

Рамановские исследования температурного поведения внутренних колебаний ионов аммония в смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ и $Rb_{1-x}A_xDP$

А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, И. А. Таранова

Харьковский национальный университет им. В. Н. Каразина, пл. Свободы, 4, г. Харьков, 61077, Украина
E-mail: Alexander.V.Vankevich@univer.kharkov.ua

Статья поступила в редакцию 30 июня 2000 г.

В смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с различным содержанием аммония ($x = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82$) в интервале температур 4,2–300 К исследованы рамановские спектры в области частот внутренних колебаний ионов аммония. Анализ температурных зависимостей частот и полуширин линий внутренних колебаний ионов аммония подтверждает тот факт, что в параэлектрической фазе положение ионов аммония в решетке кристаллов не фиксировано, т.е. они совершают перескоки с изменением положения центра масс. Определены энергии активации таких переориентационных процессов. Обнаружено, что при температурах порядка 110–120 К для кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ всех концентраций происходит скоррелированная фиксация ионов аммония в решетке, приводящая к формированию антисегнетоэлектрической кластерной структуры. Такая структура для кристаллов с концентрациями $x = 0,22; 0,32; 0,53$ сохраняется в фазе структурного стекла до температур жидкого гелия, а для кристаллов с $x = 0,74; 0,82$ — до температур антисегнетоэлектрического фазового перехода T_N (68,5 и 80,5 соответственно). Аналогичные процессы обнаружены и в изоструктурном кристалле $Rb_{0,20}(NH_4)_{0,80}H_2PO_4$.

У змішаних кристалах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ із різноманітною концентрацією амонію ($x = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82$) в інтервалі температур 4,2–300 К досліджено раманівські спектри в області частот внутрішніх коливань іонів амонію. Аналіз температурних залежностей частот та напівширин ліній внутрішніх коливань іонів амонію підтверджує той факт, що у параелектричній фазі положення іонів амонію у ґратці кристалів не фіксовано, тобто вони роблять перескоки зі зміною положення центра мас. Визначено енергії активації таких переорієнтаційних процесів. Виявлено, що при температурах порядку 110–120 К для кристалів $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ усіх концентрацій відбувається зкорельована фіксація іонів амонію в ґратці, яка призводить до формування антифероелектричної кластерної структури. Така структура для кристалів із концентраціями $x = 0,22; 0,32; 0,53$ зберігається у фазі структурного скла до температур рідкого гелію, а для кристалів із $x = 0,74; 0,82$ — до температур антифероелектричного фазового переходу T_N (68,5 та 80,5 відповідно). Аналогічні процеси виявлено й у ізоструктурному кристалі $Rb_{0,20}(NH_4)_{0,80}H_2PO_4$.

PACS: 78.30.Ly, 63.50.+x

Низкотемпературный фазовый переход (ФП) в кристаллах семейства KDP традиционно принято рассматривать как ФП типа порядок—беспорядок, связанный с упорядочением протонной подсистемы на O—H...O связях тетраэдров $PO_4(AsO_4)$ [1–3]. Такой механизм ФП принят для всего семейства кристаллов независимо от характера низкотемпературной фазы. Так, если в параэлектрической (ПЭ) фазе положение протонов вдоль связи не фиксировано, т.е. они туннелируют между двумя равновероятными положениями, то в

низкотемпературной фазе положение протонов становится упорядоченным: теперь вблизи каждого тетраэдра $PO_4(AsO_4)$ находится только два протона. Однако если в кристаллах $KH_2PO_4(KDP)$, $RbH_2PO_4(RDP)$, $KH_2AsO_4(KDA)$ и т.д. оба протона находятся вблизи «верхних» либо вблизи «нижних» углов тетраэдров $PO_4(AsO_4)$, то в кристаллах $NH_4H_2PO_4(ADP)$ и $NH_4H_2AsO_4(ADA)$ один протон находится вблизи «верхнего», а другой вблизи «нижнего» углов тетраэдров. В первом случае реализуется сегнетоэлектрическая (СЭ),

во втором — антисегнетоэлектрическая (АСЭ) фаза.

В смешанных же кристаллах СЭ—АСЭ при понижении температуры возникает фрустрация протонной подсистемы, вызванная конкуренцией различных типов низкотемпературного упорядочения протонов в составляющих ингредиентах, что приводит к формированию нового неупорядоченного состояния, получившего название структурного (протонного, дипольного) стекла (СС) [4–6].

Недавно в ряде экспериментальных исследований, выполненных методом рамановского рассеяния, было высказано предположение, что сегнетоэлектрический ФП в кристаллах KDP связан с упорядочением локальных искажений тетраэдров PO_4 [7–9]. С другой стороны, при изучении различных фазовых состояний, реализующихся в смешанных кристаллах $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4(\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{DP})$ и $\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4(\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP})$ при низких температурах, было установлено, что существенную роль в механизме ФП в упорядоченную АСЭ фазу и разупорядоченную фазу СС играют ионы аммония [10–16].

На основании анализа температурного поведения формы линии рамановского спектра, соответствующей либрационному колебанию ионов аммония, а также ее частотного положения и полуширины нами был предложен механизм ФП [14], согласно которому в ПЭ фазе положение ионов аммония в решетке кристаллов не фиксировано, они совершают неупорядоченные «перескоки» с изменением положения центра масс по четырем равновероятным положениям, что не противоречит рентгеноструктурным данным, приведенным в работах [17,18] для кристалла ADP в ПЭ фазе. В результате таких «перескоков» ионы аммония приобретают форму почти правильного тетраэдра с мгновенной симметрией, близкой к T_d . По мере понижения температуры частота таких «перескоков» уменьшается, при этом они носят все более и более скоррелированный характер. При температуре T_N происходит фиксация всей сетки ионов аммония в одном из возможных положений, что приводит к АСЭ ФП.

В настоящей работе методом рамановского рассеяния исследован характер поведения внутренних колебаний ионов аммония в смешанных кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ ($x = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82; 1,00$) в интервале температур 4,2–300 К с целью получения дополнительной информации о роли ионов аммония в механизме ФП в различные низкотемпературные фазы.

Методика эксперимента

Методики выращивания монокристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ и определения процентного содержания ингредиентов в твердых растворах подробно изложены в работе [12].

