

Влияние одноосных давлений на инфракрасные спектры кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

© В.И. Стадник, Н.А. Романюк, Н.Р. Тузяк

Львовский национальный университет им. И. Франко,
79005 Львов, Украина

E-mail: vasylstadnyk@ukr.net

(Поступила в Редакцию 31 июля 2006 г.)

Впервые исследованы инфракрасные спектры отражения механически свободного и зажато одноосными давлениями кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в спектральной области $800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ вдоль трех кристаллофизических направлений. С помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига получены дисперсионные и барические зависимости оптических постоянных: показателя преломления n , действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости, а также частот продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} колебаний, константа затухания γ и сила осциллятора f механически свободного и зажато кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Обнаружено значительное барическое изменение главных полос отражения, что обусловлено влиянием одноосных давлений на тетраэдрические остовы NH_4 и SO_4 .

PACS: 78.30.Am, 78.20.Nr

1. Введение

Кристаллы сульфата аммония (СА), $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, при комнатной температуре являются неполярными и принадлежат к пространственной группе симметрии $Pnma$ орторомбической сингонии. Ниже $T_C = 223\text{ K}$ они претерпевают фазовый переход (ФП) без изменения числа формульных единиц в элементарной ячейке ($Z = 4$) и становятся сегнетоэлектриками с пространственной группой симметрии $Pna2_1$ [1,2]. ФП сопровождается значительным скачком деформации, а спонтанная поляризация P_S и ниже T_C уменьшается по величине и изменяет знак в районе 85 K [3,4]. Это свидетельствует о наличии нескольких температурно-зависимых вкладов в P_S от разных подрешеток и компенсации этих вкладов в районе 85 K [4,5].

Детальные структурные исследования пара- и сегнетоэлектрической фаз кристалла СА дали возможность обнаружить в структуре упорядочивающиеся элементы [6]. В качестве возможных неупорядоченных элементов рассматривались группы NH_4 (1) NH_4 (2) и SO_4 . Соответственно были рассчитаны и сопоставлены разные модели структуры в параэлектрической фазе. Авторы пришли к выводу, что SO_4 -тетраэдры в парафазе не имеют двух положений равновесия и движутся в одноминимумном потенциале с достаточно большой амплитудой.

Данные радиоспектроскопических исследований свидетельствуют о том, что ионы аммония находятся, кроме того, в состоянии интенсивной реориентации, и структурно-неэквивалентные ионы деформированы как в пара-, так и в сегнетоэлектрической фазе [7], а ФП относится к переходам типа порядок–беспорядок.

Предварительные исследования ИК-спектров отражения кристаллов СА позволили установить [8,9], что в диапазоне внутренних колебаний ионов ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$) существуют три четкие полосы, частоты которых возрастают при понижении температу-

ры до T_C . Однако исследования влияния внешних полей на ИК-спектры кристаллов СА не проводились.

Ранее исследовалось влияние одноосного давления на спектральные и температурные зависимости показателей преломления ряда изоморфных кристаллов СА, которые позволили установить значительную барическую чувствительность электронной подсистемы этих кристаллов, что проявлялось в сильном смещении по энергетическому спектру положений эффективных полос ультрафиолетового и инфракрасного осцилляторов [10].

Поэтому интересным является исследование воздействия одноосных давлений на ИК-спектры с целью выяснения их избирательного влияния на динамику и пространственную ориентацию отдельных структурных элементов кристаллов СА.

2. Методика эксперимента

Исследования влияния одноосных давлений на ИК-спектры кристаллов СА проводились с помощью спектрофотометра UR-20, причем были использованы специальные приспособления для приложения одноосного давления. Прибор UR-20 является призмочным автоматизированным спектрофотометром, который дает возможность проводить измерения в диапазоне $400\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$ ($25\text{--}2\text{ }\mu\text{m}$).

Кристаллы СА выращивались из водного раствора методом понижения температуры. Ориентация образцов проводилась по виду коноскопических фигур с помощью поляризационного микроскопа.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ИК-спектры отражения кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре в спектральном диапазоне $800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ для трех поляриза-

Таблица 1. Барическое изменение положения полос отражения (cm^{-1}) кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре ($\sigma_m \sim 100 \text{ bar}$)

Направление поля E и давления σ	ν_3		ν_4	
	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$
X	1164	1159	1461	1456
Y	1160	1164	1446	1449
Z	1155	1158	1445	1449

ций света. В данном диапазоне спектра отражения обнаружены две четкие полосы, обладающие значительной дисперсией (табл. 1).

