Физика низких температур, 1996, т. 22, № 10, с. 1216–1221

Температурное поведение либрационной моды тетраэдра NH_4 в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$

А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Е. М. Савченко, И. А. Таранова

Харьковский государственный университет, Украина, 310077, г. Харьков, пл. Свободы, 4

Статья поступила в редакцию 19 апреля 1996 г., после переработки 28 мая 1996 г.

Представлены результаты анализа температурных зависимостей спектров КРС в области либрационного колебания иона аммония в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) с различным содержанием аммония (x = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82; 1,00). Поведение интенсивности, частоты и полуширины линии данного колебания дает основание утверждать, что при комнатной температуре ионы аммония имеют форму почти правильного тетраэдра, обусловленную высокочастотными переориентационными процессами. По мере понижения температуры частота таких перескоковых процессов понижается, и при температурах порядка 120–110 К происходит фиксация ионов аммония в решетке для всех кристаллов KADP независимо от содержания аммония. Фиксация ионов аммония происходит примерно на 30–50 К выше температур упорядочения протонной подсистемы на связях O – H...O. Определены энергии активации переориентационных процессов ионов аммония для кристаллов KADP с различной концентрацией аммония.

Подано результати аналізу температурних залежностей спектрів КРС в області лібраційного коливання іона амонію у змішаних кристалах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) з різноманітною концентрацією амонія (x = = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82; 1,00). Поведінка інтенсивності, частоти та напівширини ліній даного коливання дає підставу стверджувати, що при кімнатній температурі іони амонію мають форму майже правильного тетраедра, обумовлену високочастотними переорієнтаційними процесами. При зниженні температури частота таких перескокових процесів зменшується, і при температурах порядка 120–110 К відбувається фіксація іонів амонію в гратці для всіх кристалів KADP незалежно від концентрації амонію. Фіксація іонів амонія відбувається приблизно на 30–50 К вище, ніж упорядкування протонної підсистеми на зв'язках O – H...O. Визначено енергії активації переорієнтаційних процесів іонів амонію для кристалів KADP з різноманітною концентрацією амонію.

Интерес к исследованию смешанных кристаллов семейства KDP сегнетоэлектрик — антисегнетоэлектрик $A_{1-x}B_x$ (где $A=KH_2PO_4$, KH_2AsO_4, RbH_2PO_4 и т. д.; $B=(NH_4)H_2PO_4$ или $(NH_4)H_2AsO_4$, а также их дейтерированные аналоги) не ослабевает благодаря реализации в них в промежуточном диапазоне концентраций фрустрированных состояний типа дипольного (протонного, структурного) стекла [1–5]. При этом, если сами состояния идентифицированы достаточно убедительно, то динамика перехода, особенно в состояние стекла, практически не исследована, а для температур перехода (как T_m — температуры «начала» формирования стекла, так и T_g — температуры образования стекла) существует большой разброс данных [6–13]. Известно, что образование любой неупорядоченной фазы в этих кристаллах (в том числе и стекольной) связано с упорядочением протонов на связях O–H...O тетраэдров $PO_4(AsO_4)$, однако многочисленные экспериментальные данные указывают на существенную роль ионов аммония NH_4^+ в процессе формирования новых состояний [4,8,12,13]. Фиксация ионов NH_4^+ в одном из четырех возможных положений определяет упорядочение протонов на связях O–H...O, но вопрос о том, происходит ли это при одной и той же температуре, в литературе не обсуждался.

Метод комбинационного рассеяния света (КРС) является одним из немногих экспериментальных методов, который позволяет избирательно проследить поведение различных молекулярных групп, так как частоты их колебаний находятся в различных спектральных диапазонах. Для кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (KADP) внешние колебания решетки лежат в низкочастотном диапазоне (до 250 $см^{-1}$), внутренние колебания групп PO_4 имеют частоты 300–1 100 $см^{-1}$, а колебания NH_4 — 1 300–3 500 $см^{-1}$, либрационные же колебания

© А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Е. М. Савченко, И. А. Таранова, 1996

тетраэдра NH_4 имеют частоты порядка 300 $см^{-1}$ [8]. Исследованию поведения либрационного колебания в зависимости от температуры в кристаллах KADP с различной концентрацией компонент и посвящена настоящая работа.