Синтезированные монокристаллы вырезались в виде параллелепипедов размерами 3×3×4 мм. Выбранная лабораторная система координат связана с кристаллографическими осями следующим образом: $X \parallel a$, $Y \parallel b$, $Z \parallel c$. Отметим, что в ПЭ фазе все исследуемые кристаллы имеют тетрагональную симметрию. В фазе СС ($x = 0,22; 0,32$ и $0,53$) общая симметрия кристаллов остается тетрагональной, а в АСЭ фазе ($x = 0,74; 0,82$) понижается до орторомбической [12–16]. Поскольку в ПЭ фазе оси X и Y эквивалентны, в АСЭ фазе любая из них может стать осью антиполяризации. Поэтому при проведении поляризационных измерений оси X и Y для каждого исследуемого образца были зафиксированы произвольно, и выбранная таким образом система координат сохранялась неизменной.

Измерения проведены на автоматизированном спектрометре, выполненном на базе двойного монохроматора ДФС-24. При всех поляризационных измерениях использовалась 90° -я геометрия рассеяния. В качестве источника возбуждения применялся аргоновый лазер ($\lambda = 488,0$ нм; $P_{\text{out}} = 100$ мВт). Сигнал регистрировался с помощью схемы счета фотонов. Измерения проводились в температурном интервале 4,2–300 К при точности измерения и уровне стабилизации температуры 0,1 К.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

В ПЭ фазе все смешанные кристаллы $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ (как и чистые ингредиенты KDP и ADP) имеют пространственную симметрию D_{2d}^{12} с двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Локальная симметрия ионов NH_4 , согласно литературным данным, определена как C_2 [19].

В соответствии с теоретико-групповым анализом в ПЭ фазе колебательное представление для внутренних мод ионов аммония имеет следующий вид [10]:

$$\Gamma_{\text{in}} = 2A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 4E.$$

При этом колебания типа ν_1 проявляются в A_1 - и A_2 -симметриях; ν_2 — в A_1 -, A_2 -, B_1 - и B_2 -симметриях; ν_3 и ν_4 — в B_1 -, B_2 - и E -симметриях. Здесь классификация внутренних колебаний иона NH_4

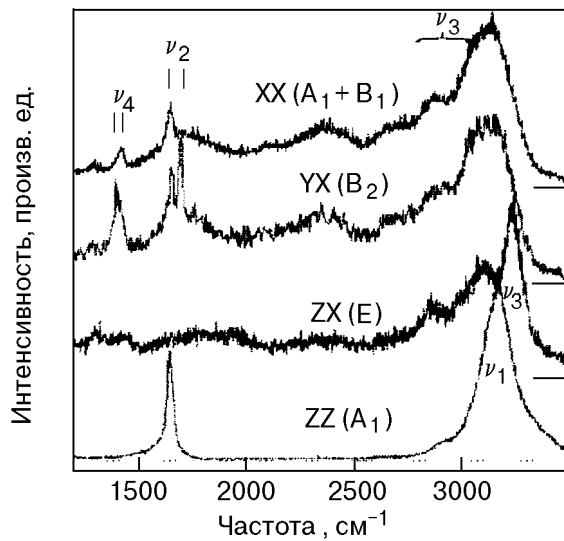


Рис. 1. Рамановские спектры кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ различной симметрии в параэлектрической фазе ($T = 296$ К) в области частот внутренних колебаний ионов аммония. Спектральное разрешение 2 см^{-1} .

дана в обозначениях, принятых для свободной молекулы [20].

Согласно правилам отбора, для группы D_{2d} в рамановских спектрах первого порядка активны колебания A_1^- , B_1^- , B_2^- и E -симметрии. На рис. 1 в качестве примера представлены рамановские спектры для кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ при комнатной температуре в диапазоне частот внутренних колебаний ионов аммония. Видно, что спектры четко поляризованы. Имеется хорошее согласие с результатами теоретико-группового анализа и литературными данными [19,21,22]. При изменении концентрации ингредиентов в смешанных кри-

сталлах рамановские спектры качественно не изменяются, т.е. количество и поляризация линий остаются неизменными. Интенсивность же линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов аммония, понижается пропорционально уменьшению концентрации аммония в смешанных кристаллах. В табл. 1 приведены значения частот и полуширин линий внутренних колебаний ионов аммония в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ в зависимости от концентрации. Как видно из приведенных в табл. 1 значений, частоты всех линий внутренних колебаний в смешанных кристаллах имеют близкую к линейной зависимость от концентрации ионов аммония. При понижении концентрации линии всех внутренних колебаний уширяются, что может быть объяснено изменением локального окружения ионов аммония в решетке смешанных кристаллов. Для кристаллов с малой концентрацией аммония определение частотного положения линий затруднительно вследствие их низкой интенсивности.

Анализ температурного поведения внутренних колебаний ионов аммония

В смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с концентрациями $x = 1,00$; $0,82$ и $0,74$ при температурах $T_N = 148$; $80,5$ и $68,5$ К соответственно реализуется АСЭ ФП [12–16,19]. Симметрия кристалла при ФП понижается от тетрагональной (пространственная группа D_{2d}^{12}) до орторомбической (пространственная группа D_2^4), элементарная ячейка удваивается, при этом локальная симметрия ионов аммония понижается до C_1 [19]. Понижение локальной симметрии ионов аммония должно приводить к полному снятию вырождения внутренних колебаний.