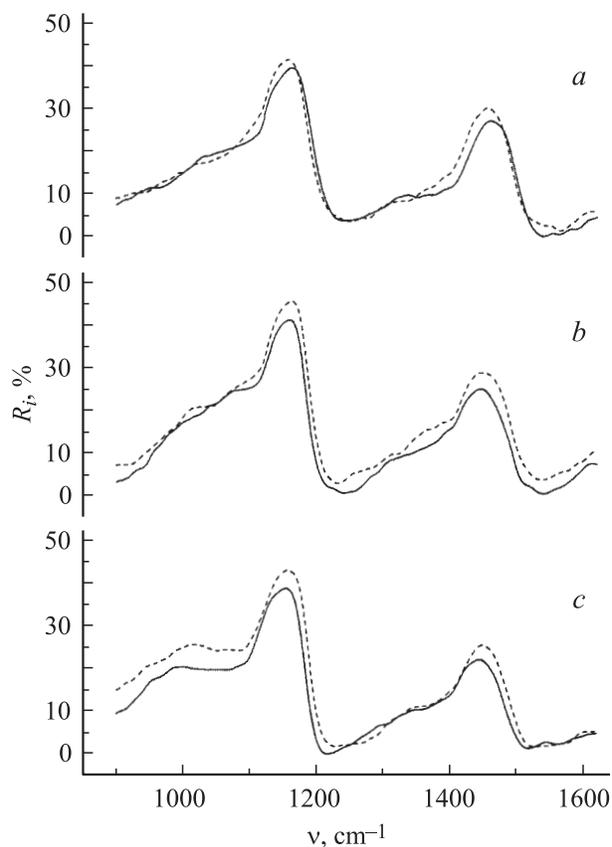
Диапазон спектра $10\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ отвечает решеточным колебаниям NH_4^+ [11], которые ответственны за сегнетоэлектрическое состояние исследуемого кристалла, а диапазон спектра $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ отвечает внутренним колебаниям ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} . Установлено, что в данном диапазоне частот в спектрах отражения в кристалле СА для трех поляризаций света существуют две четкие полосы с максимумами при $1155\text{--}1164 \text{ cm}^{-1}$ (полоса II, наиболее интенсивная) и при $1445\text{--}1461 \text{ cm}^{-1}$ (полоса III).

Согласно теории групп, свободный радикал тетраэдрической структуры имеет симметрию T_d и девять внутренних мод: одиночную продольную (ν_1), двойную поперечную (ν_2), тройную продольную (ν_3) и тройную поперечную (ν_4), среди которых только ν_3 и ν_4 являются активными в ИК-области [12]. Моды ν_1 и ν_2 в кристалле расщепляются на невырожденные моды и становятся также активными в ИК-спектрах поглощения. При этом моды $\nu_2 = 968\text{--}986 \text{ cm}^{-1}$ и $\nu_3 = 1155\text{--}1164 \text{ cm}^{-1}$ соответствуют колебаниям тетраэдра SO_4 , а мода $\nu_4 = 1445\text{--}1461 \text{ cm}^{-1}$ — колебаниям тетраэдра NH_4 .

Установлено, что под влиянием одноосного давления вдоль кристаллографических направлений наблюдается значительное изменение ИК-спектров отражения кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (рис. 1), причем имеет место изменение как интенсивности, так и положения максимумов основных пиков отражения. Так, для поляризации света $E \parallel X$ и одноосного давления σ_x интенсивность полосы II возрастает приблизительно на 10%, а положение ее максимума смещается в сторону меньших энергий на $\partial\nu_3 \sim 5 \text{ cm}^{-1}$ для $\sigma_x = 100 \text{ bar}$, при этом $\partial\lambda_3/\partial\sigma \sim 4 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}/\text{bar}$. Для полосы III обнаружены похожие барические зависимости: увеличение интенсивности полосы отражения на 5% и смещение пика отражения в сторону меньших энергий на $\partial\nu_4 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ ($\partial\lambda_4/\partial\sigma \sim 3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}/\text{bar}$). Для поляризации света $E \parallel Y$ при одноосном давлении σ_y интенсивность полосы II также увеличивается приблизительно на 12%, тогда как положение ее максимума смещается в сторону больших энергий на $\partial\nu_3 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ для

