroic Domains and Mesoscopic Structures (ISFD7), Giens, France, 2002; Europhysical conference on defects in insulating materials, Wroclaw, Poland, 2002; XVI Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVI), Тверь, Россия, 2002; The fourth international seminar on ferroelastics physics, Voronezh, Russia, 2003; 10th European Meeting on Ferroelectricity, Cambridge, UK, 2003; X - международная конференция “Физика диэлектриков”, Санкт-Петербург, Россия, 2004; XVII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков, Пенза, Россия, 2005; XXIII Съезд по спектроскопии, Звенигород, Московская обл., Россия 2005, а также на научных семинарах отдела А.А. Каплянскогo ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН. По результатам диссертации опубликовано 7 статей в ведущих отечественных и зарубежных рецензируемых журналах и 2 статьи в

сборниках трудов конференций. Перечень опубликованных работ приведен в конце автореферата.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы. Она изложена на 104 страницах и содержит 50 рисунков и 4 таблицы.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко рассматривается проблема структурных фазовых переходов и методы их изучения. Здесь же приводится ряд основных результатов, принципиального значения, полученных в диссертационной работе, приведена структура диссертации по главам.

В главе 1 представлен обзор основных физических свойств кристаллов галогенидов одновалентной ртути, главным образом, свойств высокотемпературной ($T = 300\text{K}$) парафазы. Приводятся рентгеноструктурные данные, касающиеся симметрии и параметров кристаллической решетки, значения коэффициентов преломления, значения скоростей распространения упругих волн, отличающихся направлениями распространения и поляризации, и соответствующих модулей упругости C_{ik} и упругой податливости S_{ik} , величины коэффициентов акустооптического взаимодействия и некоторые другие физические параметры. В этом разделе кратко формулируется модель фазовых переходов $D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$, реализуемых в чистых кристаллах Hg_2Hal_2 , индуцированных конденсацией наиболее “медленной” ТА-ветви в X-точке границы ЗБ.

Здесь также приведены результаты обзорного характера, касающиеся ранних работ по оптической спектроскопии, в том числе и по колебательной, соединений Hg_2Hal_2 . Представлены результаты теоретической модели ФП в галогенидах одновалентной ртути. Эта модель построена в рамках феноменологической теории Ландау, использующей разложение термодинамического потенциала по малым степеням параметра порядка, включающем шестую степень. Такой подход позволил описать фазовые переходы в галогенидах одновалентной ртути как фазовые переходы вблизи трикритической точки.

В главе 2 кратко описана методика эксперимента и приборы, которые использовались в представленной диссертационной работе. Приведены схемы тройного Раман-спектрометра и двух-кружного рентгеновского дифрактометра.

В главе 3 представлены результаты рентгеноструктурного анализа чистых кристаллов галогенидов одновалентной ртути (Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2). Приведены результаты изучения фундаментальных и диффузных рефлексов в особых точках ЗБ. В результате фазового перехода в низкотемпературной фазе удается наблюдать расщепление фундаментальных рефлексов в базисной плоскости. В этой фазе параметры (размеры) новой элементарной ячейки вдоль направлений $[110]$ и $[1\bar{1}0]$ становятся неэквивалентными и соответствующие Брэгговские рефлексы расщепляются ниже T_c . При дальнейшем охлаждении это ромбическое расщепление увеличивается.

Наряду с фундаментальными рефлексами в эксперименте удается наблюдать запрещенные правилами отбора диффузные максимумы при $T > T_c$ (рис. 1) с полуцелыми значениями h , k и $l=0$, соответствующими X-точкам ЗБ. Брэгговские рефлекс в этих точках должны возгорать лишь в низкотем-

пературной ромбической фазе (D_{4h}^{17}) вследствие фазового перехода, удвоения элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ “переворота” в ЗБ. Однако и в высокотемпературной фазе удалось наблюдать малоинтенсивные диффузные рефлексы с границы ЗБ (в нашем случае из X-точек), связанные с флуктуациями параметра порядка, индуцирующими зарождение низкотемпературных ромбических нанокластеров в парафазной тетрагональной матрице.

В разделе 3.1 обсуждается температурное поведение фундаментальных рефлексов. Построены аномальные температурные зависимости параметров решетки в базисной плоскости, связанные с возникновением спонтанных сегнетоэластических деформаций при температурах $T \leq T_c$. Пользуясь формулами для сдвиговой спонтанной деформации:

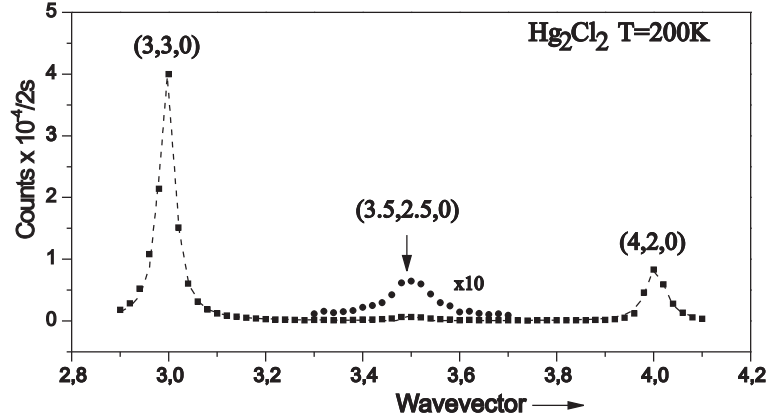


Рис. 1: Фундаментальные – Брэгговские рефлексы и диффузный максимум в X-точке ЗБ в протяженном $\Gamma-X-\Gamma$ сканировании в кристаллах Hg_2Cl_2 при температуре 200К.

$$\varepsilon_6^0 = \frac{d_{110} - d_{1\bar{1}0}}{d_{110}^0} \quad (1)$$

и изотропной деформации в базисной плоскости:

$$\varepsilon_1^0 = \frac{d_{110} + d_{1\bar{1}0}}{2 \cdot d_{110}^0} - 1 \quad (2)$$

где - d_{110}^0 параметр кристаллической решетки, соответствующий температуре 0°C, при которой спонтанные деформации равны нулю, были построены температурные зависимости сдвиговых спонтанных и изотропных деформаций в обычном и двойном логарифмическом масштабах для кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 . Определены значения соответствующих критических индексов, равные $0.48 \pm 0.08(\varepsilon_1^0)$, $0.56 \pm 0.05(\varepsilon_6^0)$ и $0.49 \pm 0.08(\varepsilon_1^0)$, $0.55 \pm 0.05(\varepsilon_6^0)$ для Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 соответственно (для ФП вблизи трикритической точки критический индекс должен быть равен 0.5). Полученные данные свидетельствуют в пользу определяющей роли сдвиговой спонтанной деформации при этих фазовых переходах, а значения критических индексов указывают на близость фазовых переходов в этих кристаллах к трикритической точке.