Таблица 1

Частоты и полуширины внутренних колебаний ионов аммония в смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ при различных концентрациях. $T = 296$ К

Концентрация, x	$A_1(\nu_1)$		$A_1(\nu_2)$		$B_2(\nu_2)$		$E(\nu_3)$		$E(\nu_3)$		$B_2(\nu_4)$		$B_1(\nu_4)$	
	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$	ν	$\Delta\nu$
1,00	3162	165	1656	27	1702	17	2862	169	3237	90	1406	24	1437	17
0,82	3165	173	1656	28	1703	17	2864	172	3239	93	1407	26	1435	17
0,74	3166	177	1657	28	1706	17	2865	173	3241	99	1406	27	1434	18
0,53	3168	179	1661	30	1707	20	2865	175	3241	99	1411	32	1434	20
0,32	3170	183	1664	35	1711	22					1411	35	1428	21
0,22	3170	185	1665	32										

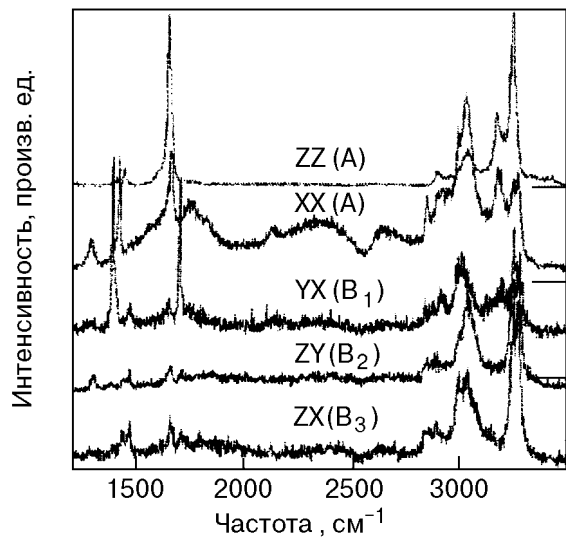


Рис. 2. Рамановские спектры кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ различной симметрии в антисегнетоэлектрической фазе ($T = 4,2$ К) в области частот внутренних колебаний ионов аммония. Спектральное разрешение 2 см^{-1} .

На рис. 2 представлены рамановские спектры кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ в АСЭ фазе ($T_N = 68,5$ К) в области частот внутренних колебаний ионов аммония при температуре жидкого гелия.

При сопоставлении спектров в ПЭ и АСЭ фазах, приведенных на рис. 1 и 2, четко видно, что при ФП наблюдается их существенная трансформация. Возникновение дополнительных линий и проявление их в спектрах различной симметрии связано с удвоением элементарной ячейки при АСЭ ФП и понижением локальной симметрии ионов аммония в решетке кристаллов до симметрии C_1 . Частотное положение линий хорошо согласуется с литературными данными [10,11,19].

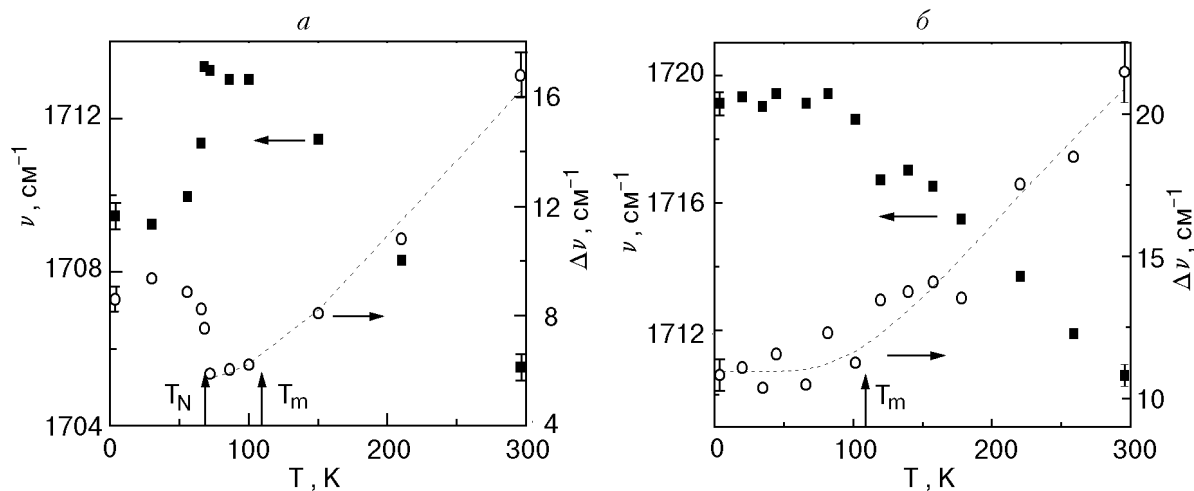


Рис. 3. Температурные зависимости частоты (■) и полуширины (○) линии ν_2 внутреннего колебания ионов аммония (XY-компонента тензора рассеяния) в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ (а) и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (б).

Хотя в смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с концентрацией $x = 0,22; 0,32$ и $0,53$ переход в состояние СС не сопровождается изменением общей симметрии кристаллов [12,14–16], однако рамановские спектры в диапазоне частот внутренних колебаний ионов аммония также несколько трансформируются, что будет показано ниже.

Проведем анализ температурного поведения рамановских линий внутренних колебаний ν_2 и ν_4 ионов аммония в смешанных кристаллах $K_{1-x}A_xDP$. Подобный анализ для линий типа ν_1 и ν_3 достаточно сложен ввиду наличия в частотном диапазоне $\sim 3000 \text{ см}^{-1}$ большого количества широких перекрывающихся линий (см. рис. 2).

Линии внутренних колебаний ν_2 и ν_4 ионов аммония проявляются в рамановских спектрах кристаллов $K_{1-x}A_xDP$ при всех концентрациях во всем температурном интервале как узкие симметричные одиночные линии. Подгонка экспериментальных спектров в данной области частот проводилась одиночной линией лоренцевского типа. На рис. 3–5 представлены температурные зависимости частот и полуширин линий ν_2 и ν_4 внутренних колебаний ионов аммония в смешанных кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ для различных компонент тензора рассеяния в интервале температур $4,2\text{--}300$ К.

Как видно на приведенных рисунках, характер температурного поведения частот и полуширин всех рамановских линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов аммония, для обоих кристаллов идентичен. Существенное отличие наблюдается лишь в области температур ФП.