$\sigma_x = 100 \text{ bar}$, при этом $\partial\lambda_3/\partial\sigma \sim 3 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}/\text{bar}$. Интенсивность полосы III увеличивается, а положение ее пика смещается в сторону больших энергий на $\partial\nu_4 \sim 3 \text{ cm}^{-1}$. Для поляризации света $E \parallel Z$ при воздействии давления в данном направлении интенсивности полос II и III увеличиваются наиболее сильно (~ 15 и 11%), при этом полосы смещаются в коротковолновую область спектра на $\partial\nu_3 \sim 3 \text{ cm}^{-1}$ и $\partial\nu_4 \sim 4 \text{ cm}^{-1}$ соответственно.

С помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига из спектров отражения получены барические изменения спектральных зависимостей оптических постоянных: показателя преломления n , действительной ε_1 и мнимой ε_2 частей диэлектрической проницаемости кристалла СА вдоль трех кристаллофизических осей (рис. 2–4). Обнаружено резкое увеличение показателя преломления в области полос поглощения, а именно: $\partial n/\partial\lambda \sim 5.441$ (полоса II) и $1.362 \mu\text{m}^{-1}$ (полоса III). Изменение показателя преломления вдали от полосы поглощения соответствует нормальной дисперсии $\partial n/\partial\lambda < 0$. Сравнение величины нормальной дисперсии в данных областях с дисперсией в видимой части спектра свидетельствует об их приблизительном равенстве.

**Рис. 1.** Спектральная зависимость коэффициента отражения R_i кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре для разных поляризаций и направлений приложения давления $\sigma_m = 100 \text{ bar}$. a — $E \parallel X$, b — $E \parallel Y$, c — $E \parallel Z$. Сплошные линии — механически свободный, штриховые линии — зажатый образец.

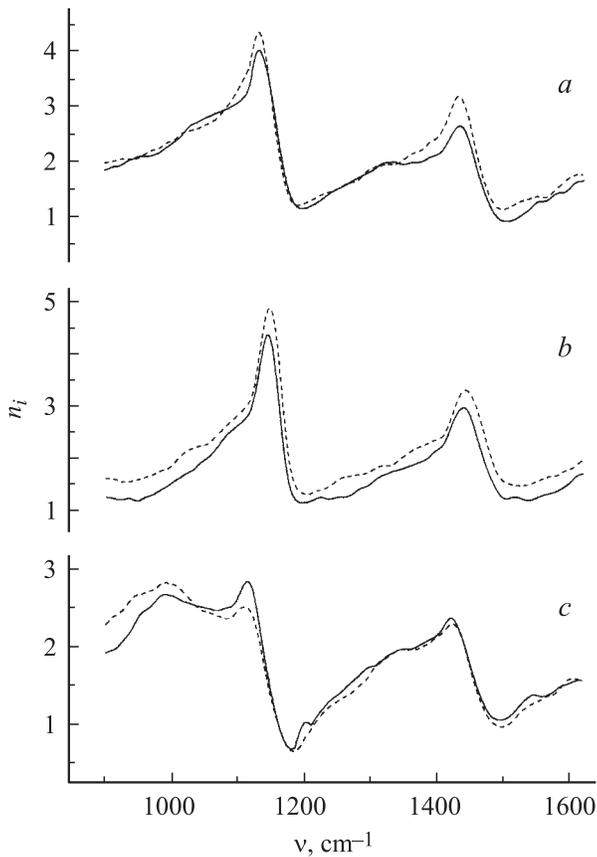


Рис. 2. Спектральная зависимость показателя преломления n_i кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре для разных поляризацій и направлений приложения давления $\sigma_m = 100 \text{ bar}$. *a* — $E \parallel X$, *b* — $E \parallel Y$, *c* — $E \parallel Z$. Сплошные линии — механически свободный, штриховые — зажатый образец.

