

Влияние одноосных давлений на инфракрасные спектры кристаллов LiNH_4SO_4

© В.И. Стадник¹, М.Я. Рудиш^{1,2}, П.А. Щепанский^{1,2}, И.М. Матвишин¹, В.М. Габа³, О.М. Горина³

¹ Львовский национальный университет им. Ивана Франко, 79005 Львов, Украина

² Академия им. Яна Длугоша в Ченстохове, 42200 Ченстохова, Польша

³ Национальный университет „Львовская политехника“, 79013 Львов, Украина,

e-mail: vasylstadnyk@ukr.net

Поступила в редакцию 03.10.2017 г.

Впервые исследованы инфракрасные спектры отражения механически свободного и зажато одноосными давлениями кристалла LiNH_4SO_4 в спектральной области $600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ 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 постоянной, а также частот продольных $\omega_{\text{ЛО}}$ - и поперечных $\omega_{\text{ТО}}$ -колебаний, константа затухания γ и сила осциллятора f механически свободного и зажато кристалла LiNH_4SO_4 . Обнаружено значительное барическое изменение главных полос отражения, что обусловлено влиянием одноосных давлений на тетраэдрические остовы NH_4 и SO_4 .

DOI: 10.21883/OS.2018.02.45527.214-17

Введение

Кристаллы литий-аммоний сульфата LiNH_4SO_4 (ЛАС) — это классические ферроики, которые могут существовать в двух модификациях [1,2]. Для β -модификации кристалла ЛАС характерна псевдогексагональная тридимитоподобная структура, которая состоит из тетраэдров SO_4 и LiO_4 , соединенных вершинами и образующих шестичленные кольца, перпендикулярные к оси Z . Половина тетраэдров развернута вершинами вниз, а другая — вверх, где они соединяются с последующим шаром тетраэдров. В образованных полостях находится аммонийная группа NH_4 . При комнатной температуре элементарная ячейка имеет следующие параметры: $a = 5.280\text{ \AA}$, $b = 9.140\text{ \AA}$, $c = 8.786\text{ \AA}$ [3].

Кристаллы ЛАС α -модификации отличаются от β -модификации тем, что тетраэдры SO_4 и LiO_4 в Z -направлении могут иметь не только общие вершины, но и общие ребра. Соседние шары взаимодействуют через водородные связи с атомами азота аммонийных групп, образуя слоистую структуру с орторомбической пространственной группой симметрии $Pca2_1$ и параметрами решетки ($T = 298\text{ K}$) $a = 10.196\text{ \AA}$, $b = 4.991\text{ \AA}$, $c = 17.100\text{ \AA}$, $V = 870.2\text{ \AA}^3$, $Z = 8$ [4]. Кристаллы α -модификации образуются при выращивании при комнатной и более низких температурах, тогда как β -модификации — при температурах выше 30°C [5].

Расчет зонно-энергетической структуры кристаллов ЛАС с использованием плосковолнового псевдопотенциального метода позволил определить ширину запрещенной зоны $E_g = 5.3\text{ eV}$ [6]. Установлено, что валентные уровни образуются совокупностью узких зон, разделен-

ных запрещенными промежутками. Все уровни имеют незначительную дисперсию, что может быть связано с относительно слабым взаимодействием между структурными элементами кристалла (NH_4 - и SO_4 -комплексы). Дно зоны проводимости также характеризуется слабой дисперсией в k -пространстве и находится в точке Γ зоны Бриллюэна. Авторами высказано предположение, что фундаментальный край поглощения связан с прямыми переходами между вершиной валентной зоны и дном зоны проводимости в точке Γ центра зоны Бриллюэна.

Кристаллы ЛАС имеют изотропную точку, вследствие чего при длине волны $\lambda = 633\text{ nm}$ и температуре $T = 300\text{ K}$ двупреломление в направлении биссектрисы угла между оптическими осями равно нулю: $\Delta n_y = 0$ [7].