В обоих кристаллах при понижении температуры наблюдается линейный рост частоты линии внутреннего колебания $\nu_2(B)$ (рис. 3), прекраща-

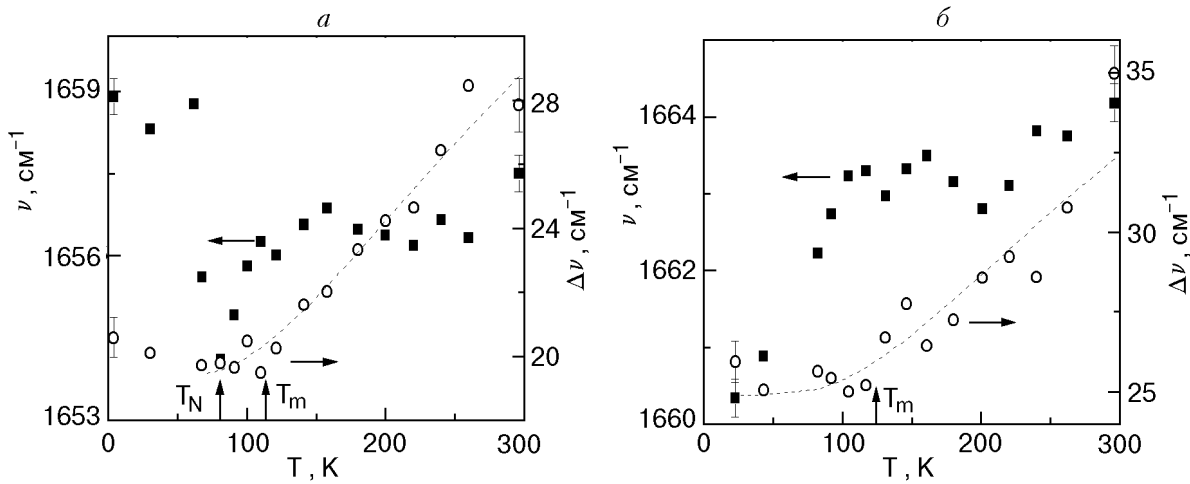


Рис. 4. Температурные зависимости частоты (■) и полуширины (○) линии ν_2 внутреннего колебания ионов аммония (ZZ-компонента тензора рассеяния) в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ (а) и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (б).

ющийся при температурах порядка 110–120 К. В интервале температур 300–110 К частота линии существенно возрастает ($\approx 8 \text{ см}^{-1}$). При дальнейшем понижении температуры частота линии остается практически неизменной вплоть до гелиевых температур для кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$, а для кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ до температуры T_N , ниже которой наблюдается скачкообразное уменьшение частоты линии, что характерно для ФП первого рода.

Частота линии $\nu_2(A)$ внутреннего колебания ионов аммония в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (рис. 4) при понижении температуры до 110–120 К практически не изменяется. При дальнейшем понижении температуры частота линии исследуемого колебания монотонно уменьшается в кристалле $K_{0,68}A_{0,32}DP$ в интервале температуры 110–4,2 К, а в кристалле $K_{0,26}A_{0,74}DP$ до

температуры T_N , ниже которой частота линии скачкообразно возрастает.

Частота линии ν_4 внутреннего колебания ионов аммония в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (рис. 5) при понижении температуры начиная от комнатной линейно уменьшается. При температурах порядка 110–120 К частотное положение линии ν_4 , так же как и линии $\nu_2(B)$, стабилизируется. При дальнейшем понижении температуры частота линии остается практически постоянной в кристалле $K_{0,68}A_{0,32}DP$ до температур жидкого гелия, а в кристалле $K_{0,26}A_{0,74}DP$ до температуры T_N , ниже которой, как и в предыдущих случаях, наблюдается ее скачкообразное изменение, связанное с АСЭ ФП.

Следует обратить внимание на существенное различие в температурном поведении частотного положения рамановских линий, соответствующих различным типам внутренних колебаний ионов

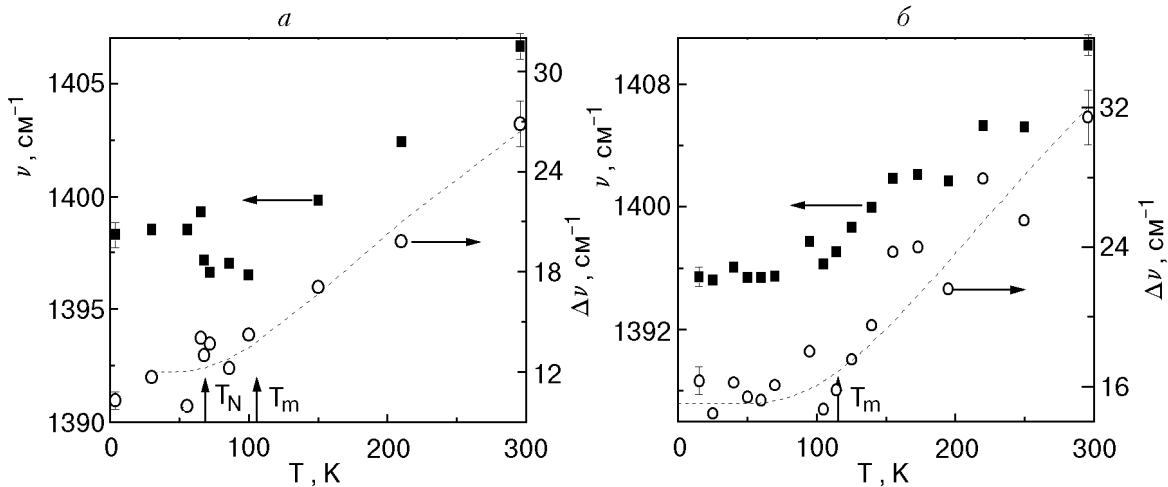


Рис. 5. Температурные зависимости частоты (■) и полуширины (○) линии ν_4 внутреннего колебания ионов аммония (XY-компонента тензора рассеяния) в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ (а) и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (б).

аммония. Так, в обоих кристаллах (рис. 3–5) в температурном интервале 300–120 К частота линии $\nu_2(B)$ возрастает на 8 см^{-1} , линии ν_4 понижается на величину порядка 8 см^{-1} , а частота линии $\nu_2(A)$ практически не изменяется. Это различие можно объяснить в рамках модели, согласно которой в ПЭ фазе положение центра тяжести ионов аммония в решетке кристалла не фиксировано. При понижении температуры частота процессов «перескоков» понижается. Это приводит к возрастающему влиянию окружения ионов аммония в решетке и, следовательно, к увеличивающемуся искажению тетраэдров NH_4 .