Методика эксперимента

Измерения проводились на автоматизированном КРС спектрометре, выполненном на базе двойного монохроматора ДФС-24. В качестве источника возбуждения применялся аргоновый лазер ЛГН-403 мощностью излучения порядка 150 мВт и длиной волны 4880 Å. Использовалась 90 градусная геометрия рассеяния. Шаг сканирования 2 $см^{-1}$. Образец монтировался в оптический гелиевый криостат. Температурный диапазон измерения 4,2–300 K, погрешность измерения температуры 0,2 K, стабилизации — 0,1 K. При регистрации использовалась схема счета фотонов. Обработка спектроскопической информации проводилась по оригинальным программам. Образцы для исследования выращивались из водного раствора по методике, описанной ранее [10,14]. В настоящей работе использовались образцы с концентрацией аммония x = 0,22; 0,32; 0,53; 0,74; 0,82; 1,00.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Смешанные кристаллы KADP, также как и чистые кристаллы KDP и ADP, при комнатной температуре имеют тетрагональную симметрию с пространственной группой D_{2d}^{12} и двумя формульными единицами в элементарной ячейке. Теоретико-групповой анализ показывает, что при такой симметрии для иона аммония возможны 18 внутренних и 6 либрационных колебаний. Либрационное колебательное представление имеет вид $\Gamma_{lib} = A_1 + A_2 + 2E$ (E-колебание двукратно вырождено). В спектрах КРС первого порядка разрешены колебания A_1- и E-симметрии (A_1-колебания активны в диагональных компонентах тензора рассеяния, а E- в xz и yz компонентах). На рис. 1 представлен участок низкочастотного спектра КРС E-симметрии кристаллов $K_{1-x}A_xDP$ с различным содержанием аммония при комнатной температуре. Все спектры нормированы на интенсивность внутреннего колебания ν_4 тетраэдра PO_4 (линия в районе 560 $см^{-1}$). Либрационное колебание иона аммония — это диффузная линия с частотой ~ 290 $см^{-1}$. Как видно из рисунка, по мере понижения концентрации аммония интенсивность этого колебания уменьшается и для чистого кристалла KDP линия полностью отсутствует. Идентификация либрационного колебания A_1-симметрии затруднительна [8] ввиду того, что в частотном диапазоне, где ожидается соответствующая линия, наблюдаются интенсивные линии спектра внутренних колебаний тетраэдра PO_4.

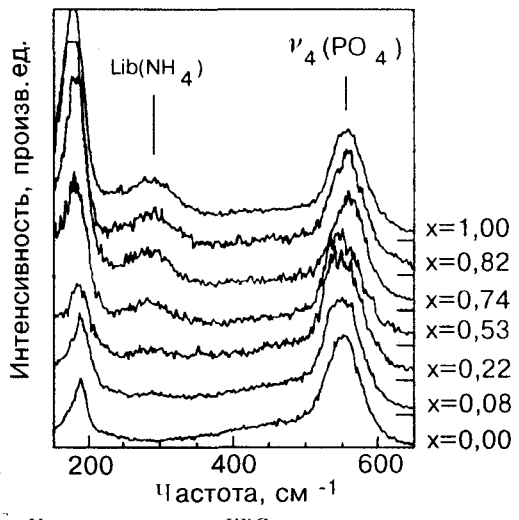

Рис. 1. Участок спектра КРС смешанных кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с различным содержанием аммония при комнатной температуре. Геометрия рассеяния $z(xz)y$. Разрешение — 2,5 $см^{-1}$.