Раздел 3.2 посвящен результатам изучения диффузного рентгеновского рассеяния в X-точках границы ЗБ кристаллов Hg_2Cl_2 , Hg_2Br_2 и Hg_2I_2 (например, в случае кристаллов Hg_2Cl_2 см. рис. 2). Построение температурных зависимостей параметров этих рефлексов (интегральная интенсивность, полуширина, амплитуда и др.) позволило получить оригинальную информацию о температурном поведении восприимчивости и радиуса корреляции,

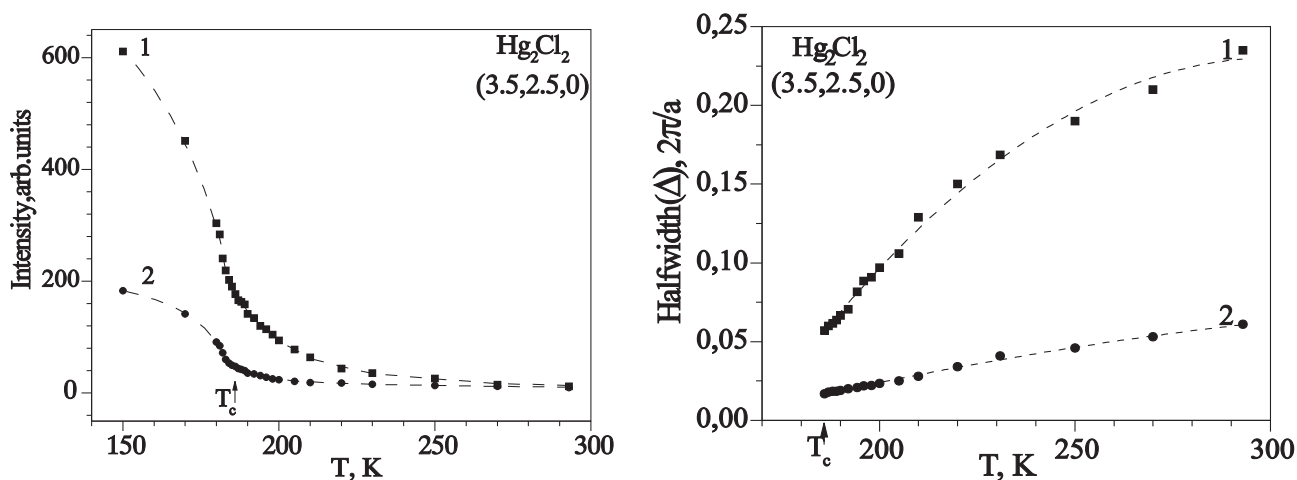


Рис. 2: Температурные зависимости интегральных интенсивностей (слева) и полуширин (справа) диффузных рефлексов кристаллов Hg_2Cl_2 в X-точке (3.5, 2.5, 0) границы ЗБ для двух взаимно-ортогональных сканирований Γ -X- Γ (1) и ZE-X-EZ (2). Точки - эксперимент, штриховые кривые проведены для удобства зрительного восприятия.

размерах, форме и анизотропии кластеров, значения соответствующих критических индексов. Следует напомнить, что радиус корреляции (практически размер нанокластеров) обратно пропорционален полуширине рефлекса, а амплитуда рефлекса - статическая восприимчивость. Радиус корреляции при комнатной температуре, для двух взаимно-ортогональных сканирований в базисной плоскости, равен 70\AA и 250\AA в кристаллах Hg_2Cl_2 и 30\AA и 200\AA в Hg_2Br_2 . Рентгеновские рефлексы из X-точек ЗБ в высокотемпературной тетрагональной фазе ($T > T_c$) запрещены правилами отбора и индуцированы пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, в то время как в низкотемпературной ромбической фазе ($T \leq T_c$) рефлексы в этих точках становятся фундаментальными и температурная зависимость интегральной интенсивности этих максимумов характеризует поведение параметра порядка, индуцирующего ФП в этих кристаллах.

В разделе 3.3 приведены температурные зависимости параметра порядка для кристаллов Hg_2Cl_2 (рис. 3) и Hg_2Br_2 . Плавный рост интегральной интенсивности рефлексов из X-точки ЗБ в окрестности T_c (см., например, рис. 2) указывает на непрерывность фазового перехода. Из температурных зависимостей параметра порядка, построенных в двойном логарифмическом масштабе, были получены значения критических индексов, указывающие на непосредственную близость фазовых

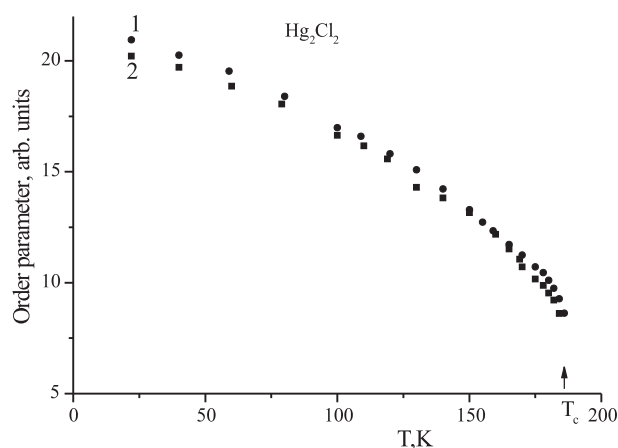


Рис. 3: Температурная зависимость параметра порядка в кристаллах Hg_2Cl_2 ; 1 - рефлекс (2.5, 3.5, 0), 2 - рефлекс (3.5, 2.5, 0)

переходов в этих кристаллах к трикритической точке.

Глава 4 посвящена результатам исследования колебательных спектров кристаллов смешанных галогенидов одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$. Здесь содержатся результаты теоретико-группового анализа колебательного спектра и экспериментального исследования СКР этих тетрагональных кристаллов при комнатной и низких температурах. Акцентировано внимание на разномодовом поведении фононов, которое и объяснено в этом разделе.

