

Двумерные низкочастотные колебания кристаллической решетки $K_4LiH_3(SO_4)_4$

© С.В. Карпов, К.В. Тимофеев

Научно-исследовательский институт физики при Санкт-Петербургском государственном университете, 198904 Петродворец, Россия

(Поступила в Редакцию 11 октября 1996 г.)

Интерес к кристаллам нового типа $Me^I LiH_3(BO_4)_4$, где Me^I — щелочной металл (K, Na, Cs, Rb), а BO_4 — сульфат- или селенат-ион, вызван прежде всего их необычными свойствами: это и сегнетоэластики, и суперионики с рядом фазовых переходов. Именно это обусловило изучение диэлектрических [1] и тепловых [2] свойств одного из представителей этого семейства — кристалла кислого калий-литий сульфата, $K_4LiH_3(SO_4)_4$ (KLHS), а также исследование спектров мандельштам-бриллюэновского рассеяния [3] и комбинационного рассеяния (КР) [4,5] света. Изучение КР кристалла KLHS позволило обнаружить ряд низкочастотных линий, что позволило высказать [5] предположение о квазислоистой структуре кристалла. Интерес к таким слоистым структурам высок из-за важности использования двумерных сеток для понимания возбуждений плоского типа. В связи с этим нами предпринят более подробный анализ низкочастотного спектра этого кристалла.

Спектр КР кристалла KLHS в области низких частот при комнатной температуре показан на рисунке. Спектр получен на спектрометре ДФС-24 при возбуждении кристалла аргоновым лазером ($W = 300$ mW, $\lambda = 488$ nm). Спектральная ширина щели составляет 2.5 cm^{-1} . В спектре в области $0-50$ cm^{-1} наблюдаются две очень низкочастотные и узкие линии с частотами 21 и 25 cm^{-1} , трактовка которых требует привлечения нетрадиционного подхода. Наблюдаются эти линии в поляризациях, соответствующих движениям в плоскости, перпендикулярной оси Z . Ширина обсуждаемых линий (около 3 cm^{-1}) мала для обычных линий кристаллической решетки и в 3 раза меньше, чем у линии 39 cm^{-1} . В кристаллах ионного типа, к которым относится KLHS, такие низкочастотные колебания наблюдаются лишь в структурах с тяжелыми ионами, например в HgI_2 [6].

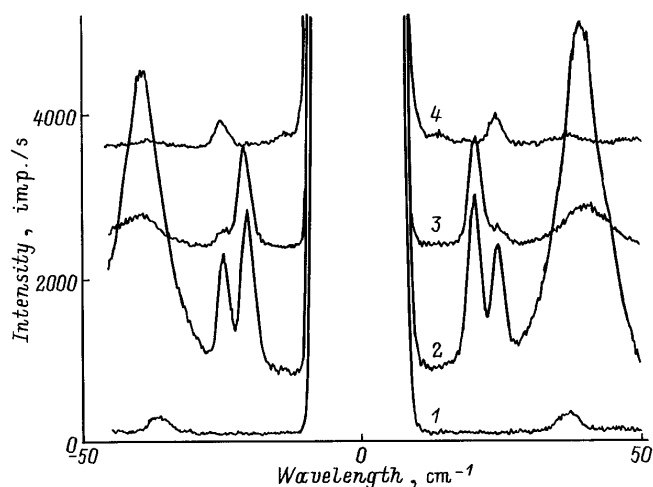
Рентгеноструктурные данные кристалла известны: пространственная группа $C_4^2-P4_1$ (или $C_4^4-P4_3$), $z = 4$, $a = b = 7.403$ Å, $c = 28.725$ Å, плотность кристалла составляет 2.3 g/cm^3 [7]. Они прямо не указывают на слоистое строение, однако спектроскопические результаты [5] свидетельствуют, скорее, в пользу модели со слоями, перпендикулярными оси Z . В большинстве слоистых кристаллов силы связи между атомами внутри слоя значительно больше, чем силы между отдельными слоями. Правдоподобно, что в KLHS слои могут быть образованы ионами SO_4^{2-} ,

связанными между собой водородными связями и дополнительно объединенными малыми по размеру положительными ионами лития, обладающими сильным поляризующим действием. В элементарной ячейке кристалла находятся четыре таких слоя на расстоянии 7.181 Å (см. рисунок в [5]).

Слоистая структура позволяет значительно упростить рассмотрение колебаний, поскольку колебания решетки можно разделить на межслоевые и внутрислоевые, причем межслоевые (сдвиговые колебания слоев) в большинстве случаев активны в спектрах КР [8]. Такие колебания аналогичны колебаниям в модели одномерной цепочки, и, как показано в [9], для колебаний в случае, когда соседние слои сдвигаются относительно друг друга в противофазе, в ряде кристаллов с хорошей точностью выполняется соотношение

$$\omega^2 = 4C_{44}/\rho d^2.$$

Здесь C_{44} — упругая постоянная, ρ — плотность, d — расстояние между соседними слоями, ω — круговая частота сдвиговых колебаний решетки. Если в элементарной ячейке кристалла находятся четыре слоя, существуют четыре типа колебаний, отличающихся фазовыми соотношениями между движениями соседних слоев, причем частота самого высокочастотного колебания дается приведенной формулой. Кроме этого движения в решетке должны присут-



Спектр КР кристалла KLHS в области колебаний решетки при 300 К. Поляризации: 1 — yz , 2 — xx , 3 — yx , 4 — zz .

ствовать дважды вырожденное колебание, соответствующее взаимному движению пар слоев, с частотой в $\sqrt{2}$ раз меньшей, чем у самого высокочастотного, и синфазное движение всех четырех слоев, соответствующее акустическому движению с нулевой частотой. Применительно к кристаллу KLHS расчет по формуле с данными по упругим константам из [3] ($C_{44} = 0.91 \cdot 10^{-10} \text{ N/m}^2$) дает для противофазного движения соседних слоев и противофазного движения пар слоев частоты 28 и 20 cm^{-1} соответственно. Реально наблюдаемые в спектре КР частоты 25 и 21 cm^{-1} достаточно хорошо совпадают с расчетными данными.

Таким образом, можно считать, что ионный кристалл $K_4LiH_3(SO_4)_4$ обладает псевдослоевой структурой.

Список литературы

- [1] T. Wolejko, P. Piskunowicz, T. Breczewski, T. Krajewski. *Ferroelectrics* **81**, 175 (1988).
- [2] P. Piskunowicz, T. Breczewski, T. Wolejko. *Phys. Stat. Sol. (a)* **114**, 2, 505 (1989).
- [3] B. Mroz, R. Laiho. *Phys. Stat. Sol. (a)* **115**, 575 (1989).
- [4] С.В. Карпов, Т. Краевский, К.В. Тимофеев. *ФТТ* **37**, 8, 2257 (1995).
- [5] С.В. Карпов, Т. Краевский, К.В. Тимофеев. Кристаллография. В печати.
- [6] Н.М. Белый, А.В. Бобров, И.С. Горбань, В.А. Губанов. *УФЖ* **31**, 1161 (1986).
- [7] F.J. Zuniga, G. Extebarria, G. Madariaga, T. Breczewski. *Acta Cryst.* **C46**, 1199 (1990).
- [8] R. Zallen, M. Slade. *Phys. Rev.* **B9**, 1627 (1974).
- [9] T. Kuzuba, M. Ishi. *Phys. Stat. Sol. (b)* **155**, K13 (1989).