Исследования кристаллов ЛАС в далекой ИК (инфракрасной) области спектра при комнатной температуре [8–11] дали возможность определить трансляционные и либрационные моды групп SO_4^{2-} и NH_4^+ и ионов Li^+ . Определено, что динамика решетки кристаллов β -ЛАС характеризуется 96 ИК-активными модами. Тетраэдрические группы сульфата и аммония можно рассматривать как молекулярные единицы, которые сравнительно слабо связаны с решеткой. Из общего количества центральных мод 54 являются внутренними модами, которые принадлежат ионам сульфата и аммония, а остальные — внешние вращательные и трансляционные оптические моды. Температурные изменения ИК спектров α -ЛАС показали, что нагревание кристаллов приводит к постепенному исчезновению внешних мод, которые характеризуют колебательные движения групп SO_4^{2-} и NH_4^+ .

Несмотря на это, исследования влияния внешних полей на ИК спектры кристаллов ЛАС не проводились.

Ранее исследовалось влияние одноосного давления на спектральные и температурные зависимости показателей преломления ряда изоморфных к ЛАС кристаллов, которые дали возможность установить значительную барическую чувствительность электронной подсистемы этих кристаллов, что проявлялось в значительном смещении по энергетическому спектру положения эффективных полос УФ и ИК осцилляторов [12–14].

Поэтому интересно исследование действия одноосных давлений на ИК спектры с целью выяснения их избирательного влияния на динамику и пространственную ориентацию отдельных структурных элементов кристаллов ЛАС.

Методика эксперимента

Исследование влияния одноосных давлений на ИК спектры кристаллов ЛАС проводилось с помощью автоматизированного призмного спектрофотометра UR-20, оснащенного специальными приспособлениями для приложения одноосного давления. Прибор UR-20 дает возможность проводить измерения в диапазоне $400–5000\text{ cm}^{-1}$ ($25–2\text{ }\mu\text{m}$).

Кристаллы ЛАС выращивались из водного раствора методом понижения температуры. Исходным сырьем для кристаллов были соединения Li_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Во время смешивания исходных компонент в стехиометрическом соотношении получали необходимый раствор соли:



Ориентация образцов проводилась по виду коноскопических фигур и с помощью поляризационного микроскопа.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлены ИК спектры кристаллов LiNH_4SO_4 α -модификации при комнатной температуре в спектральном диапазоне $600–2000\text{ cm}^{-1}$ для трех направлений отражения света. В данном диапазоне обнаружены две четкие полосы с максимумами при $1210–1214$ и $1455–1476\text{ cm}^{-1}$, которые обладают значительной дисперсией (табл. 1).

Согласно теории групп, свободный радикал тетраэдрической структуры имеет симметрию T_d и 9 внутренних

Таблица 1. Барическое изменение положения полос отражения (cm^{-1}) кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре

Кристаллофизическое направление	$\nu_3, \text{ cm}^{-1}$		$\nu_4, \text{ cm}^{-1}$	
	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$	$\sigma = 0$	$\sigma = \sigma_m$
X	1214	1200	1476	1479
Y	1210	1187	1455	1454
Z	1213	1196	1456	1462

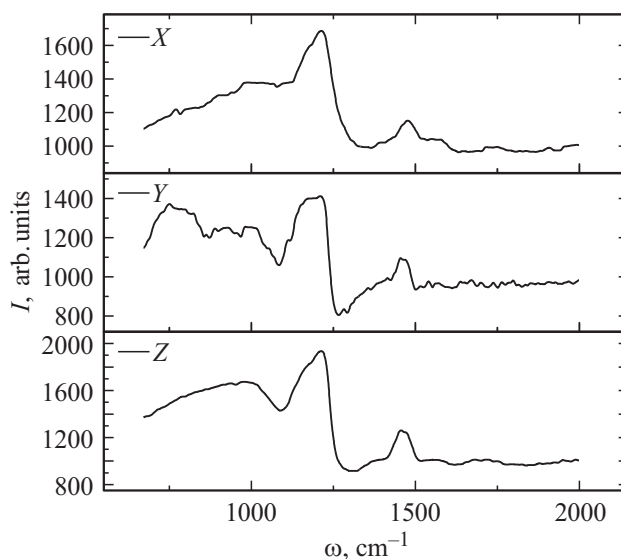


Рис. 1. ИК спектры отражения кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре для X-, Y- и Z-направлений.