Колебательный спектр E-симметрии кристалла $K_{0,47}A_{0,53}DP$ для различных температур показан на рис. 2. Интенсивность всех спектров, также как

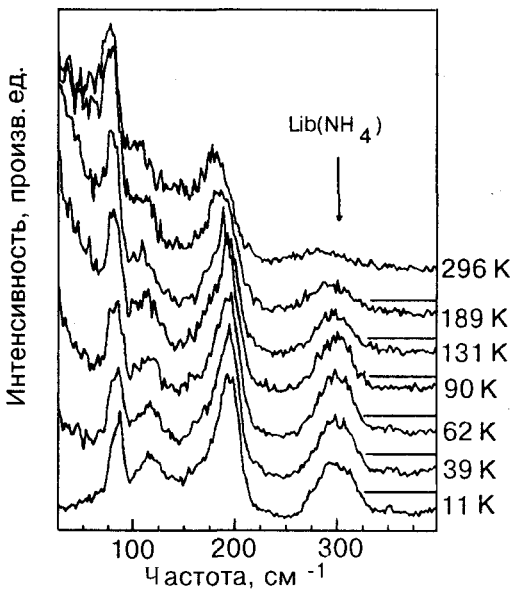

Рис. 2. Низкочастотный спектр КРС кристалла $K_{0,47}(NH_4)_{0,53}H_2PO_4$ в геометрии $y(zx)z$ при различных температурах. Разрешение — 2,5 $см^{-1}$.