В разделе 4.1 представлены результаты изучения низкотемпературных СКР смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$ следующих составов: $x = 0, 0.12, 0.18, 0.30, 0.50, 0.75, 0.90, 1.0$ (рис. 4). Измерения выполнены на этих образцах в различных поляризациях от комнатной температуры до гелиевой, с температурным шагом до 10 градусов.

Теоретически в этих молекулярных смешанных кристаллах возможна реализация в спектрах одно-, двух- и трехмодового поведения колебаний, так как в этих кристаллических системах существуют три типа молекул, симметричные чистые Br-Hg-Hg-Br, I-Hg-Hg-I и асимметричные (полярные) смешанные Br-Hg-Hg-I, I-Hg-Hg-Br.

Из спектров (рис. 4) видно, что для либрационного колебания ν_1 реализуется так называемое одномодовое поведение, которое связано с близостью частот ν_1 в чистых исходных кристаллических компонентах, значительной дисперсией этого колебания по ЗБ и высокой плотностью колебательных состояний, в том числе и акустических, в этой области частот.

Одномодовое поведение демонстрируют также деформационное “зигзагообразное” колебание ν_2 и валентное колебание ν_4 , связанное со смещением NaI-Hg (см. рис. 4).

Наиболее интересным и информативным оказалось поведение внутримолекулярного валентного колебания ν_3 , связанного, главным образом, со смещением Hg - Hg. При низких температурах в СКР смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$, близких к чистым Hg_2Br_2 , т.е. при x немного больше нуля (например, $x = 0.12$ и 0.18), уже можно уверенно видеть в области ν_3 наряду с интенсивной линией ν_3^{Br} , плавно смещающейся в область низких частот при увеличении x и связанной с колебаниями Hg-Hg в молекулах Br-Hg-Hg-Br, малоинтенсивный симметричный триплет ν_3^{BrI} на низкочастотном крыле этой линии в области частот $\sim 120 \text{ см}^{-1}$. Этот триплет, как можно видеть из рис. 4, состоит из трех узких линий с полуширинами порядка $3 - 4 \text{ см}^{-1}$, причем интенсивность центральной компоненты почти на порядок превосходит интенсивности боковых компонент. Суммарная интенсивность триплета при увеличении x растет относительно интенсивности основной линии ν_3^{Br} , что и должно иметь место (из статистики), если связать этот триплет с колебаниями Hg-Hg в смешанных молекулах Br-Hg-Hg-I. При приближении к средним составам смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$, например к соединениям с $x = 0.3, 0.5$, интенсивности боковых компонент этого триплета аномально быстро растут и приближаются к интенсивности центральной компоненты. Причем все линии триплета заметно уширяются, частично перекрываются и образуют сложный контур на низкочастотном крыле основной линии ν_3 . Следует заметить также, что в смешанных кристаллах с $x = 0.5$ линия ν_3 представляет собой уже ярко выраженный дублет с приблизительно равны-

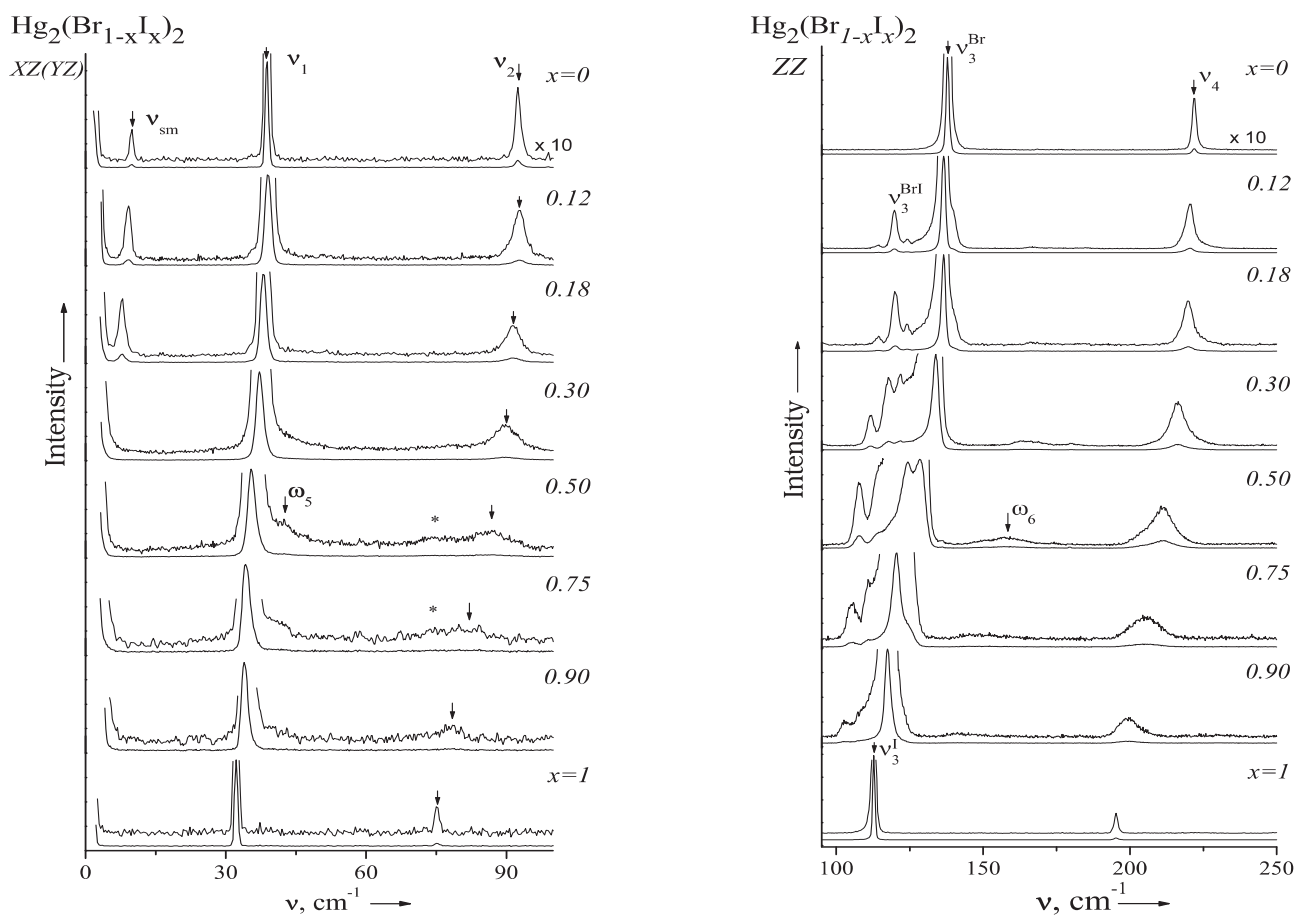


Рис. 4: Низкотемпературные (10К) СКР смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ в XZ (YZ) (слева) и ZZ (справа) поляризации.