На рис. 3–5 также представлены температурные зависимости полуширин линий ν_2 и ν_4 внутренних колебаний ионов аммония в кристаллах $\text{K}_{0,26}\text{A}_{0,74}\text{DP}$ и $\text{K}_{0,68}\text{A}_{0,32}\text{DP}$. Следует отметить, что при понижении температуры начиная от комнатной до температур порядка 110–120 К полуширины линий всех внутренних колебаний монотонно уменьшаются. При дальнейшем понижении температуры значения полуширин линий, так же как и частот линий, остаются практически постоянными для кристаллов $\text{K}_{0,68}\text{A}_{0,32}\text{DP}$ вплоть до гелиевых температур, а для кристаллов $\text{K}_{0,26}\text{A}_{0,74}\text{DP}$ — до температуры T_N .

Подгонка температурных зависимостей полуширин линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов аммония, для всех кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ проводилась в рамках модели, согласно которой полуширина линии определяется суммой ангармонического и переориентационного членов:

$$\delta = \delta_{\text{ang}} + \delta_{\text{reor}} = AT + B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right),$$

где A и B — некоторые константы, а U — величина энергии активации переориентационных процессов [27]. Как было показано нами в работе [14], основной вклад в температурное уширение линий внутренних колебаний ионов аммония дают процессы «перескоков», связанные с изменением положения центра масс ионов в решетке кристаллов. Вращательное движение ионов аммония дает значительно меньший вклад в уширение линий, и при подгонке не учитывалось. Отметим, что для кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ ($x = 0,82$ и $0,74$) при аппроксимации использовались значения полуширин линий в температурном интервале 296 К– T_N .

В табл. 2 представлены значения энергии активации U , полученные в результате такой подгонки. Для сравнения в таблице также приведены

значения энергии активации, полученные из анализа температурной зависимости полуширины линии либрационного колебания ионов аммония в смешанных кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ тех же концентраций по данным работы [14]. Обращает на себя внимание тот факт, что значения энергии активации, полученные из анализа различных типов колебаний ионов аммония, близки.

Таблица 2

Значения энергии активации, полученные в результате подгонки температурной зависимости полуширины рамановских линий различных типов колебаний ионов аммония в кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$

Концентрация, x	Энергия активация U , мэВ			
	lib	$\nu_2(A)$	$\nu_2(B)$	ν_4
0,82	54 ± 2		48 ± 2	32 ± 2
0,74	29 ± 2	33 ± 2	36 ± 2	29 ± 2
0,53	41 ± 2	32 ± 2	33 ± 2	
0,32	36 ± 2	36 ± 2	35 ± 2	30 ± 2
0,22	39 ± 2	32 ± 2		

Примечание: U (lib) — данные работы [14].

Согласно механизму ФП, предложенному в работе [14], низкочастотные процессы «перескоков», связанные с изменением положения центра масс ионов аммония, модулируют все внутренние колебания ионов, что и должно приводить к равенству значений энергии активации.

Фазовый состав смешанных кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ в зависимости от температуры

Анализ x - T фазовой диаграммы смешанных кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$, построенной по данным различных экспериментальных исследований (см., например, [14]), указывает на то, что структурные изменения в кристаллах всех концентраций начинаются уже при температурах порядка 110–120 К. Этот факт подтверждает проведенный выше анализ температурных зависимостей частот и полуширин рамановских линий, соответствующих внутренним колебаниям ионов аммония.

Проанализируем состояния, реализующиеся в смешанной системе $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ при понижении температуры. Как видно из сравнительного анализа рамановских спектров ПЭ (рис. 1) и АСЭ фаз (рис. 2), наиболее существенные изменения в спектрах наблюдаются в области частот полносимметричного внутреннего колебания ν_1 . На рис. 6,а представлены рамановские спектры кри-

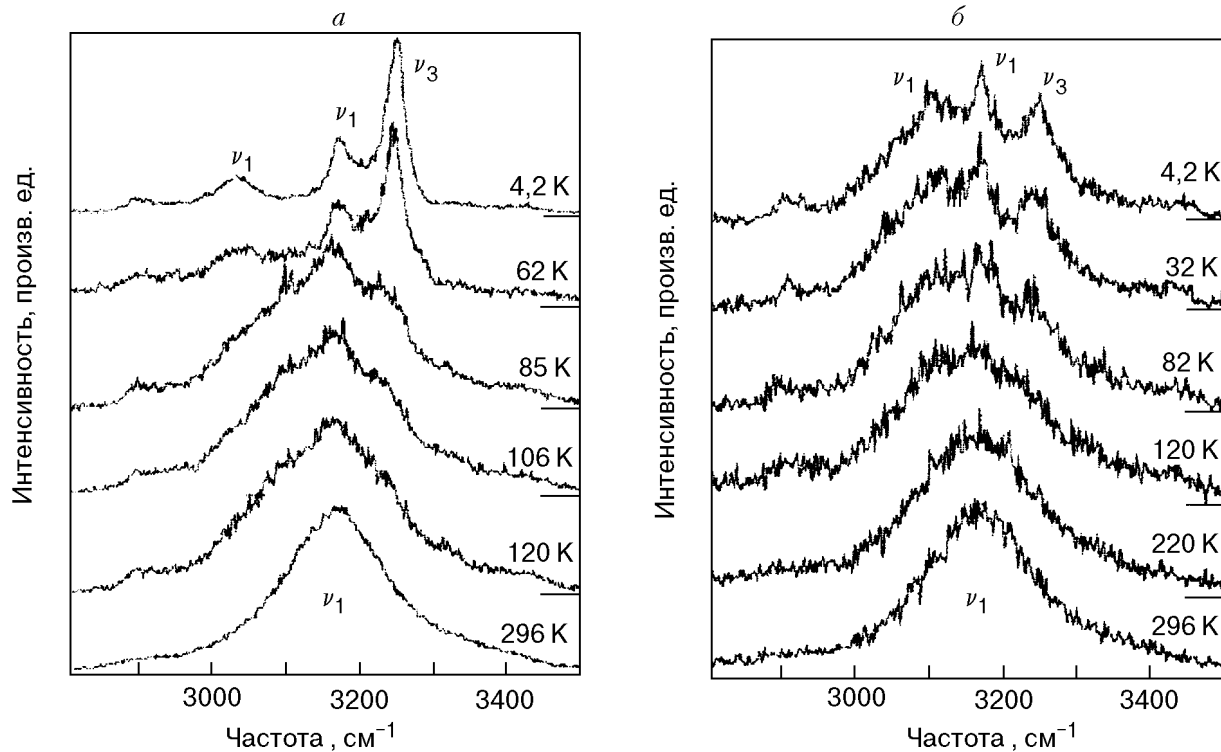


Рис. 6. Рамановские спектры кристаллов $K_{0,26}A_{0,74}DP$ (а) и $K_{0,47}A_{0,53}DP$ (б) для ZZ-компоненты тензора рассеяния при нескольких температурах. Спектральное разрешение 2 см^{-1} . Классификация линий спектра выполнена в соответствии с данными работы [10].