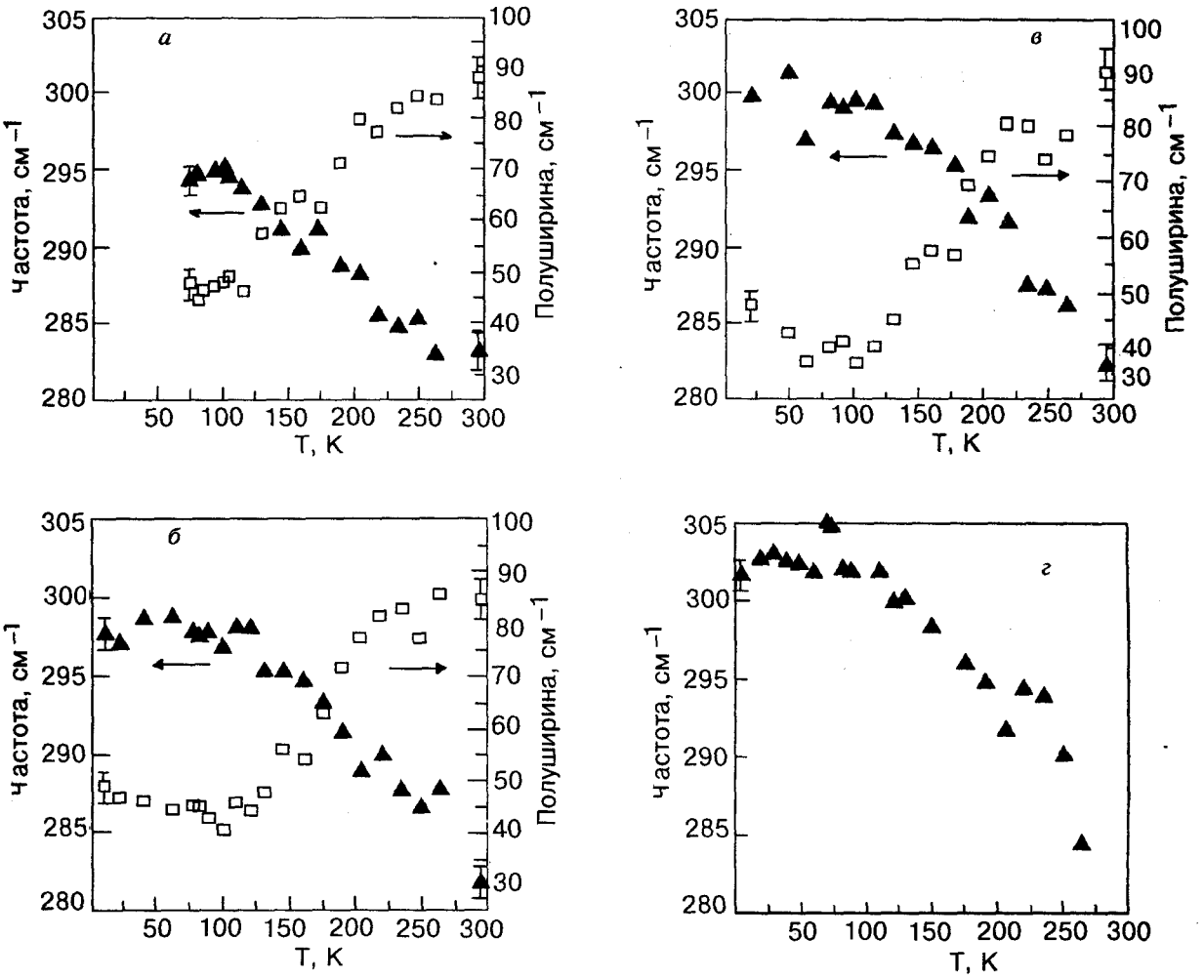

Рис. 3. Температурные зависимости частоты и полуширины линии либрационного колебания иона аммония в смешанных кристаллах $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ с различным содержанием аммония, x — 0,74 (*а*); 0,53 (*б*); 0,32 (*в*); 0,22 (*г*).

и на рис. 1, нормирована на колебание ν_4 тетраэдра PO_4 (на этом рисунке соответствующая линия не показана). Из рисунка видно, что по мере понижения температуры интегральная интенсивность либрационной линии NH_4 сначала возрастает, а при температурах порядка 100 K достигает насыщения. При дальнейшем понижении температуры интенсивность линии не меняется вплоть до гелиевых температур. Такое температурное поведение интенсивности либрационного колебания характерно для всех $K_{1-x}A_xDP$ кристаллов промежуточного диапазона концентраций (x = 0,22; 0,32; 0,53) и ранее отмечалось для кристаллов $Rb_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ (RADP) [8,15]. Поведение интегральной интенсивности либрационного колебания иона NH_4^+ для кристаллов с большим содержанием аммония (x = 0,74 и 0,82) (эти кристаллы претерпевают антисегнетоэлектрическое упорядочение при T_N = 80,5 и 68,5 K соответственно) аналогично описанному выше с насыщением интенсивности либрационной линии в районе 110–120K, которая сохраняется до температур антисегнетоэлектрического перехода T_N. Ниже этой температуры линия расщепляется, что связано с понижением общей симметрии кристаллов в антисегнетоэлектрической фазе. Для чистого кристалла ADP интегральная интенсивность растет вплоть до температуры T_N = 148 K, а ниже этой температуры кристаллы ADP, как известно, разрушаются и измерения становятся невозможными.

На рис. 3 представлены температурные зависимости частот и полуширин (полуширина линии определялась как полная ширина на половинном значении пиковой интенсивности) линий либрационного колебания для кристаллов KADP с различным содержанием аммония. Полуширина линии для кристалла с концентрацией x = 0,22 не

представлена ввиду большой погрешности подгонки, вызванной слабой интенсивностью линии, хотя качественно ее поведение аналогично приведенным на рис. 3,*а–в*. Все результаты получены по экспериментальным данным с помощью суперпозиции линий в диапазоне 100–500 $см^{-1}$, при этом либрационная мода описывалась одной линией лоренцевского типа. Из рисунка видно, что для всех кристаллов при понижении температуры наблюдается близкий к линейному рост частоты либрационной моды до температур ~ 110–120 К, а при более низких температурах частота остается практически постоянной до температур жидкого гелия для кристаллов стекольного диапазона концентраций (x = 0,22; 0,32; 0,53), а для кристаллов с высоким содержанием аммония (x = 0,74; 0,82) такой ход сохраняется до температур антисегнетоэлектрического фазового перехода. Температурное поведение полуширины либрационного колебания также достаточно аномально. Для кристаллов с высоким содержанием аммония и стекольного диапазона концентраций температурный ход полуширины в общих чертах имеет однотипный характер. По мере понижения температуры, начиная от комнатной, полуширина линии сначала меняется слабо, а при температурах ~ 200 К наблюдается достаточно быстрое уменьшение полуширины линий, которое продолжается до температур ~ 120–110 К. При дальнейшем понижении температуры полуширины линий либрационного колебания стабилизируются на уровне 40–50 $см^{-1}$ и даже слегка увеличиваются при гелиевых температурах.

