

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ ЧИСТОГО И ЛЕГИРОВАННОГО ХРОМОМ МОНОКРИСТАЛЛА ТГС

Хамчуков Ю.Д.¹, Шут В.Н.², Мозжаров С.Е.³

¹Витебский государственный ордена Дружбы народов медицинский университет

²Витебский государственный технологический университет

³Институт технической акустики НАН Беларуси, Витебск, Беларусь
E-mail: ydmkhamch@mail.ru

Получение информации об особенностях меж- и внутримолекулярных взаимодействий, вызванных наличием в монокристаллах триглицинсульфата (ТГС) структур с различной взаимной ориентацией возможно путём исследования экспериментальных колебательных спектров и рассеяния рентгеновских лучей: анализа положения, формы, полуширины, площади их полос [1-5]. Исследование поляризованных спектров комбинационного рассеяния (КР) пластин монокристалла ТГС при температуре образцов 300К и соотнесение их особенностей с сегнетоэлектрическими свойствами предмет настоящего сообщения.

Монокристаллы ТГС были выращены в сегнетофазе как чистыми, так и допированными примесью хрома по стандартным методикам из растворов в институте технической акустики НАН РБ. Регистрации спектров КР проведены на микроскопе Confotec NR500. Для возбуждения КР использовали излучение лазера с длинами волн генерации 532 и 632,8 нм. Мощность излучения, фокусированного на образец, составляла 3 мВт. Использовали микроскопный объектив Nikon CF Plan Apo 100x с числовой апертурой NA=0.95. Для записи спектров в интервале 0 - 4000 см⁻¹ использовали дифракционную решётку 1800штр/мм и размер пинхола 80мкм. Оптический сигнал регистрировали с площадки диаметром примерно 0.5 мкм из глубины образца на расстоянии 4мкм от поверхности монокристалла. Условие регистрации спектров: обратное рассеяние, и большая апертура объектива микроскопа позволяли регистрировать КР в телесном угле близком к 140 градусам. А использование поляризационных приспособлений позволяло выделить рассеяние на фонах, распространяющихся в плоскостях ZX, ZY. Образцы для исследования представляли монокристаллы ТГС в виде толстых пластин, полученных

1 – указывает на ориентацию образца



2 – указывает на ориентацию образца



раскалыванием монокристалла по плоскости спайности, (010). Пластины были ориентированы относительно лабораторной системы координат: образцы гранью (плоскость спайности), обращённой к микроскопу, расположены в плоскости XY лабораторной системы координат. Возбуждение спектра КР происходило по направлению \bar{Z} (противоположное оси Z). Регистрировали излучение по направлению Z. В обозначениях Порто геометрическая схема регистрации спектров КР с учётом поляризации излучения возбуждения и спектра КР по оси X выглядит следующим образом: $\bar{Z}(XX)Z$ [6]. Полярная ось b пластин кристаллов совпадает с направлением оси Z. В нашем случае длинная ось образцов-пластин совпадает с направлением <110> в кристалле ТГС. Ориентация образцов-пластин, рисунок, была либо длинной осью по оси X (для допированных пластин ориентация 1, для чистых - 2), либо длинной осью по оси Y (для допированных пластин ориентация 2, для чистых

- ориентация 1. Отсутствие поляризатора при регистрации спектра обозначено как 0. Регистрация спектров проведена при комнатной температуре: $\approx 300\text{K}$ с применением Notch фильтров. Сравнимые спектры чистого и легированного образцов регистрировали в одинаковых условиях относительно кристаллографической ориентации образцов, направления и поляризации излучения возбуждения и регистрации. Все зарегистрированные спектры для разделения перекрывающихся полос были обработаны с использованием программного пакета Origin 8.1. Применённые условия возбуждения и регистрации позволяли регистрировать спектры А и В колебаний [6].

Математически корректное моделирование групп полос спектра с базовой линией оказалось возможным только в лоренцовских контурах. Спектры КР, зарегистрированные в конфигурации $\bar{Z}(YX)Z$, представляет ряд полос, расположенных в интервале от 4 до 3400см^{-1} , и, в основном, по положению соответствуют представленным в литературе данным, и предлагаются в [7-9] в принятой в литературе интерпретации с некоторыми нашими поправками. Самая интенсивная полоса, моделируемая суммой двух лоренцовских контуров, принадлежит полностью симметричному колебанию сульфатного иона и в его растворах имеет максимум интенсивности при 980 см^{-1} [9]. Такое моделирование совпадает с предложенным в [2] для полос полностью симметричных колебаний молекулярных ионов спектров КР в кристаллах, обладающих ФП типа порядок-беспорядок. По данным диффузного рентгеновского рассеяния, в кристаллах ТГС существует именно разориентация положения молекулярных ионов [5]. Поэтому мы вправе предположить наличие разориентации в окружении сульфат-ионов в кристалле ТГС.