талла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ в области частот $2800\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$ при нескольких температурах для ZZ-компоненты тензора рассеяния. При комнатной температуре (ПЭ фаза) в этом частотном диапазоне наблюдается широкая интенсивная одиночная линия, соответствующая полносимметричному внутреннему колебанию ν_1 ионов аммония.

В АСЭ фазе при $T < T_N = 68,5 \text{ К}$ для ZZ-компоненты тензора рассеяния в рамановских спектрах в этом частотном диапазоне наблюдаются три линии: две линии колебания ν_1 (3030 и 3165 см^{-1}) и одна линия колебания ν_3 (3239 см^{-1}). Однако, как видно на представленном рисунке, изменения в спектрах начинают проявляться уже при температурах, существенно выше температуры T_N . В этом частотном диапазоне аппроксимация рамановских спектров при комнатной температуре проводилась одиночной линией лоренцевского типа. При температурах порядка 120 К наблюдался аномальный рост полуширины этой линии. Поэтому дальнейшая аппроксимация рамановских спектров при $T < 120 \text{ К}$ проводилась тремя линиями лоренцевского типа. На рис. 7,а для кристалла $K_{0,26}A_{0,74}DP$ представлены температурные зависимости частот рамановских линий, полученные в результате такой аппроксимации. Аналогичная температурная эволюция рамановских спектров наблюдается и для кристалла $K_{0,18}A_{0,82}DP$. По-

лученные результаты свидетельствуют о том, что в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ ($x = 0,82$ и $0,74$) при температурах порядка $110\text{--}120 \text{ К}$ начинается формирование АСЭ кластеров, т.е. устанавливается ближний АСЭ порядок. При температурах T_N реализуется АСЭ ФП с установлением дальнего порядка по всему объему кристалла.

В кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с $x = 0,22$; $0,32$ и $0,53$ при понижении температуры в рамановских спектрах наблюдаются аналогичные изменения. На рис. 6,б представлены рамановские спектры кристалла $K_{0,47}A_{0,53}DP$ при нескольких температурах для ZZ-компоненты тензора рассеяния. На рис. 7,б приведены температурные зависимости частот рамановских линий для кристалла $K_{0,68}A_{0,32}DP$, полученные в результате аппроксимации экспериментальных спектров методом, подобным описанному выше.

Сравнительный анализ данных, приведенных на рис. 4–7, дает основание утверждать, что в кристалле $K_{0,47}A_{0,53}DP$ при понижении температуры происходят структурные изменения, аналогичные наблюдаемым в кристалле $K_{0,26}A_{0,74}DP$: в области температур $110\text{--}120 \text{ К}$ начинается скоррелированная фиксация ионов аммония в решетке кристаллов, что приводит к формированию АСЭ кластеров. Соответствующую температуру можно рассматривать как температуру начала замер-

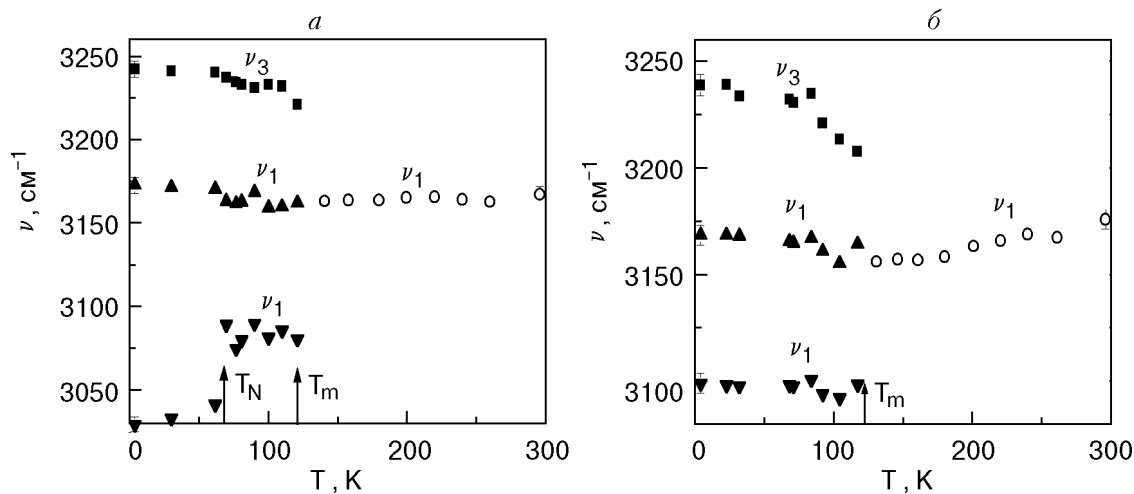


Рис. 7. Температурная зависимость частот линий для ZZ-компоненты тензора рассеяния в кристаллах $K_{0,26}A_{0,74}DP$ (а) и $K_{0,68}A_{0,32}DP$ (б).

зания T_m . Однако в отличие от кристаллов $K_{1-x}A_xDP$ с $x = 0,82$ и $0,74$, в которых при T_N устанавливается дальний порядок и реализуется АСЭ ФП, в кристаллах с $x = 0,22$; $0,32$ и $0,53$ АСЭ кластерная структура сохраняется до температур жидкого гелия. Установлению же дальнего АСЭ порядка и переходу кристалла в АСЭ фазу препятствует большое содержание ионов калия, которые можно рассматривать в качестве «жестких» дефектов, не нарушающих симметрию кристаллов [23].