Как известно, основными причинами уширения линий в молекулярных кристаллах считается ангармоничность колебаний и скачкообразная переориентация молекул [16]. При этом температурная зависимость полуширин линий в общем случае определяется суммой ангармонического и переориентационного членов:

$$\Gamma = \Gamma_{ang} + \Gamma_{per} = AT + B \exp\left(-\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где A и B — некоторые константы, а U — величина энергии активации переориентационных процессов. Описание температурной зависимости полуширины либрационного колебания с помощью формулы (1) позволило определить энергии активации переориентационных процессов иона аммония в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с различным содержанием аммония. Соответствующие значения представлены в таблице, точность определения их составляет величину ~ 10%.

Таблица

Энергии активации переориентационных процессов иона аммония в кристаллах $K_{1-x}A_xDP$ с различным содержанием аммония

x	0,82	0,74	0,53	0,32	0,22
U, мэВ	54	29	41	36	39

Полученные в работе результаты указывают на существенную роль иона аммония в образовании состояния стекла в смешанных кристаллах KADP. Согласно рентгеноструктурным данным [17], локальная симметрия иона аммония для чистого кристалла ADP в парафазе — C_2. Однако низкая интенсивность либрационного колебания при комнатной температуре является свидетельством того, что тетраэдр NH_4 имеет почти правильную форму (симметрия свободного иона NH_4^+—T_d), и поэтому такое колебание не проявляется в спектрах КРС, что хорошо согласуется с данными работы [18]. По мере понижения температуры происходит фиксация ионов аммония и соответственно понижение симметрии, на что указывает рост интегральной интенсивности либрационной моды. При температурах ~ 120–110 К изменения интенсивности, а также частоты и полуширины прекращаются, что свидетельствует о стабилизации положения ионов аммония в решетке. Такое температурное поведение либрационного колебания характерно для кристаллов KADP всех концентраций. Полученные значения температур (120–110 К) хорошо коррелируют с данными, определенными нами ранее на основе анализа спектров КРС внутренних колебаний иона PO_4^{3-} и мягкой передемпфированной моды B_2-симметрии [10,11], и данными работ [12,13]. Эти величины и следует связать с температурами начала формирования стекла T_m (onset of freezing). При этом процессы упорядочения протонной подсистемы на связях O–H...O происходят при температурах T_g, лежащих на 30–50 К ниже температур фиксации ионов аммония [11,19–22]. На рис. 4 представлена фазовая диаграмма кристаллов KADP, на которой приведены данные, полученные с помощью различных экспериментальных методик разными авторами. Сплошными линиями на ней определены упорядоченные сегнето- и антисегнетоэлектрические фазы, температурам T_m соответствует область, показанная сплошной штриховкой, а T_g — штрих-пунктирной. Область низких температур и граничных концентраций требует более детального исследования.