Физически корректным рассмотрением разориентации молекулярных ионов в структуре кристаллов ТГС может быть рассмотрение всех возможных ориентаций ионов его элементарной ячейки [9]. Поэтому в пользу этого предположения могут быть аналогичные изменения полос колебаний ионов, окружающих сульфат-ионы. Из рассмотренных особенностей спектров КР в [7,8] можно полагать для случая разориентированного окружения сульфат-ионов изменения колебаний концевых NH_3 групп ионов глицина, колебаний нарушающих ориентацию фрагментов глицинов и также внешних колебаний этих ионов, как целого.

Но противоречивое изменение характеристик полос [8] колебаний фрагментов глицина и всех колебаний сульфат-ионов после легирования ТГС ионами хрома, вероятно, вызывает особенности ФП в чистом и легированном ТГС. Также наличие сильного антистоксового КР [7], может быть вызвано наличием в монокристалле полярных колебаний.

Вывод.

- полосы спектра КР пластин монокристаллов ТГС моделируются контурами в форме кривых Лоренца.

- низкочастотные (фононные) спектры КР изменяют свои характеристики в результате легирования ТГС: рост площади и полуширины полосы колебания (трансляции по оси b) глицина G1.

- примерное равенство характеристик низкочастотных спектров в стоксовой и антистоксовой [8] областях, возможно, соответствует рассеянию на поляритонах.

- в результате легирования монокристалла ТГС ионами хрома наблюдаются в его спектрах КР особенности: которые вызваны наличием двух кристаллических структур, примерно одинаковой упорядоченности (монокристаллы с разной ориентацией полярной оси), изменением симметрии сульфат-ионов. Широкие полосы спектра в области обертонов и составных частот - следствие изменения плотности колебательных состояний в различных точках зоны Бриллюэна, вследствие аморфизации, либо дефектности кристаллической структуры кристалла ТГС [6,9].

1. Галанов, Е.К. К отождествлению спектров сегнетоэлектрических кристаллов группы триглицинсульфата//Оптика и спектроскопия.-1968.-Т.24,-№1.-С.137-140

2. Карпов, С.В., Шултин, А.А. Термоактивированные процессы и колебательные спектры кристаллов со сложными ионами. — В кн. : Колебания окисных решеток, Л., Наука, 1980, с.228-248.

3. E.Silberman, S.H .Morgan and J.M. Springer. Temperature Dependence of the Lowest Frequency Raman Phonons of Triglycine Sulfate.//J. of Raman Spectrosc.-V.10.-P.248-250.-1981.

4. Маляревич, А.М., Последович, М.Р., Тарасевич, Е.В. Температурные зависимости в спектрах КР кристалла триглицинсульфата// Вестн. БГУ. Сер.физ.-матем.-1988.-№1.-С.11.

5. J.M.Yudspeth, D.J. Goossens, T.R. Welberry, M.J.Gutmann. Diffuse scattering and the mechanism for the phase transition in triglycine sulphate// J.Mater. Sci.-2013.-V.48,-P.6605

6. Применение спектров комбинационного рассеяния. Под редакцией А. Андерсона. Пер. с англ. под ред. К.И.Петрова. - Москва: Мир.- 1977.-592с.

7. Khamchukov, Y.D.Vibrational spectra of triglicinesulfate //American Journal of Computer Science and Information Technology .- DOI: 10.21767/2349-3917-C1-003.- P.7

8. Хамчуков, Ю.Д. Низкочастотные колебательные спектры чистого и легированного хромом монокристалла ТГС.- //Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации: материалы 75-й научной сессии ВГМУ, Витебск, 29 – 30 января 2020 г. / под ред. А. Т. Щастного. – Витебск: ВГМУ, 2020. – С. 363 –365.

9. Хамчуков, Ю.Д., Мозжаров, С.Е., Жидкевич, В.И. Особенности спектров комбинационного рассеяния монокристаллов триглицинсульфата//Достижения фундаментальной, клинической медицины и фармации: материалы 79-й научной сессии ВГМУ, Витебск, 29 – 30 января 2024 г. / под ред. А. Т. Чукланова – Витебск: ВГМУ, 2024. – С. 195-196.