ми интенсивностями компонент: высокочастотная соответствует колебаниям Hg-Hg в молекулах Br-Hg-Hg-Br (ν_3^{Br}), а низкочастотная - в молекулах I-Hg-Hg-I (ν_3^{I}).

Концентрационные зависимости интегральных интенсивностей и частот колебаний в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ позволили интерпретировать триплет на низкочастотном крыле колебания ν_3 , как проявление в СКР валентных колебаний, главным образом Hg-Hg, в смешанных молекулах Br-Hg-Hg-I в различном окружении. Здесь реализуются несколько конфигураций, когда смешанная полярная молекула окружена чистыми (Hal-Hg-Hg-Hal, Hal=Br, I) или дипольными смешанными (Br-Hg-Hg-I) молекулами, причем в последнем случае молекулы могут выстраиваться как по полю так и против поля исходной полярной молекулы. В этом случае уместно говорить о существовании в этих кристаллических системах сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических нанокластеров. Эти кластеры индуцированы присутствием в кристаллах смешанных дипольных молекул Br-Hg-Hg-I и их ближайшим окружением, и проявляются в СКР в виде квазилокальных колебаний.

Раздел 4.2 посвящен изучению эффектов фазовых переходов в чистых и смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$. В полном объеме реализована спектроскопия мягких мод, а именно, изучены мягкие моды как в парафазе (обертон - $2\omega_{sm}$), так и в сегнетоэластической фазе (основные тона - ν_{sm}).

На рис. 5 в качестве примера приведены некоторые наиболее характер-

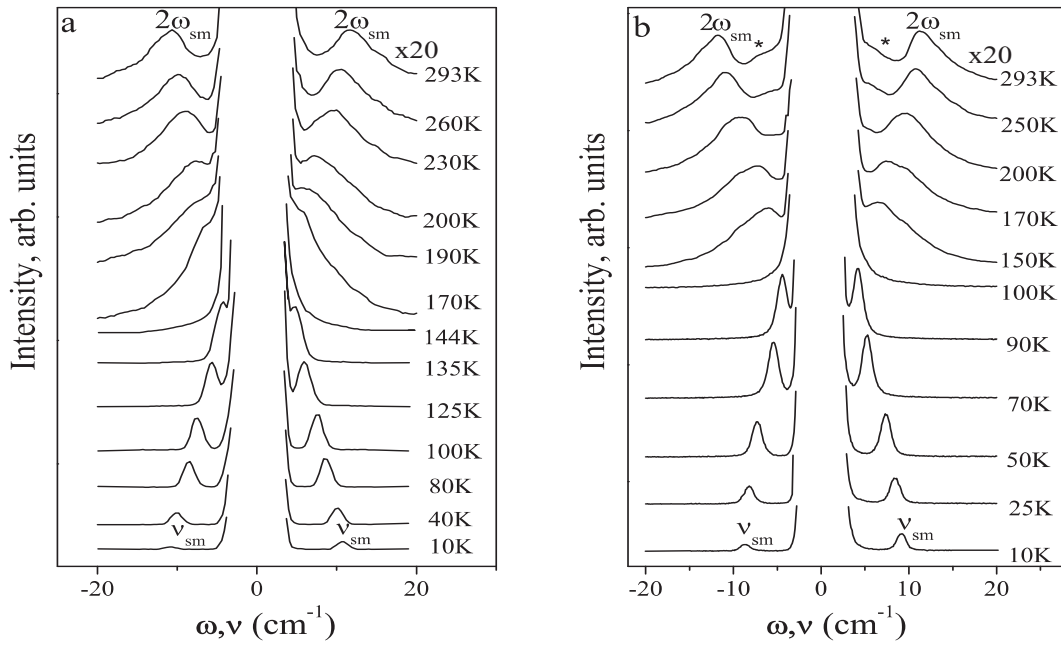


Рис. 5: Низкочастотные СКР кристаллов Hg_2Br_2 (a) и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$ (b) при различных температурах; интенсивность СКР ($2\omega_{sm}$) при $T > T_c$ увеличена в 20 раз.

ные низкочастотные спектры комбинационного рассеяния света кристаллов Hg_2Br_2 (a) и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$ (b) в геометрии $Z(\text{XX})Y$ при различных температурах как выше, так и ниже T_c . Можно видеть в стоксовой и антистоксовой частях спектра при $T > T_c = 144\text{K}$ (Hg_2Br_2) четко выраженные широкие максимумы $2\omega_{sm}$ в области 12 cm^{-1} (293K) и узкие интенсивные линии ν_{sm} при $T \leq T_c$, частоты которых стремятся к нулю при приближении к температуре фазового перехода. Эти максимумы $2\omega_{sm}$ соответствуют обертоны ТА-мягкой ветви (главным образом из X-точки границы ЗБ) и основному тону ν_{sm} мягкой моды в центре ЗБ, возгорание которого при $T \leq T_c$ индуцировано фазовым переходом, а именно, удвоением элементарной ячейки и $X \rightarrow \Gamma$ - “перевосом” в ЗБ.

Из сравнения спектров для чистого и смешанных кристаллов галогенидов одновалентной ртути можно констатировать их подобие (см. рис. 5a,b). Отличительной особенностью для $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$ является понижение температуры ФП и проявление разупорядоченности анионной подрешетки, которое реализуется в СКР (при $T \geq T_c$) в виде слабо интенсивных максимумов в области частот $\sim 6\text{ cm}^{-1}$. Эти максимумы (помеченные * на рис. 5b) связаны с проявлением плотности однофоновых состояний мягкой ТА-ветви, индуцированным разупорядочением анионной подрешетки, нарушением трансляционной симметрии и правил отбора

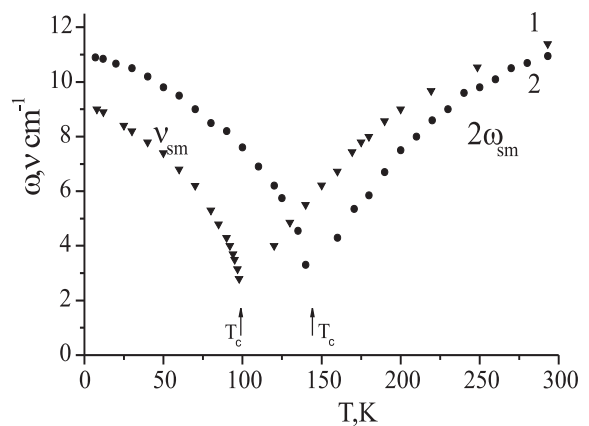


Рис. 6: Температурные зависимости частоты обертона $2\omega_{sm}$ и основного тона ν_{sm} мягкой моды в кристаллах Hg_2Br_2 (1) и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$ (2)

по импульсу.

