

УДК 535.36

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В КРИСТАЛЛАХ
 $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x]_2\text{SO}_4$

Л. П. Авакянц, В. П. Бурцева, Д. Ф. Киселев, Е. Д. Образцова

(кафедра общей физики для физического факультета)

Кристалл сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и смешанные кристаллы с частичным замещением иона NH_4^+ на ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ образуют семейство, которое привлекает внимание исследователей необычностью свойств при сегнетоэлектрическом фазовом переходе $D_{2h}^{16}(\text{Pnam}) \rightarrow C_{2v}^9 \times \times (\text{Pna}2_1)$. Эти кристаллы нельзя отнести к собственным сегнетоэлектрикам, так как диэлектрическая аномалия в среднем на 2 порядка слабее, чем у типичных сегнетоэлектриков (ТГС [1, 2]); нельзя их отнести и к несобственным, так как ниже температуры фазового перехода не обнаружено мультипликации ячейки [3]. Поведение спонтанной поляризации, которая обращается в нуль и затем меняет свое направление ниже температуры фазового перехода T_c , нетипично для сегнетоэлектрических материалов. Замещение иона NH_4^+ на ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ приводит к трансформации сегнетоэлектрического фазового перехода из первого рода во второй, а затем и к полному его исчезновению по мере увеличения концентрации примесного металла [1, 2].

Из многих моделей, предложенных для описания поведения кристаллов этого семейства при фазовых переходах [1, 4—6], наиболее подходящей оказалась ферриэлектрическая модель двух неэквивалентных подрешеток [1, 6]. Она основывается на том, что элементарная ячейка кристаллов этого семейства содержит два типа кристаллографически неэквивалентных ионов аммония $\text{NH}_4^+(\alpha)$ и $\text{NH}_4^+(\beta)$, которые и образуют две подрешетки, причем сегнетоэлектрические свойства связываются только с одной из них. Рассчитанные в рамках этой модели и экспериментально полученные величины спонтанной поляризации P_s , диэлектрической проницаемости ϵ и температуры фазового перехода T_c качественно совпадают [2], но для получения количественного соответствия необходимо учитывать зависимость свойств кристаллов этого семейства от типа замещающих ионов и их концентраций [7]. В связи с этим интересно выявить микроскопические параметры, которые также подвержены влиянию этих факторов.

В данной работе исследуются спектры комбинационного рассеяния кристаллов семейства сульфата аммония с целью выявления в них тех колебаний, параметры которых наиболее сильно зависят от типа замещающего иона (его массы, ионного радиуса). Можно ожидать, что именно такие колебания будут определять сегнетоэлектрические свойства кристаллов при фазовом переходе, так как замещение иона NH_4^+ на ионы K^+ , Rb^+ , Cs^+ приводит к сильному изменению этих свойств [1, 2].

Нами исследовались кристаллы $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$, $[(\text{NH}_4)_{1-x} \times \times \text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$, $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x]_2\text{SO}_4$ с приблизительно равной концентрацией примесного металла $x=0,20$ (данные для x получены из графика зависимости T_c от x [2]) и чистый сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Кристаллы выращены методом испарения из насыщенного раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и солей K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 . Исследуемые образцы представляли собой бесцветные прозрачные параллелепипеды со средними

размерами $3 \times 4 \times 5$ мм. Измерения проводились при комнатной температуре, когда все кристаллы принадлежат к пространственной группе D_{2h}^{16} с четырьмя формульными единицами в элементарной ячейке. Используемая нами ортогональная система координат x, y, z связана с ромбическими параметрами ячейки следующим образом: $x=c, y=b, z=a$.

Поляризованные спектры КР записаны на спектрометре ДФС-12 с возбуждением аргоновым лазером ILA-120 с мощностью 0,8 Вт на длине волны $\lambda=4880$ Å.

Все спектры КР исследованных четырех кристаллов в шести поляризационных геометриях характеризуются четким разделением колебаний на внешние и внутренние. Качество кристаллов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{K}_x]_2\text{SO}_4$ и $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Cs}_x]_2\text{SO}_4$ позволило однозначно идентифицировать только полносимметричные колебания, в то время как для $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$ сделано полное симметричное отнесение колебаний. На рис. 1 приведен характерный вид спектров кристаллов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ в поляризационной геометрии $x(zz)y$.