Так, например, $\partial n/\partial \lambda \sim 0.017 \mu\text{m}^{-1}$ в спектральной области $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, тогда как $\partial n/\partial \lambda \sim 0.013 \mu\text{m}^{-1}$ в видимой части спектра (последнее значение получено в результате измерения показателя преломления интерференционным методом Обреимова).

Как видно из рис. 2, в направлениях X и Y показатель преломления существенно увеличивается ($\delta n \sim 0.5\text{--}0.8$), тогда как в направлении Z он уменьшается. Характер изменения показателей преломления в ИК-области воссоздает характер поведения n в видимой части спектра. Ранее [12] для большинства кристаллов типа A_2BX_4 (LiKSO_4 , LiBrSO_4 , RbNH_4SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{BeF}_4$) установлено барическое увеличение показателей преломления $\delta n \sim 10^{-2}\text{--}10^{-3}$, что обусловлено в первую очередь увеличением плотности частиц кристалла. Если исходить из известной формулы Лорентц–Лоренца

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4}{3} \pi N \alpha \quad (1)$$

(n — показатель преломления, α — электронная поляризуемость, N — число частиц в единице объема), видно,

что увеличение показателя преломления, обусловленное одноосным давлением, ведет к увеличению α_i кристалла. Из графика видно также незначительное барическое смещение пиков, что соответствует барическому смещению максимумов полос в ИК-спектрах отражения.

Исходя из рассчитанных дисперсионных кривых действительной ε_1 (рис. 3) и мнимой ε_2 (рис. 4) частей диэлектрической проницаемости были определены частоты продольных колебаний ω_{LO} (как минимумы функции ε_1) и частоты поперечных колебаний ω_{TO} (как максимумы функции ε_2) для механически свободных и одноосно зажатых кристаллов (табл. 2).

Константа затухания γ определялась как полуширина соответствующего максимума кривой ε_2 , а сила осциллятора — как величина

$$f \sim n^2(\omega_{LO} - \omega_{TO}), \quad (2)$$

где n — показатель преломления с высокочастотной стороны от соответствующей полосы.

Как видно из табл. 2, одноосные давления σ_x и σ_y ведут к уменьшению частот продольных и поперечных колебаний в обеих полосах отражения, тогда как

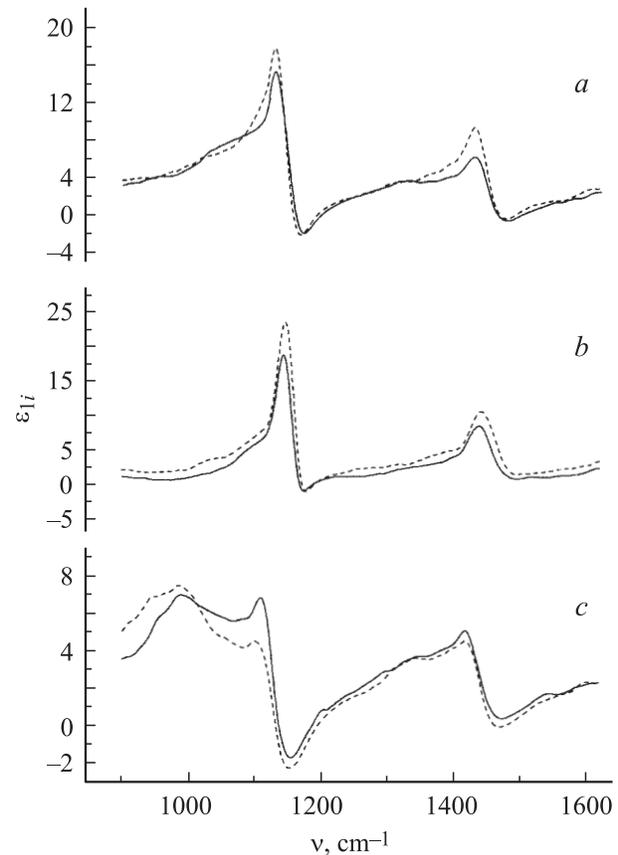


Рис. 3. Спектральная зависимость действительной части комплексной диэлектрической проницаемости ε_1 кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре для разных поляризацій и направлений приложения давления $\sigma_m = 100 \text{ bar}$. *a* — $E \parallel X$, *b* — $E \parallel Y$, *c* — $E \parallel Z$. Сплошные линии — механически свободный, штриховые — зажатый образец.