На рис. 6, в качестве примера, приведены температурные зависимости частот мягких мод для двух концентраций из ряда составов изученных смешанных кристаллов, откуда наглядно видно сильное смягчение основного тона и обертона мягкой моды при приближении температуры к T_c . В составах с большим ($x \geq 0.5$) содержанием йода не удается наблюдать основной тон ν_{sm} , из-за того, что уже для кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$ температура ФП близка к абсолютному нулю, а для составов с $x > 0.5$ температура ФП становится фиктивной (виртуальные ФП).

Из температурных зависимостей мягких мод, построенных в двойном логарифмическом масштабе были получены критические индексы, которые при $T > T_c$ полностью соответствуют теории фазовых переходов II - го рода Ландау, а при $T < T_c$ не согласуются со значениями критических индексов, предсказанными этой теорией, но косвенно указывают на близость фазовых переходов в смешанных кристаллах галогенидов одновалентной ртути, также как и в исходных чистых компонентах, к трикритической точке.

В главе 5 представлены результаты рентгеноструктурных исследований смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$. Изучено температурное поведение фундаментальных рефлексов, при $T \leq T_c$ обнаружено и исследовано ромбическое расщепление параметров решетки в базисной плоскости, получены сдвиговые и изотропные спонтанные деформации, а также соответствующие критические индексы. Особое внимание уделено диффузному рентгеновскому рассеянию, индуцированному флуктуациями параметра порядка и зарождением нанокластеров низкотемпературной ромбической фазы в тетрагональной парафазной матрице. Получены размеры этих кластеров и критические индексы. Построена и объяснена аномальная концентрационная зависимость температуры фазового перехода в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$.

В разделе 5.1 подробно изучены фундаментальные рефлексы и их температурное поведение для ряда составов этих смешанных кристаллов. Температурные зависимости параметров базисной плоскости кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$

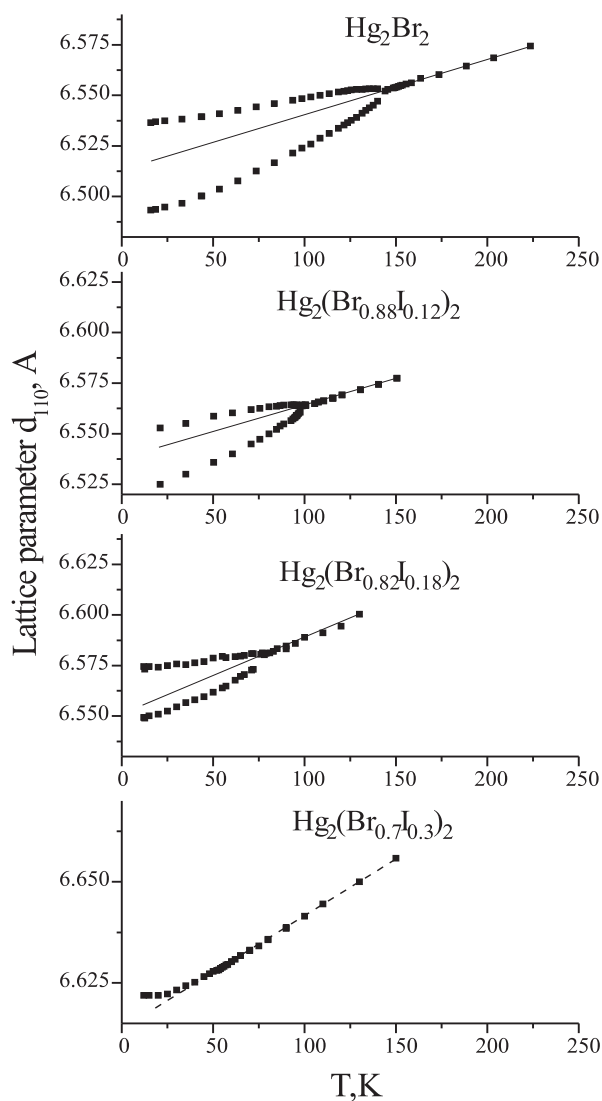


Рис. 7: Температурные зависимости параметров базисной плоскости d_{110} в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$.

были изучены вплоть до гелиевых температур. В частности, изучалось ромбическое расщепление фундаментальных (440) рефлексов тетрагональной парафазы, индуцированное фазовым переходом (рис. 7).

Момент появления этого расщепления, как и момент возгорания основного тона мягкой моды ν_{sm} в центре ЗБ, служил репером температуры фазового перехода T_c , которая оказалась 144К в случае Hg_2Br_2 , 100К для $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$, 75К для $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$, 40К для $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.7}, \text{I}_{0.3})_2$ и около 0К для $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$. В этих кристаллах температурная зависимость ромбического расщепления при $T \simeq T_c$ не демонстрирует каких либо скачков, что указывает на непрерывный характер фазовых переходов. В случае смешанных кристаллов реализуется несколько меньшая величина ромбического расщепления при равном удалении от T_c ($T \leq T_c$), что естественно связать с влиянием разупорядочения анионной подрешетки, приводящее к возникновению хаотических полей упругих напряжений.

Пользуясь формулами (1), (2) для сдвиговой и изотропной спонтанных деформаций в базисной плоскости, удалось построить температурные зависимости этих деформаций в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ (рис. 8). Температурная зависимость спонтанной деформации ε_i ($i=1, 6$) при $T < T_c$ может быть описана следующим выражением:

$$\varepsilon_i^0 = a_i \cdot \tau^{2\beta} \quad (3)$$

где a_i - постоянный множитель, 2β - критический индекс, $\tau = (T_c - T) / T_c$ - приведенная температура. Такие зависимости, построенные в двойном логарифмическом масштабе, являются линейными, из наклона которых и были определены значения критических индексов 2β , равные $0,46 \pm 0,08$ (ε_1^0), $0,55 \pm 0,05$ (ε_6^0) для кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$ и $0,54 \pm 0,05$ (ε_6^0) для кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$. Сравнивая абсолютные величины изотропной и сдвиговой деформации можно прийти к выводу, что в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ как и в чистых Hg_2Hal_2 определяющей в механизме ФП является сдвиговая деформация, что соответствует модели ФП в чистых галогенидах одновалентной ртути.