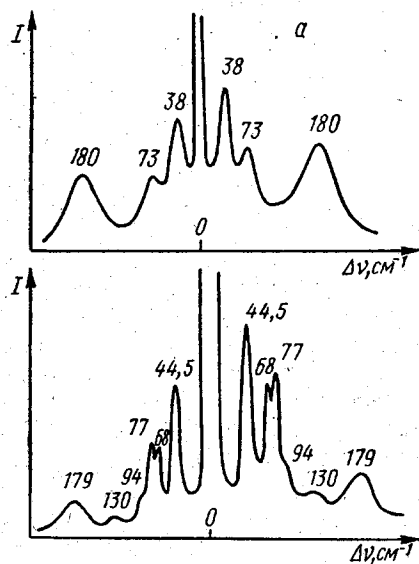


Рис. 1. Характерный вид спектров кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (а) и $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$ (б) в поляризационной геометрии $x(zz)y$

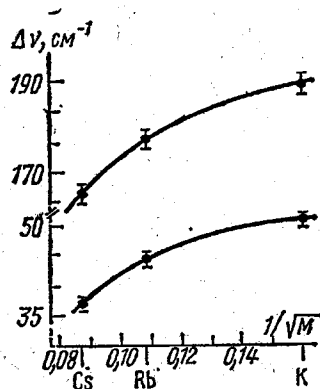


Рис. 2. Зависимость частоты полносимметричных колебаний A_g от $1/\sqrt{M}$, где M — масса катиона

Наибольшие изменения при частичном замещении NH_4^+ на ионы $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ наблюдаются в области внешних колебаний. Полученные спектры твердых растворов в этой области содержат лишь несколько колебаний, по своим параметрам соответствующих колебаниям в чистом сульфате аммония; например, полносимметричному колебанию с частотой 180 см^{-1} в $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ соответствуют колебания с частотой 171 см^{-1} в кристалле с Cs^+ , 179 см^{-1} в кристалле с Rb^+ и 189 см^{-1} в кристалле с K^+ . Эти спектры в значительной степени похожи на спектры соответствующих образующих солей [8]. Это позволяет сделать вывод о том, что в твердых растворах при данной концентрации примесных металлов сохраняются трансляционные колебания ионов $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$, несмотря на появление новых связей. В качестве иллюстрации в таблице приведены полученные нами частоты внешних колебаний кри-

Частота внешних колебаний (в см^{-1}) кристаллов для шести исследованных геометрий

$A_g(zz)$	$A_g(yy)$	$A_g(xx)$	$B_{1g}(xy)$	$B_{2g}(xz)$	$B_{3g}(yz)$
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$					
38	73	38	73	58	67
73	173	73	152	150	193
180		180		197	
$[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$					
44,5	44,5	68,5	62	61	60
68	66	77	72	77	70
77	94	180	116	110	
94			196		
130					
179					
Rb_2SO_4					
45,5	45,5	67,5	64	72	63
67,5	67,5	71		122	76
71	80	80,5			116
80,5					
129					

таллов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_2\text{SO}_4$ и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для шести поляризаций, а также частоты внешних колебаний образующей соли Rb_2SO_4 [8].

Экспериментально полученная зависимость температуры перехода T_c , спонтанной поляризации P_s и диэлектрической проницаемости ϵ [1, 2] от типа замещающего иона позволяет предположить, что существуют колебания, параметры которых также зависят от этого фактора. Нами выявлено два таких колебания симметрии A_g . Их частота линейно зависит от ионного радиуса замещающих ионов и монотонно (рис. 2) от $1/\sqrt{M}$, где M — масса катиона.

Такое сильное влияние типа катиона на частоту указанных колебаний свидетельствует о том, что они связаны либо с трансляцией самого катиона (колебание с частотой 40 см^{-1}), либо с тем, что сила внешних связей других ионов значительно изменяется в присутствии катиона (трансляционное колебание NH_4^+ с частотой 170 см^{-1}).