мод: одну 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 [15]. Моды ν_1 и ν_2 в кристалле расщепляются на невырожденные моды и становятся также активными в ИК спектрах поглощения. Мода $\nu_3 = 1210–1214\text{ cm}^{-1}$ соответствует колебаниям тетраэдра SO_4 , а мода $\nu_4 = 1455–1476\text{ cm}^{-1}$ — колебаниям тетраэдра NH_4 .

Исследованы ИК спектры отражения кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре при разных значениях одноосного сжатия (рис. 2–4).

Установлено, что одноосное сжатие вдоль основных кристаллофизических направлений приводит к значительным изменениям ИК спектров отражения кристалла LiNH_4SO_4 .

Так, для спектров отражения в X-направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре наблюдается смещение полосы ν_3 на 14 cm^{-1} в сторону меньших значений энергий, а полосы ν_4 — на 3 cm^{-1} в сторону больших энергий при одноосном сжатии вдоль оси Z. Для спектров отражения в Y-направлении полосы смещаются в низкоэнергетическую сторону: ν_3 на 23 cm^{-1} , а ν_4 — на 1 cm^{-1} .

Для спектров отражения в Z-направлении полоса ν_3 смещается на 17 cm^{-1} в низкоэнергетическую, а полоса ν_4 — на 6 cm^{-1} в высокоэнергетическую сторону при комнатной температуре для разных значений одноосного сжатия вдоль оси Y.

При сравнении полученных результатов для кристалла ЛАС с результатами для изоморфного кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [16], очевидно смещение максимумов в сторону больших энергий. Так, для спектров отражения в X-направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре наблюдается смещение полосы ν_3 на 50 cm^{-1} ,

а полосы ν_4 — на 15 cm^{-1} в сторону больших энергий по сравнению с аналогичными значениями для кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Для спектров отражения в Y -направлении полоса ν_3 смещается на 50 cm^{-1} , а полоса ν_4 — на 9 cm^{-1} в сторону больших энергий. Для спектров отражения в Z -направлении полоса ν_3 смещается на 58 cm^{-1} , а полоса ν_4 — на 11 cm^{-1} также в сторону больших энергий.

Обнаружено значительное отличие в смещении максимумов ИК спектров отражения кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и LiNH_4SO_4 при одноосном сжатии. Положения максимумов полос отражения ν_3 и ν_4 в X -направлении кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смещаются соответственно на 5 и 4 cm^{-1} в длинноволновую область спектра. Для кристалла LiNH_4SO_4 положение полосы ν_3 смещается на 14 cm^{-1} в длинноволновую, а положение полосы ν_4 — на 3 cm^{-1} в коротковолновую область спектра. Положения максимумов полос отражения ν_3 и ν_4 в Y -направлении кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ смещаются соответственно на 4 и 3 cm^{-1} в коротковолновую область, тогда как для кристалла LiNH_4SO_4 положение полосы ν_3 смещается соответственно на 23 и 1 cm^{-1} в длинноволновую область спектра. В Z -направлении кристалла $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ полосы ν_3 и ν_4 смещаются соответственно на 3 и 4 cm^{-1} в коротковолновую область, а для кристалла LiNH_4SO_4 полоса ν_3 смещается на 17 cm^{-1} в длинноволновую, а полоса ν_4 — на 6 cm^{-1} в коротковолновую область спектра.

Кроме изменения положения максимумов при одноосном сжатии кристалла LiNH_4SO_4 обнаружено также изменение интенсивности отраженных лучей. Так, для спектров отражения в X -направлении интенсивность увеличивалась для значения одноосного сжатия 16 bar вдоль оси Z , а потом при увеличении давления от 32 до 80 bar резко уменьшалась по сравнению со свободным кристаллом. Интенсивность полосы ν_3 в Y -направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре при значении одноосного сжатия вдоль оси X 42 bar увеличивалась по сравнению со свободным кристаллом, а при 63 и 84 bar резко уменьшалась, тогда как интенсивность полосы ν_4 увеличивалась для всех значений одноосного сжатия. Для Z -направления кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре при одноосном сжатии вдоль оси Y до 34 bar интенсивность отраженных лучей увеличилась по сравнению с интенсивностью отражения свободного образца, далее она уменьшалась, а при $\sigma \sim 84 \text{ bar}$ — снова увеличивалась.