Следует отметить аномальное поведение изотропной спонтанной деформации для ряда составов смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$ с $x \geq 0.18$. В этих кристаллах величина ε_1^0 становится положительной (см. рис. 8) и уже не подчиняется зависимости (3). Изменение знака ε_1^0 - это, по сути, существенное замедление уменьшения параметров решетки в базисной плоскости по сравнению с чистым Hg_2Br_2 , что может быть связано в средних составах смешанных кристаллов с сильным разупорядочением анионной подрешетки, приводящим к аномальному возникновению упругих и пластических деформаций и демпфирующим эффекты ФП.

Раздел 5.2 содержит результаты изучения диффузного рентгеновского рассеяния и его температурного поведения в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$. В широком интервале температур было изучено диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках ЗБ, индуцированное флуктуациями параметра порядка и связанное с зарождением нанокластеров низкотемпературной ромбической фазы в высокотемпературной тетрагональной матрице. Были получены такие важные характеристики контуров этих максимумов

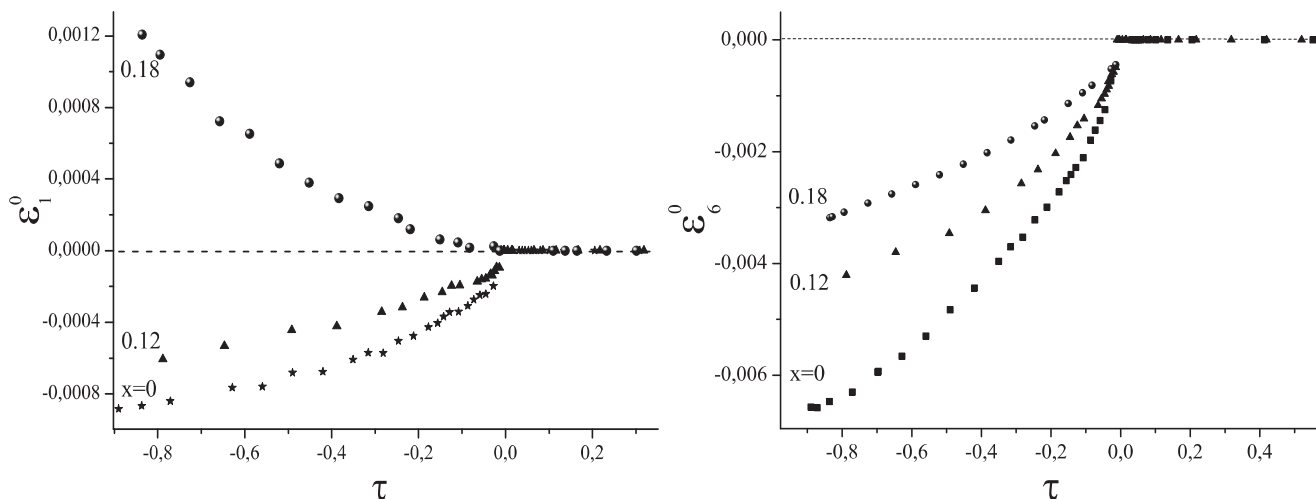


Рис. 8: Зависимость изотропной ε_1^0 (слева) и сдвиговой ε_6^0 (справа) спонтанных деформаций от приведенной температуры τ в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$.

как полуширина, амплитуда и интегральная интенсивность, характеризующие радиус корреляции, восприимчивость и параметр порядка (при $T < T_c$), соответственно.

На рис. 9 в качестве примера, показаны температурные зависимости интегральных интенсивностей диффузных рефлексов для двух составов кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$.

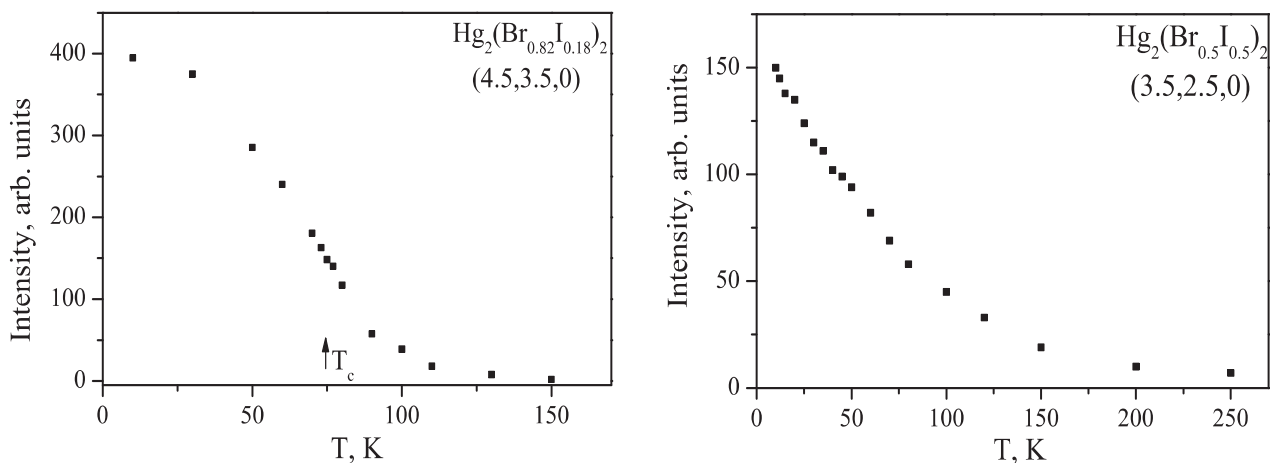


Рис. 9: Температурные зависимости интегральных интенсивностей диффузных рефлексов кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$ (слева) в X-точке (4.5,3.5,0) и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$ (справа) в X-точке (3.5,2.5,0) границы ЗБ для Γ –X– Γ сканирования

Следует отметить anomalous размытие (по температуре) зарождения кластеров низкотемпературной фазы в парафазной матрице кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$, в которых T_c близка к нулю. Из рис. 9, можно заключить, что температурный интервал зарождения этих нанокластеров составляет около 150 градусов, что в несколько раз превышает соответствующий интервал в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$ и тем более, в чистых кристаллах Hg_2Br_2 . Такое “размытие” является следствием сильного разупорядочения анионной подрешетки, а также связано с зарождением различных нанокластеров, в том чис-

ле структурных и полярных. Этот эффект “размытия” имеет много общего с поведением релаксоров в окрестности температуры перехода.