Образование АСЭ кластеров наблюдается и в других изоморфных смешанных кристаллах семейства KDP [24–26]. Отметим, что подобные процессы, связанные со структурными изменениями, обнаружены нами в смешанных кристаллах $Rb_{0,20}(NH_4)_{0,80}H_2PO_4$, претерпевающих пе-

реход в фазу стекла. На рис. 8 представлены температурные зависимости частоты и полуширины либрационного и внутреннего колебаний ν_2 ионов аммония в $Rb_{0,20}(NH_4)_{0,80}H_2PO_4$. Видно, что характер температурных зависимостей практически идентичен аналогичным зависимостям в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$, приведенным выше.

На всех температурных зависимостях частот и полуширин рассмотренных линий при температурах порядка 120 К отмечены характерные аномалии, связанные с фиксацией ионов аммония в решетке кристаллов. При этой температуре, так же как и в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$, начинается формирование АСЭ кластерной структуры, что подтверждает температурная эволюция рамановских спектров, приведенных на рис. 9. Кроме того, энергии активации, полученные в результа-

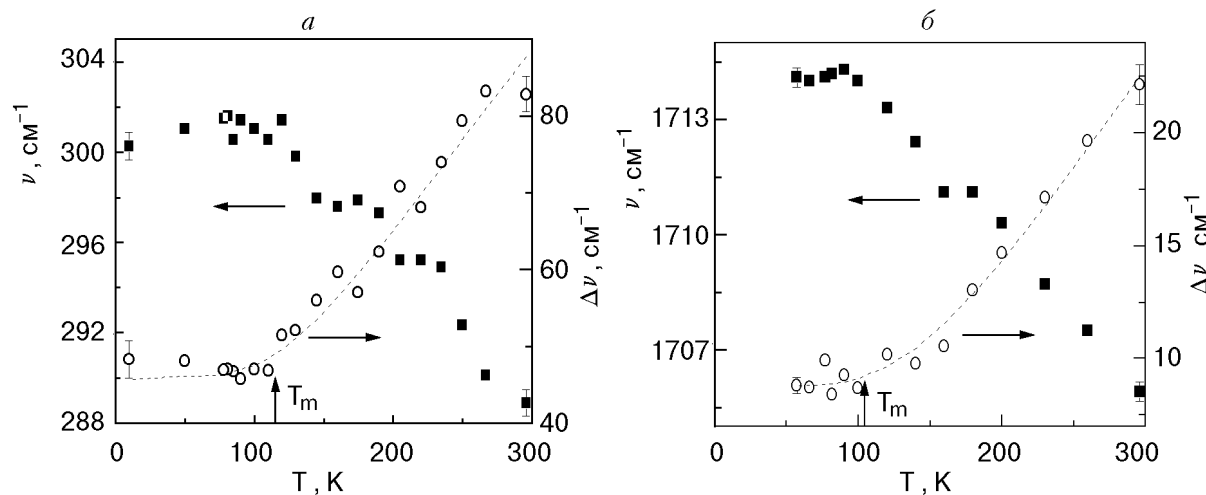


Рис. 8. Температурная зависимость частоты (■) и полуширины (○) либрационного (а) и внутреннего ν_2 (XY-компонента тензора рассеяния) (б) колебаний ионов аммония в кристалле $Rb_{0,20}A_{0,80}DP$.

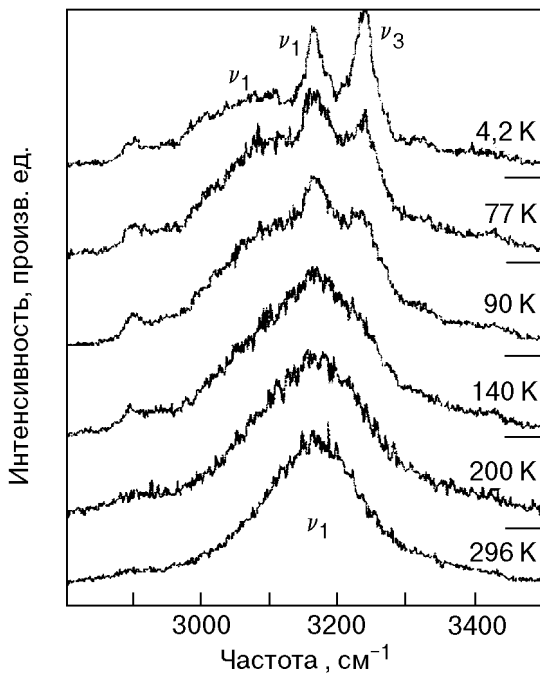


Рис. 9. Рамановские спектры кристалла $\text{Rb}_{0,20}\text{A}_{0,80}\text{DP}$ для ZZ-компоненты тензора рассеяния при нескольких температурах. Спектральное разрешение 2 см^{-1} .

те аппроксимации температурных зависимостей полуширин линий либрационного и внутреннего колебаний в рамках вышеизложенной модели, практически совпадают и составляют 34 и 32 мэВ соответственно.

Заключение

В интервале температур 4,2–300 К проведены поляризационные рамановские измерения и анализ спектров смешанных кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ с концентрациями $x = 0,82, 0,74, 0,53, 0,32$ и $0,22$ и $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ с $x = 0,80$ в области частот внутренних колебаний ионов аммония.

Результаты поляризационных измерений подтверждают понижение локальной симметрии ионов аммония от симметрии C_2 до C_1 при ФП из ПЭ фазы в АСЭ.

Полученные в настоящей работе результаты подтверждают предложенный в работе [14] механизм АСЭ фазового перехода, согласно которому в ПЭ фазе положение ионов аммония в решетке кристаллов не фиксировано, т.е. ионы совершают «перескоки» с изменением положения центра масс. При понижении температуры процессы «перескоков» замедляются и происходит скоррелированная фиксация ионов аммония в решетке кристаллов, что приводит к АСЭ ФП.

На основании анализа температурных зависимостей частот и полуширин линий, соответствующих

внутренним колебаниям ионов аммония, установлено, что при температурах порядка 110–120 К независимо от характера низкотемпературной фазы начинается фиксация ионов аммония в решетке смешанных кристаллов $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$.