В общем наблюдается неоднозначное поведение коэффициента поглощения кристалла LiNH_4SO_4 для разных значений одноосного сжатия.

С помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига за спектрами отражений получены барические изменения спектральных зависимостей оптических постоянных: показателя преломления n , действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 частей диэлектрической проницаемости кристалла CA вдоль трех кристаллофизических осей. Обнаружено резкое увеличение показателя преломления в области полос поглощения, а именно $\partial n / \partial \lambda \sim 4.52$

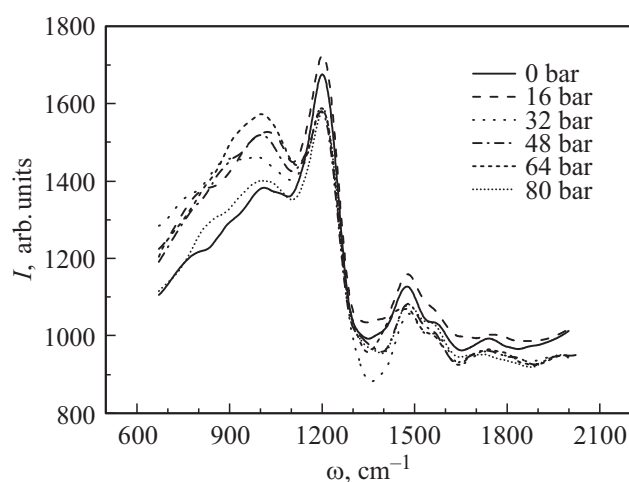


Рис. 2. ИК спектры отражения в X -направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре для разных значений одноосного сжатия вдоль оси Z .

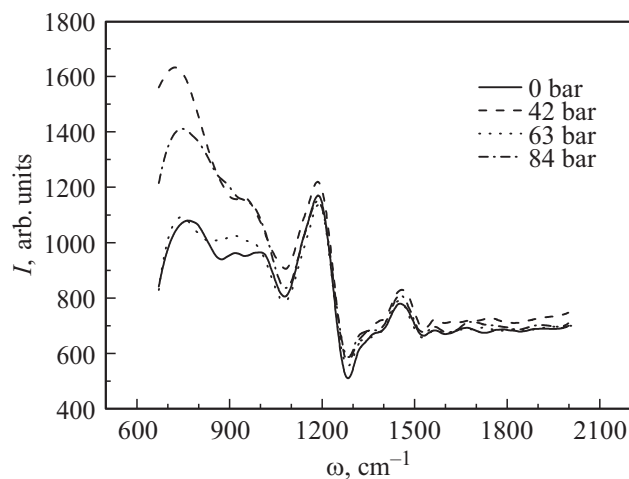


Рис. 3. ИК спектры отражения в Y -направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре для разных значений одноосного сжатия вдоль оси X .

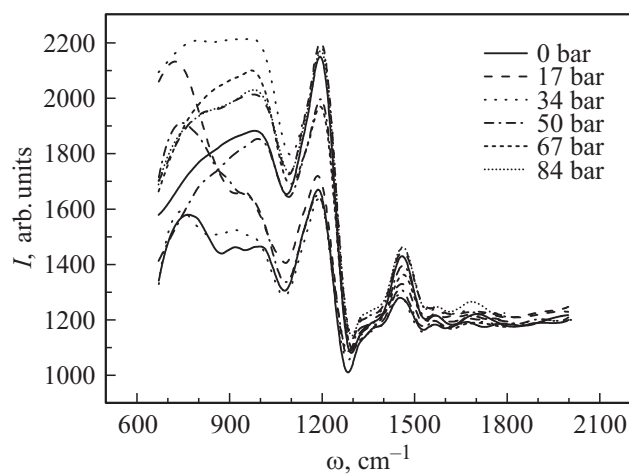


Рис. 4. ИК спектры отражения в Z -направлении кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре для разных значений одноосного сжатия вдоль оси Y .