Исследования, выполненные на монокристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.88}, \text{I}_{0.12})_2$, $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.82}, \text{I}_{0.18})_2$, $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.7}, \text{I}_{0.3})_2$ и $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$, показали, что конденсация ТА-мягкой моды имеет место в X-точке границы ЗБ, и фазовый переход сопровождается удвоением элементарной ячейки в базисной плоскости и $X \rightarrow \Gamma$ — “перебросом” в ЗБ. Монотонное возрастание интегральной интенсивности диффузных рефлексов и отсутствие каких-либо скачков при $T = T_c$ не противоречат модели непрерывного сегнетоэластического фазового перехода. Обнаруженное и изученное диффузное рассеяние при высоких температурах связано, главным образом, с зарождением статических кластеров. Но при охлаждении и приближении к T_c динамические эффекты, связанные с пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, будут возрастать, что должно проявляться в увеличении вклада в диффузное рассеяние динамических кластеров. Зарождение статических кластеров естественно связать с присутствием в изученных кристаллах различных дефектов ростового происхождения, например с дислокациями, хаотическими полями упругих напряжений, вызванными в том числе разупорядочением анионной подрешетки, точечными дефектами и т. д. Полуширина диффузных максимумов имеет большое значение в определении размера и формы кластеров, так как радиус корреляции - обратно пропорционален полуширине диффузного максимума, а значения радиуса корреляции - это практически размеры кластеров. Следовательно можно получить температурную зависимость размеров кластеров и их величину из измеренной зависимости полуширины диффузных рефлексов. Например, в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.5}, \text{I}_{0.5})_2$ при температуре $\sim 120\text{K}$ радиус корреляции вдоль направления $\Gamma-X-\Gamma$ равен $\sim 140 \text{ \AA}$, что в несколько раз больше соответствующих размеров (при $T=300\text{K}$) для чистых кристаллов Hg_2Br_2 . При дальнейшем охлаждении образцов размеры кластеров монотонно увеличиваются и при $T \simeq T_c$ достигают тысяч ангстрем, становясь сравнимыми с длиной волны видимого света.

В пункте 5.3 обсуждается фазовая диаграмма, полученная в результате комплексных (оптических и рентгеноструктурных) исследований смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ (рис. 10). Температура ФП для каждого состава $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$ определялась несколькими методами, как оптическими так и рентгеноструктурными. Оптический метод позволяет определить T_c по моменту (температуре) возникновения дифракции луча лазера на зарождающихся доменах низкотемпературной фазы. Рентгеновский метод дает T_c по температуре расщепления фундаментальных рефлексов в случае кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}, \text{I}_x)_2$ с $x=0, 0.12, 0.18$. В смешанном кристалле с $x=0.30$ расщепление, к сожалению, наблюдать не удается, что, по-видимому, вызвано монодоменным состоянием этого образца, связанным с остаточными одноосными упругими напряжениями. Расщепление же фундаментальных рентгеновских рефлексов для смешанных кристаллов средних составов ($x \geq 0.5$) не наблюдается уже по причине фиктивности температуры ФП ($T_c \leq 0$).

Для ряда составов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ T_c определялась из экстраполяции к нулю частот фундаментальных тонов и обертонов мягких мод, а также из экстра-

поляции обратной восприимчивости.

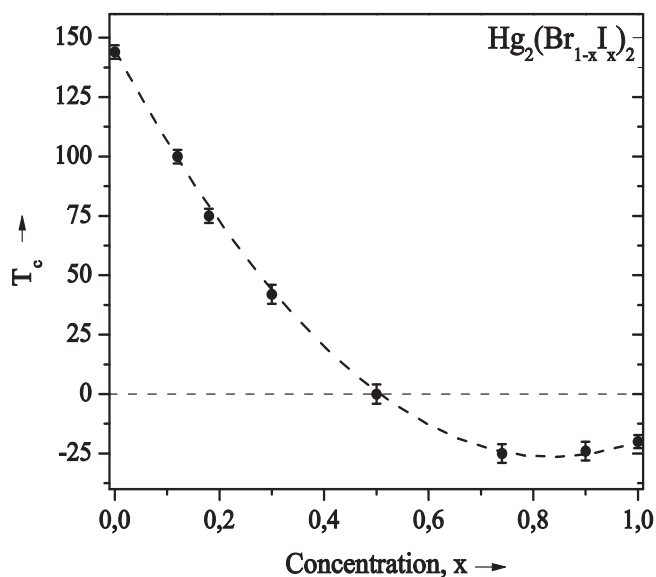


Рис. 10: Концентрационная зависимость температуры ФП в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$.

рительно описывается параболой.

Ранее подобная зависимость, имеющая немонотонный характер, с ярко выраженным минимумом T_c при промежуточной концентрации, сдвинутой в сторону Hg_2Br_2 ($x=0.33$) наблюдалась и в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Cl}_x, \text{Br}_{1-x})_2$, которая была объяснена возникновением в этих смешанных кристаллах дополнительных сил упругости при мягкомодовых смещениях из-за разности амплитуд колебаний ионов Cl и Br (в нашем случае ионов Br и I).

Практическая значимость полученной фазовой диаграммы велика, так как составы $\text{Hg}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_2$ при $x > 0.50$ обладают температурами фазовых переходов ниже 0K, то есть T_c – фиктивны и в этом случае имеют место лишь виртуальные ФП. Практически эти составы смешанных кристаллов могут быть использованы в технике, в том числе в космической, в качестве основных элементов акустических линий задержки, акустооптических фильтров, поляризаторов, дефлекторов, модуляторов и т.д. в широком интервале температур, от температуры плавления до абсолютного нуля.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.

1. В широком интервале температур и волновых векторов обнаружено и изучено диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках границы зоны Бриллюэна кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 , связанное с зарождением низкотемпературных ромбических нанокластеров в высокотемпературной тетрагональной парафазной матрице, индуцированным пространственно-временными флуктуациями параметра порядка. Получена оригинальная информация о температурном поведении радиуса корреляции (практически размерах кластеров), восприимчивости, форме и анизотропии кластеров, значения соответствующих критических индексов.