Определены энергии активации переориентационных процессов с участием ионов аммония. Установлено, что фиксация ионов аммония приводит к установлению ближнего порядка и формированию АСЭ кластеров. Формирование АСЭ кластерной структуры в смешанных кристаллах связано со скоррелированным «замерзанием» ионов аммония в решетке кристаллов, на что указывает совокупность полученных в настоящей работе данных: близкие значения величины энергии активации, полученные из анализа различных типов колебаний, стабилизация частотного положения линий внутренних колебаний ионов аммония при одинаковых температурах порядка 110–120 К, а также появление при этих температурах в рамановских спектрах линий, характерных для АСЭ фазы. Соответствующую температуру можно рассматривать как температуру начала «замерзания» T_m . В кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ с концентрациями $x = 0,82; 0,74$ при температурах T_N , равных соответственно 80,5 и 68,5 К, устанавливается дальний порядок по всему объему кристалла и реализуется АСЭ ФП. В кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$ с концентрациями $x = 0,53; 0,32$ и $0,22$ АСЭ кластерная структура сохраняется до температур жидкого гелия.

На основании анализа температурного поведения рамановских спектров кристалла $\text{Rb}_{0,20}(\text{NH}_4)_{0,80}\text{H}_2\text{PO}_4$, изоморфного системе KADP , а также температурных зависимостей частот и полуширин линий внутренних колебаний ионов аммония установлено, что в исследуемой смешанной системе при понижении температуры происходят структурные изменения, аналогичные наблюдаемым в кристаллах $\text{K}_{1-x}\text{A}_x\text{DP}$.

1. Г. А. Смоленский, В. А. Боков, В. А. Исупов, Н. Н. Крайник, Р. Е. Пасынков, А. И. Соколов, Н. К. Юшин, *Физика сегнетоэлектрических явлений*, Наука, Ленинград (1985).
2. М. Лайнци, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*, Мир, Москва (1981).
3. Р. Блинц, Б. Жекш, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*, Мир, Москва (1975).
4. U. T. Hochli, K. Knorr, and A. Loide, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
5. E. Courtens, *Ferroelectrics* **72**, 229 (1987).
6. V. H. Schmidt, *Ferroelectrics* **72**, 157 (1987).
7. Y. Tomimaga, M. Tokunaga, and I. Tatsuzaki, in: *Proc. 6th Int. Meet. Ferroelectricity, Kobe, 1985; Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, (1985), Suppl. 24–2, p. 917.

8. M. Tokunaga, Y. Tominaga, and I. Tatsuzaki, *Ferroelectrics* **63**, 171 (1985).
9. A. Sakai and T. Yagi, *Ferroelectrics* **72**, 51 (1987).
10. E. Courtens and H. Vogt, *J. Chim. Phys. (Paris)* **82**, 317 (1985).
11. J. L. Martinez, F. Agullo-Rueda, and V. H. Schmidt, *Ferroelectrics* **76**, 23, (1987).
12. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *ФНТ* **19**, 195 (1993).
13. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, *ФНТ* **21**, 1217 (1995).
14. А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Е. М. Савченко, И. А. Таранова, *ФНТ* **22**, 1216 (1996).
15. Yu. A. Popkov, I. A. Taranova, A. V. Vankevich, and E. M. Savchenko, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S613 (1998).
16. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, И. А. Таранова, Е. М. Савченко, Л. А. Шувалов, *ФНТ* **25**, 861 (1999).
17. T. Fukami, S. Akahoshi, K. Hukuda, and T. Yagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4388 (1987).
18. T. Fukami, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 2211 (1988).
19. M. Kasahara, M. Tokunaga, and I. Tatsuzaki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **55**, 367 (1986).
20. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшкевич, Б. И. Степанов, *Колебания молекул*. Т. 2, Изд-во теор. лит., Москва-Ленинград (1949).
21. H. Hammer, in: *Proc. Second Int. Conf. Light Scattering in Solids, Paris, 1971*, Flammarion Sciences, Paris (1971), p. 425.
22. D. K. Agrawal and C. H. Perry, in: *Proc. Second Int. Conf. Light Scattering in Solids, Paris, 1971*, Flammarion Sciences, Paris (1971), p. 429.
23. А. Брус, Р. Каули, *Структурные фазовые переходы*, Мир, Москва (1984).
24. T. Hattori, H. Araki, S.-J. Nakashima, A. Mitsuishi, and H. Terauchi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **57**, 1127 (1988).
25. C.-S. Tu, S.-S. Gao, R.-J. Jaw, L.-G. Hwa, V. H. Schmidt, D. Brandt, and R.-M. Chien, *J. Korean Phys. Soc.* **32**, S490, (1998).
26. J.-J. Kim, H.-K. Shin, and O.-J. Kwon, *Ferroelectrics* **151**, 247 (1994).
28. М. М. Сушинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969).

The Raman investigations of temperature behavior of the ammonium ions intrinsic vibrations of mixed $K_{1-x}A_x$ DP and $Rb_{1-x}A_x$ DP crystals

A. V. Vankevich, Yu. A. Popkov,
and I. A. Taranova

The Raman spectra of mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals with various ammonium concentrations ($x = 0.22; 0.32; 0.53; 0.74; 0.82$) are studied in the region of intrinsic vibrations of the ammonium ions at temperatures range between 4.2 and 300 K. The analysis of the frequency and line halfwidth temperature dependencies confirms the fact that the ammonium ions positions in the crystals lattice are not fixed in the paraelectric phase. The ammonium ions make jumps involving a change in the positions of center of mass. The activation energies of these re-orientation processes are determined. It has been revealed that at the temperatures of the order of 110–120 K the correlated fixation of the ammonium ions in the lattice occurs for all $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals irrespective of the ammonium concentration. Fixation of the ammonium ions gives rise to the antiferroelectric cluster structure formations. For crystals with concentrations $x = 0.22; 0.32; 0.53$ such structure is preserved down to helium temperature in the structural glass phase, but for crystals with $x = 0.74; 0.82$ — down to antiferroelectric phase transition temperatures T_N (68.5 and 80.5, respectively). The similar processes in isostructural crystal $Rb_{0.20}(NH_4)_{0.80}H_2PO_4$ have been found.