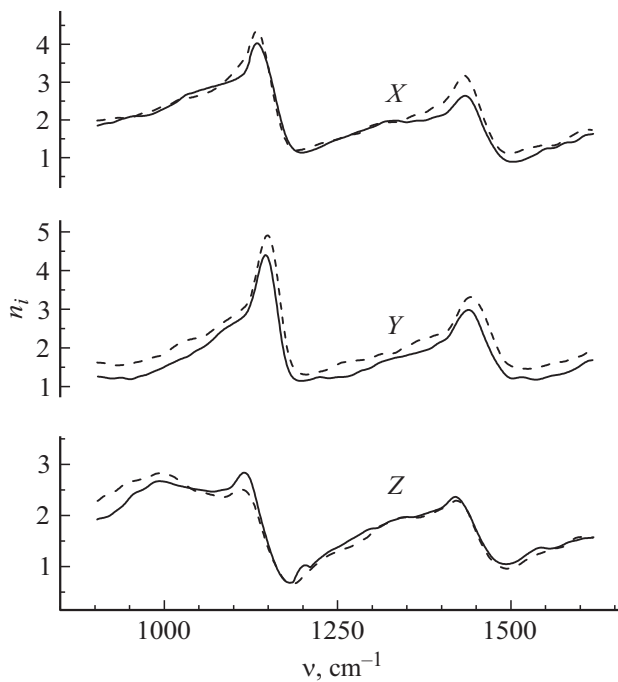


Рис. 5. Спектральная зависимость показателя преломления n_i кристалла LiNH_4SO_4 при комнатной температуре для разных поляризаций и разных направлений давлений $\sigma_m = 100 \text{ bar}$, сплошная линия — механически свободный, штриховая — зажатый образец.

(полоса ν_3) и $2.47 \mu\text{m}^{-1}$ (полоса ν_4) (рис. 5). Изменение показателя преломления вдали полосы поглощения соответствует нормальной дисперсии $\frac{dn}{d\lambda} < 0$. Сравнение величины нормальной дисперсии в данных областях с дисперсией в видимой части спектра свидетельствует об их приблизительно равенстве. Так, например, $\frac{dn}{d\lambda} \sim 0.012 \mu\text{m}^{-1}$ в спектральной области $1100\text{--}1200 \text{ cm}^{-1}$, тогда как $\frac{dn}{d\lambda} \sim 0.01 \mu\text{m}^{-1}$ в видимой части спектра (последнее значение получено в результате измерения показателя преломления интерференционным методом Обреимова).

Как видно из рис. 5, в направлениях X и Y показатель преломления существенно увеличивается $\delta n \sim 0.55\text{--}0.78$, тогда как в направлении Z он уменьшается. Характер изменений показателей преломления в ИК области воссоздает характер поведения n в видимой части спектра. Ранее [12–14] для большинства кристаллов типа A_2BX_4 (LiKSO_4 , LiRbSO_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 увеличением в первую очередь 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), то видно, что увеличение показателя преломления, обу-

словленное одноосным сжатием, ведет к увеличению α_i кристалла. Из графика также видно незначительное барическое смещение пиков, что соответствует барическому смещению максимумов полос в ИК спектрах отражения.

Исходя из рассчитанных дисперсионных кривых действительной ϵ_1 части диэлектрической проницаемости, были определены частоты продольных колебаний ν_{LO} как минимумы функции ϵ_1 и частоты поперечных колебаний ϵ_{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 определялась как величина

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

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

Полученные результаты обусловлены влиянием одноосных напряжений на структуры данного кристалла. При комнатной температуре структура кристалла является разупорядоченной по отношению к ориентации тетраэдрических T -групп, которые совершают либрационные колебания большой амплитуды вокруг псевдогексагональной оси Z и оси Y . Базовая ячейка кристалла LiNH_4SO_4 содержит два псевдогексагональных каркаса с тетраэдрами SO_4 и NH_4 , которые развернуты вдоль разных кристаллофизических осей. Приложение одноосных давлений вдоль разных осей будет тормозить или ускорять повороты T -групп, тем самым несколько деформировать элементарную ячейку. Это проявляется в уменьшении или увеличении частот продольных и поперечных колебаний под давлением. Наблюдаемое барическое