Как видно из рис. 10 температура фазового перехода понижается при увеличении x – концентрации йода в бромной матрице, что не противоречит здравому смыслу, так как йодид одновалентной ртути – виртуальный сегнетоэластик и температура ФП в этом кристалле фиктивна ($T_c \approx -20\text{K}$). Можно отметить, что наименьшая и фиктивная температура фазового перехода в системе $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ достигается для промежуточного состава $\text{Hg}_2(\text{Br}_{0.25}\text{I}_{0.75})_2$, т.е. минимум T_c сдвинут в сторону чистого Hg_2I_2 (см. рис. 10). Данная концентрационная зависимость удовлетво-

2. В смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ обнаружено и изучено ромбическое расщепление фундаментальных рентгеновских рефлексов, получены температурные зависимости изотропной и сдвиговой спонтанных деформаций. Показана определяющая роль при фазовом переходе сдвиговой спонтанной деформации. Определены значения критических индексов.
3. В широком интервале температур и волновых векторов наблюдается диффузное рентгеновское рассеяние в X-точках границы зоны Бриллюэна смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$, индуцированное, как и в чистых кристаллах Hg_2NaI_2 , флуктуациями параметра порядка и зарождением низкотемпературных ромбических кластеров в высокотемпературной тетрагональной парафазной матрице. Получена оригинальная информация о параметрах нанокластеров и их температурном поведении, значения критических индексов.
4. Изучены фундаментальные и диффузные рентгеновские рефлексы из X-точек границы зоны Бриллюэна парафазы кристаллов Hg_2Cl_2 и Hg_2Br_2 интегральная интенсивность, которых связана с параметром порядка ($T < T_c$) и его флуктуациями ($T > T_c$). Получена информация о температурном поведении параметра порядка и диффузного рассеяния, определены значения критических индексов. Получены температурные области флуктуаций параметра порядка как в пара- так и в сегнетоэластической фазе. Сделан вывод о непосредственной близости сегнетоэластического фазового перехода в этих кристаллах к трикритической точке. Подтверждена модель несобственного сегнетоэластического фазового перехода ($D_{4h}^{17} \rightarrow D_{2h}^{17}$), происходящего в чистых кристаллах галогенидов одновалентной ртути.
5. Впервые в виртуальных сегнетоэластиках Hg_2I_2 в рентгеновском рассеянии обнаружены и изучены диффузные рефлексы, связанные с возникновением кластеров виртуальной ромбической фазы в парафазной тетрагональной матрице. Зарождение и рост кластеров вызваны пространственно-временными флуктуациями параметра порядка, связанными с виртуальным фазовым переходом. Получена оригинальная информация о кластерах, их температурном поведении, определены значения соответствующих критических индексов.
6. Изучены спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$. Обнаружено и интерпретировано разномодовое поведение оптических колебаний с учетом существования в этих кристаллах трех типов молекул (Hg_2Br_2 , Hg_2I_2 и Hg_2BrI). В спектрах наблюдались квазилокальные колебания, проявление которых объяснено возникновением сегнетоэлектрических и антисегнетоэлектрических нанокластеров, индуцированных полярными молекулами Br-Hg-Hg-I и их ближайшим окружением.
7. В широком интервале температур при помощи комбинационного рассеяния света изучены эффекты фазового перехода в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$. В спектрах комбинационного рассеяния этих кристаллов обнаружены и изучены обертона при $T > T_c$ (граница зоны Бриллюэна, X-точка) и основные тона мягких мод при $T < T_c$ (Г-точка, центр зоны Бриллюэна). В спектрах этих смешанных кристаллов наблюдалось также проявление

плотности однофоновых состояний мягкой ТА-ветви, индуцированное нарушением трансляционной симметрии и правил отбора по импульсу. В полном объеме реализована мягкомодовая спектроскопия.

8. В результате комплексных рентгеноструктурных и оптических исследований обнаружено и объяснено сильное размытие эффектов фазовых переходов в смешанных кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$. Получена аномальная концентрационная зависимость температуры фазового перехода в этих кристаллах.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ.

1. Ю.Ф.Марков, К.Кнорр, Е.М.Рогинский “Эффекты фазового перехода в кристаллах $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ ”, Физика твёрдого тела, 42(5), с. 925–930, (2000)
2. Ю.Ф.Марков, К.Кнорр, Е.М.Рогинский. “Диффузное рентгеновское рассеяние в модельных виртуальных сегнетоэластиках Hg_2I_2 ”. Физика твёрдого тела, 43(7), с.1305–1309 (2001)
3. Yu.F.Markov, K.Knorr, E.M.Roginskii. “Clusters induced by real and incipient ferroelastic phase transitions”. J.Ferroelectrics, 265, pp.67–78 (2001)
4. Ю.Ф.Марков, Е.М.Рогинский. “Низкотемпературные спектры комбинационного рассеяния смешанных кристаллов $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ ” Физика твёрдого тела, 45(6), с.1079–1084 (2003)
5. Ю.Ф.Марков, К.Кнорр, Е.М.Рогинский. “Параметр порядка и его флуктуации в модельных сегнетоэластиках Hg_2Cl_2 ” Изв. АН. сер. физ. 28(7), с. 948–954 (2004)
6. Ю.Ф.Марков, Е.М.Рогинский “Комбинационное рассеяние света в модельных сегнетоэластиках $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ ”, Материалы X международной конференции “Физика диэлектриков”, Россия, Санкт-Петербург, с.268–271 (2004)
7. Ю.Ф.Марков, К.Кнорр, Е.М.Рогинский. “Температурное поведение параметра порядка и диффузного рассеяния в модельных сегнетоэластиках Hg_2Cl_2 ”, ФТТ, 47, с.314–318 (2005)
8. Е.М.Рогинский “Нанокластерные образования в модельных сегнетоэластиках — смешанных кристаллах галогенидов одновалентной ртути $\text{Hg}_2(\text{Br}, \text{I})_2$ ”, Материалы III Международной научно-технической школы-конференции «Молодые ученые — науке, технологиям и профессиональному образованию в электронике», Россия, Москва, с. 137–140 (2005)
9. Ю.Ф.Марков, К.Кнорр, Е.М.Рогинский. “Диффузное рентгеновское рассеяние и нанокластеры в модельных сегнетоэластиках Hg_2Br_2 ”, ФТТ, 48 (9), с.1670–1675 (2006)