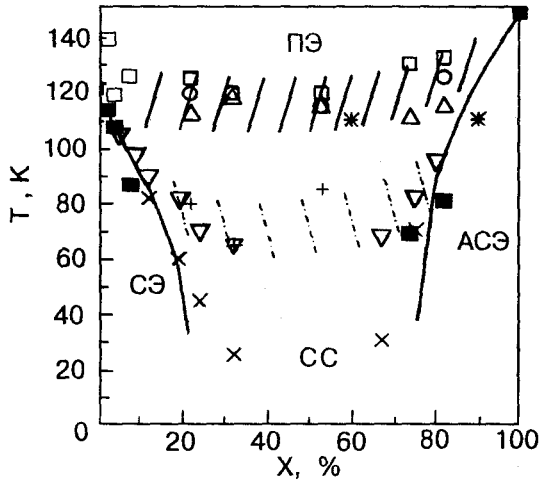

Рис. 4. Фазовая диаграмма смешанных кристаллов $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$, построенная по данным различных работ, ПЭ — параэлектрик; СЭ — сегнетоэлектрик; СС — структурное стекло; АСЭ — антисегнетоэлектрик; (△) — данные настоящей работы; (■, □) — [10]; (×, ▽) — [19–22]; (∗) — [12,13]; (+, ○) — [11].

Почти правильную форму тетраэтра NH_4 в смешанных кристаллах KADP можно описать с помощью различных переориентационных механизмов. В работах [12,13] на основе данных, полученных с помощью нейтронного рассеяния, рассчитана энергия активации переориентационного движения ионов NH_4^+. Анализ полученных авторами значений энергии активации (130 мэВ для $x = 0{,}9$ и 74 мэВ для $x = 0{,}6$) позволил им отнести такое движение к 120-градусным перескокам вокруг оси третьего порядка в свободной молекуле NH_4. Полученные в настоящей работе величины энергий активации (см. таблицу) почти в два раза ниже значений, полученных в работах [12,13]. Такое отличие может быть обусловлено различными переориентационными процессами. Наряду с 180-, 120-, 90-градусными перескоками и их комбинациями возможны также перескоковые процессы с изменением положения центра масс тетраэдра NH_4 как в плоскости, перпендикулярной оси C_4 (по четырем возможным положениям), так и вдоль этой оси. Фрагмент структуры кристалла KADP представлен на рис. 5, стрелками отмечены возможные перескоковые движения с изменением центра масс иона NH_4^+. Более конкретные выводы о возможных механизмах переориентационных процессов, а также о природе нового состояния, возникающего после фиксации ионов аммония, можно будет сделать на основании изучения внутренних колебаний иона аммония.

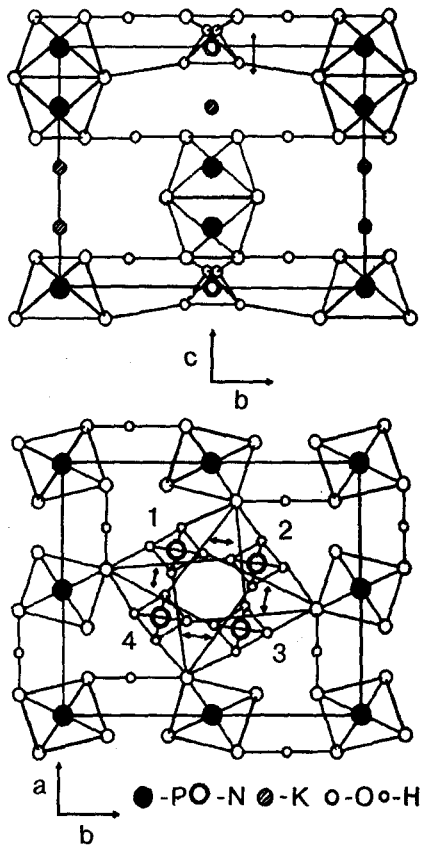

Рис. 5. Проекции кристаллической структуры $c - b$ и $a - b$ смешанного кристалла $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ при комнатной температуре. Стрелками указаны возможные перескоки с изменением центра масс иона аммония.

Из полученных значений частоты либрационного колебания ν_0 и энергии активации U по формуле

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \qquad (2)$$

можно оценить частоту переориентационных процессов ионов аммония в решетке. При изменении температуры от комнатной до 4,2 К частота переориентационных процессов иона аммония понижается на 18 порядков от 10^{12} Гц до 10^{-6} Гц, что и оказывает существенное влияние на процессы релаксации всей стекольной системы.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность Л. А. Шувалову и Р. М. Федосюк за полезные дискуссии и любезно предоставленные монокристаллы.