Кроме того, оказалось, что присутствие катиона повлияло на силу внутренних связей многоатомной группы SO_4^{--} , что повлекло за собой изменение частоты внутреннего колебания, которое мы наблюдали: $\nu_1(\text{Cs}^+) = 973 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(\text{Rb}^+) = 975 \text{ см}^{-1}$, $\nu_1(\text{K}^+) = 977 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, на основании рассмотренных поляризованных спектров твердых растворов типа $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Me}_x]_2\text{SO}_4$, где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$, обнаружены изменения в спектрах как внешних, так и внутренних колебаний, что свидетельствует об изменениях в структуре всего кристалла при частичном замещении иона NH_4^+ на $\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$. Вероятно, именно сумма этих изменений и дает зависимость сегнетоэлектрических свойств кристалла от типа катиона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Sawada A., Ohyá S., Ishibashi Y., Takagi Y. J. Phys. Soc. Japan, 1975, 38, p. 1408. [2] Ohi K., Osaka J., Uno H. Ibid., 1978, 44, p. 529. [3] Schlemper E., Hamilton W. J. Chem. Phys., 1966, 44, p. 4498. [4] Petzelt J., Grigas J., Mayerova I. Ferroelectrics, 1974, 6, p. 225. [5] Sawa-

da A., Takagi Y., Ishibashi Y. Phys. Soc. Japan, 1973, 34, p. 748. [6] Dvorak V., Ishibashi Y. Ibid., 1976, 41, p. 548. [7] Srinivasan V., Subramanian C., Narayanan P. Pramana, 1983, 21, N 1, p. 41. [8] Montero S., Schmölz R., Haussühl S. J. Raman Spectr., 1974, N 2, p. 101.

Поступила в редакцию
04.05.85

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1986, Т. 27, № 3

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 537.611.46

ВЛИЯНИЕ ВСЕСТОРОННЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ОБМЕННЫЕ ПАРАМЕТРЫ В СОЕДИНЕНИЯХ $Gd_xY_{1-x}Fe_2$

А. К. Куприянов, В. А. Васильковский

(кафедра общей физики для естественных факультетов)

Предположение о наличии d -образных электронов в полосе проводимости интерметаллических соединений редкоземельных элементов (РЗЭ) с металлами группы железа позволяет объяснить целый ряд экспериментальных результатов [1—3], однако доказательство справедливости этого предположения связано с известными трудностями выделения вклада от этих электронов в значение спиновой плотности и ее распределение по кристаллу.

Поэтому представляет интерес изучение влияния всестороннего давления на магнитные свойства интерметаллидов, поскольку поляризация s - и d -образных электронов проводимости по-разному зависит от расстояния.

Нами изучено влияние высокого гидростатического давления на частоту ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^{89}Y и ^{57}Fe в соединениях YFe_2 и $Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2$. Методика приготовления образцов для исследования и техника измерений давления описаны ранее [4, 5]. Спектры ЯМР записывались на спектрометре спинового эха при температуре 4,2 К в режиме максимального эха.

Тип ядра	Соединение	$f_{рез}$, МГц ($\Delta p=0$)	$\frac{\partial \ln f}{\partial p} \cdot 10^2$ кбар $^{-1}$	$\frac{\partial \ln f}{\partial \ln V}$
^{89}Y	YFe_2	46,1	$0,11 \pm 0,006$	-1,1
	$Y_{0,8}Gd_{0,2}Fe_2$	48,6	$0,15 \pm 0,006$	-1,5
^{57}Fe	YFe_2	28,8	$-0,085 \pm 0,006$	+0,85

Обнаружено, что резонансная частота обоих типов ядер линейно зависит от внешнего давления, так что результаты эксперимента можно свести в таблицу, где учтено, что

$$\frac{\partial \ln f_{рез}}{\partial \ln V} = \frac{\partial \ln f_{рез}}{\partial p} \frac{\partial p}{\partial \ln V}$$

а сжимаемость $\partial \ln V / \partial p \cong 10^{-3}$ [6].

Для анализа полученных результатов запишем выражение индуцированных сверхтонких полей на ядрах иттрия каждой из двух маг-