Таблица 2. Частоты продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} (cm^{-1}) колебаний, константа затухания γ и сила осциллятора f механически свободного и зажатого ($\sigma_m = 100 \text{ bar}$) кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

Направление	ω_{LO}		ω_{TO}		γ		f	
	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$
$E \parallel X$	1176	1167	1154	1147	40	33	198	165
	1483	1474	1453	1448	68	61	50	41
$E \parallel Y$	1178	1177	1162	1160	23	21	144	134
	1497	1494	1460	1463	76	72	78	49
$E \parallel Z$	1153	1157	1128	1132	34	29	131	130
	1473	1475	1438	1440	72	69	70	67

давления σ_z смещают эти частоты в сторону более высоких энергий. Кроме того, одноосные давления вдоль трех кристаллографических направлений уменьшают константу затухания и силу осциллятора полосы III и увеличивают силу осциллятора полосы II.

Проанализируем полученные результаты исходя из структуры данного кристалла. Структура параэлектрической фазы, стабильной при комнатной температуре, является разупорядоченной по отношению к ориента-

ции тетраэдрических (T) групп, которые совершают либрационные колебания большой амплитуды вокруг псевдогексагональной оси c и оси b . Базовая ячейка кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ содержит два псевдогексагональных каркаса с тетраэдрами SO_4 и NH_4 . В каркасе каждый SO_4 -тетраэдр развернут против часовой стрелки вокруг оси c , а NH_4 -тетраэдр — по часовой стрелке. Такой каркас для данного кристалла принимают за положительный. Тогда для параэлектрической фазы характерным является беспорядок, т.е. повороты „ \pm “ в каждом шаре. При приближении к точке ФП при $T = 223 \text{ K}$ со стороны высоких температур наблюдались четко выраженные пики диффузного рентгеновского рассеяния. Их положение и форма свидетельствовали о наличии корреляции в ориентациях T -групп вдоль псевдогексагональной оси. Сделан вывод [2], что в фазе II наиболее вероятно модуляция за счет поворотов T -групп или может иметь место статистическое распределение размеров микрообластей с разным соотношением углов поворота в соседних промежутках.

Понятно, что приложение одноосных давлений вдоль осей a и b будет тормозить повороты T -групп вокруг оси c , потому что эти давления будут зажимать элементарную ячейку. Это также проявляется в уменьшении частот продольных и поперечных колебаний при воздействии указанных давлений. Наблюдаемое барическое уменьшение сил осциллятора соответствующих полос свидетельствует об уменьшении либрационных колебаний большой амплитуды как тетраэдров SO_4 , так и NH_4 .

Ввиду того что несколько большие барические изменения (как по интенсивности, так и по частоте) обнаружены для полосы II, которая ответственна за колебания тетраэдра SO_4 , можно предположить, что эти колебания являются определяющими для физических свойств данного кристалла. Хотя нельзя преуменьшать роль колебаний тетраэдров NH_4 -групп. Данные результаты согласуются с выводами авторов [11] о том, что тетраэдры SO_4 , находящиеся в парафазе, не имеют двух положений равновесия и движутся в одноминимумном потенциале с достаточно большой амплитудой ($\sim 70^\circ$), поскольку R -фактор для модели с двумя положениями SO_4 -групп не уменьшался относительно модели с одним