1. E. Courtens, *Ferroelectrics*, **72**, 229 (1987).
2. E. Courtens, *Jpn. J. Appl. Phys.* **24**, Suppl. 24-2, 70 (1985).
3. V. H. Schmidt, *Ferroelectrics*, **72**, 157 (1987).
4. U. T. Hochli, K. Knorr, and A. Loidl, *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
5. J.-J. Kim, H.-Shin, and J.-J. Kwon, *Ferroelectrics*, **151** 247 (1994).
6. E. Courtens, T. F. Rosenbaum, S. E. Nagler, and P. M. Horn, *Phys. Rev.* **B29**, 515 (1984).
7. H. Grimm, E. Courtens, B. Dorner, and M. Monkenbusch, *Physica* **B 156-157**, 192 (1989).
8. E. Courtens and H. Vogt, *J. Chim. Phys.* **82**, 317 (1986).
9. E. Courtens, *Phys. Rev.* **B33**, 7625 (1986).
10. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *ФНТ* **19**, 195 (1993).
11. Ю. А. Попков, А. В. Ванькевич, *ФНТ* **21**, 1217 (1995).
12. A. V. Belushkin, C. J. Carlile, and L. A. Shuvalov, *Europhysics Lett.*, **22**, 701 (1993).
13. A. V. Belushkin, C. J. Carlile, and L. A. Shuvalov, *J. Phys.. Cond. Matt.* **6**, 9929 (1994).
14. А. В. Ванькевич, Ю. А. Попков, Р. М. Федосюк, Л. А. Шувалов, *Кристаллография* **34**, 377 (1989).
15. J. L. Martinez, F. Agullo-Rueda, and V. H. Schmidt, *Ferroelectrics* **76**, 23 (1987).
16. М. М. Сущинский, *Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов*, Наука, Москва (1969).
17. T. Fukami, S. Akahoshi, K. Hukuda, and T. Yagi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 4388 (1987).
18. N. S. Dalal, C. A. McDowell, and R. Srinivasan, *J. Chem. Phys.* **60**, 3787 (1974).
19. Y. Ono, T. Hikita, and T. Ikeda, *Ferroelectrics*, **79**, 327 (1988).
20. Y. Ono, T. Hikita, and T. Ikeda, *J. Phys. Soc. Jpn.* **56**, 577 (1987).
21. С. А. Гриднев, Л. А. Коротков, Л. А. Шувалов, Р. М. Федосюк, *Изв. АН СССР, Сер. Физическая*, **35**, 619 (1991).
22. S. A. Gridnev, L. A. Korotkov, S. P. Rogova, L. A. Shuvalov, and R. M. Fedosuyk, *Ferroelectrics*, **126**, 167 (1992).

Temperature behavior of the librational mode of NH_4 the tetrahedron in mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$ crystals

A. V. Van'kevich, Yu. A. Popkov, F M. Savchenko, and I. A. Taranova

The temperature dependences of the Raman spectra are analysed in the region of ammonium ion librational vibration for the mixed $K_{1-x}(NH_4)_xH_2PO_4$(KADP) crystals having various ammonium content (x = 0.22; 0.32; 0.53; 0.74; 0.82; 1.00). The behavior of the intensity, frequency and line halfwidth of the vibration suggests that due to the high-frequency reorientational processes the ammonium ions are regular tetrahedra like in shape at room temperature. As the temperature decreases, the frequency of these hopping processes also decreases and at the temperatures of about 120–110 K the ammonium ions become fixed in the lattice. This is true for all KADP crystals irrespective of the ammonium content. Fixation of ammonium ions takes place at the temperatures 30–50 K above that of proton subsystem ordering over the O – H...O bonds. The activation energies of reorientational processes have been calculated for the KADP crystals with a various ammonium concentration.