Таблица 2. Частоты продольных ν_{LO} и поперечных ν_{TO} (cm^{-1}) колебаний, константа затухания γ и сила осциллятора f механически свободного и зажатого ($\sigma_m = 100 \text{ bar}$) кристалла LiNH_4SO_4

Направление	ν_{LO}		ν_{TO}		γ		f	
	$\sigma=0$	σ	$\sigma=0$	σ	$\sigma=0$	σ	$\sigma=0$	σ
$E \parallel X$	1214	1201	1184	1172	42	34	118	115
	1476	1479	1454	1449	66	67	65	51
$E \parallel Y$	1210	1187	1192	1170	25	21	114	115
	1455	1454	1430	1428	79	71	79	69
$E \parallel Z$	1213	1216	1184	1187	38	33	101	104
	1456	1460	1428	1434	62	59	75	69

уменьшение сил осциллятора соответствующих полос свидетельствует об уменьшении либрационных колебаний великой амплитуды как тетраэдров SO_4 , так и NH_4 .

Поскольку несколько больше как по интенсивности, так и по частоте барические изменения обнаружены для полосы ν_3 , которая ответственна за колебания тетраэдра SO_4 , то можно предположить, что эти колебания в основном определяют физические свойства данного кристалла, хотя не стоит преуменьшать и роль колебаний тетраэдров NH_4 -групп.

Таким образом, впервые исследованы ИК спектры отражения механически свободного и зажато одноосными давлениями кристалла ЛАС в спектральной области $600\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ вдоль трех кристаллофизических направлений. С помощью дисперсионных соотношений Крамерса–Кронига получены дисперсионные и барические зависимости показателя преломления n , 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 LiNH_4SO_4 . Обнаружены значительные барические изменения как интенсивности, так и частоты главных полос отражения, что объясняется влиянием одноосных давлений на структуру кристалла, а именно на тетраэдрические остовы NH_4 и SO_4 .

Публикация содержит результаты исследований, проведенных при грантовой поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований за конкурсной работой № Ф73/101-2016.

Список литературы

- [1] *Groth P.* Chemische Kristallographie. Leipzig, 1908. 367 p.
- [2] *Polska M.* // Phase Transitions: A Multinational J. 2001. V. 12. P. 409.
- [3] *Pietraszko A., Lukaszewicz K.* // Pol. J. Chem. 1992. N 66. P. 2057.
- [4] *Nakamura T., Kojima S., Takashige M.* // Jpn. J. Appl. Phys. 1979. N 18. P. 711.
- [5] *Tomaszewski P.E.* // Solid State Commun. 1992. N 81. P. 333.
- [6] *Рудии М.Я., Стадник В.И., Брезвин Р.С., Щепанский П.А.* // ФТТ. 2015. Т. 57. № 1. С. 50–55.
- [7] *Stadnyk V.Y., Brezvin R.S., Savchuk P.V.* // Opt. and Spectrosc. 2012. V. 113. N 3. P. 28.
- [8] *Alam S., Srivastava J.P.* // Spectrochim. Acta A. 1981. N 37. P. 183.
- [9] *Torgashev V.I., Yuzyuk Y.I., Smutny F.* // Phys. Stat. Sol. B. 1986. N 135. P. 93.
- [10] *Sosnowska I., Hilczer B., Pskunowicz P.* // Solid State Commun. 1990. N 74. P. 1249.
- [11] *Polonska M., Hilczer B., Baran J.* // J. Mol. Struct. 1994. N 325. P. 105.
- [12] *Stadnyk V.Yo., Gaba V.M., Andrievski B.V., Kohut Z.O.* // Phys. of the Solid States. 2011. V. 53. N 1. P. 131.
- [13] *Stadnyk V.J., Romanyuk M.O.* // Phys. Stat. Sol. (A). 1996. V. 158. P. 289.
- [14] *Andriyevsky B., Romanyuk M., Stadnyk V.* // J. Phys. and Chemistry of Solids. 2009. V. 70. P. 1109.
- [15] *Komornicka D., Wolcyz M., Pietraszko A.* // Sol. Stat. Chem. 2015. N 230. P. 325.
- [16] *Stadnyk V.Yo., Romanyuk M.O., Tuzyak N.R.* // Phys. Sol. Stat. 2007. V. 49. N 4. P. 696.