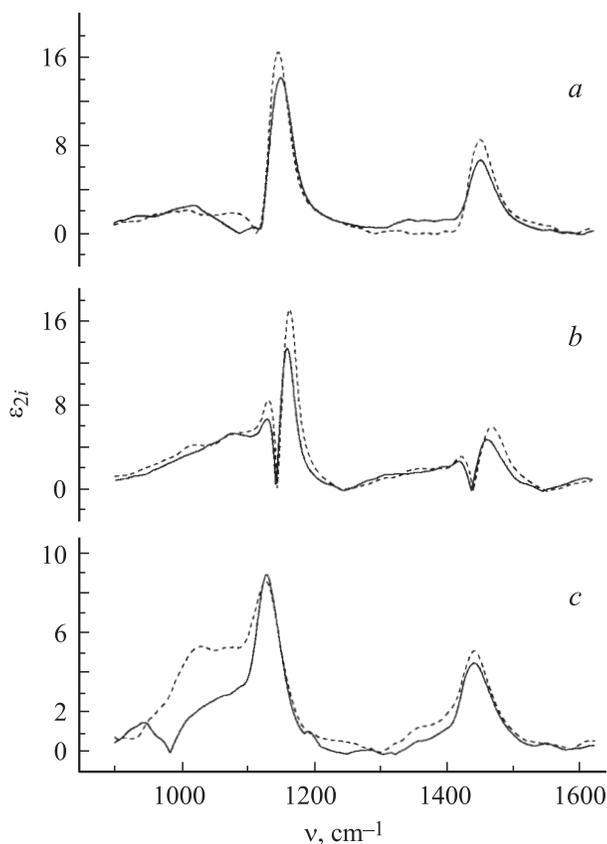


Рис. 4. Спектральная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при комнатной температуре для разных поляризации и направлений приложения давления $\sigma_m = 100 \text{ bar}$. a — $E \parallel X$, b — $E \parallel Y$, c — $E \parallel Z$. Сплошные линии — механически свободный, штриховые — зажатый образец.

положением, а искажения SO_4 -групп были значительными. Не наблюдалось понижения R -фактора и в модели с двумя положениями для атома водорода.

Тетраэдрические SO_4 -группы коллективным образом изменяют свою ориентацию, положение и величины искажений в точке ФП, что обуславливает частичное упорядочение аммонийных групп. Последние сохраняют возможность реориентации ниже температуры ФП. Упорядочение NH_4 -ионов является вторичным процессом.

4. Заключение

Таким образом, впервые исследованы ИК-спектры отражения механически свободного и зажато одноосными давлениями кристалла СА в спектральной области $800\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ вдоль трех кристаллофизических направлений. С помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига получены дисперсионные и барические зависимости оптических постоянных: показателя преломления n , действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости, а также рассчитаны параметры, характеризующие ИК-дисперсию: частоты продольных ω_{LO} и поперечных ω_{TO} колебаний, константа затухания γ и сила осциллятора f механически свободного и зажато одноосными давлениями кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Обнаружено значительное барическое изменение главных полос отражения как по интенсивности, так и по частоте, что объясняется влиянием одноосных давлений на структуру кристалла, а именно на тетраэдрические остовы NH_4 и SO_4 .

Список литературы

- [1] S. Ahmed, A.M. Shamah. *Phys. Stat. Sol. (a)* **99**, 131 (1987).
- [2] К.С. Александров, Б.В. Безносиков. Структурные фазовые переходы в кристаллах (семейство сульфата калия). Наука, Новосибирск (1993). 286 с.
- [3] H.G. Unruh, U. Rüdiger. *J. de Phys.* **33**, (Suppl. C-2), C77 (1972).
- [4] H.G. Unruh. *Solid State Commun.* **8**, 1951 (1970).
- [5] H.G. Unruh, E. Sailer, H. Hussinger. et al. *Solid State Commun.* **25**, 871 (1978).
- [6] K. Hasebe. *J. Phys. Soc. Jap.* **50**, 1266 (1981).
- [7] D.E. O'Reilly, T. Tsang. *J. Chem. Phys.* **46**, 1291 (1967).
- [8] Sook-Li Kwun, Soon Gul Lee, Sang Youl Kim. *Jap. J. Appl. Phys.* **24** (Suppl. 24-2), 528 (1985).
- [9] Г.Н. Жижин, Т.П. Мясников, В.Н. Роговой. *ФТТ* **17**, 1270 (1975).
- [10] В.И. Стадник, М.О. Романюк, Л.Т. Карплюк. *УФЖ* **49**, 808 (2004).
- [11] K. Hasebe, S. Tanisaki. *J. Phys. Soc. Jap.* **42**, 568 (1977).
- [12] M.O. Romanjuk, V.Y. Stadnyk. *Cond. Matter Phys.* **2**, 711 (1999).