

Низкотемпературные фазовые переходы и динамика аммония в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

© Л.С. Смирнов, А.И. Баранов*, Л.А. Шувалов*, Л. Бобровиц-Сарга**,***, И. Натканец**,****, С. Ваглак*****

ГНЦ РФ Институт теоретической и экспериментальной физики,
117259 Москва, Россия

* Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

** Лаборатория нейтронной физики им. И.М. Франка, ОИЯИ,
141980 Дубна, Россия

*** Институт физики, Университет им. А. Мицкевича,
61–614 Познань, Польша

**** Институт ядерной физики им. Г. Ниводничанского,
31–342 Краков, Польша

***** Институт молекулярной физики,
61–614 Познань, Польша

E-mail: lsmirnov@nf.jinr.ru
baranov@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2000 г.)

Методами диэлектрической спектроскопии, неупругого некогерентного рассеяния нейтронов и нейтронной порошковой дифракции проведено исследование кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и представлен сравнительный анализ полученных данных. Показано, что в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ фазовые переходы $II \Leftrightarrow III$, $III \Leftrightarrow IV$, $IV \Leftrightarrow V$ и $V \Leftrightarrow VII$ сопровождаются изменением ориентационного упорядочения ионов NH_4^+ . В кристалле же $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ эти фазовые переходы полностью подавляются, а дальний порядок, присущий фазе II, сохраняется во всем исследованном температурном интервале 300–6 К. Установлено, что при температуре $T_g \approx 70$ К в этом кристалле происходит переход в фазу дипольного стекла, сопровождающийся ”замораживанием” ориентационного беспорядка ионов аммония.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 98-02-16944, 00-15-96797 и 99-02-17443).

Кристалл гидробисульфата триаммония $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (в дальнейшем обозначаемый TAHS), относящийся к широкому семейству кристаллов $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Sc}; \text{A} = \text{S}, \text{Se}$) с сегнетоэлектрическими, сегнетоэластическими и суперионными свойствами, представляет особый интерес, поскольку в нем реализуется многообразие фазовых переходов [1–10]

$$I \Leftrightarrow 413 \text{ K} \Leftrightarrow II \Leftrightarrow 265 \text{ K} \Leftrightarrow III \Leftrightarrow 139 \text{ K} \Leftrightarrow IV$$

$$\Leftrightarrow 133 \text{ K} \Leftrightarrow V \Leftrightarrow 63 \text{ K} \Leftrightarrow VII$$

$$R\bar{3}m [4] \quad A2/a [6,7] \quad P2/b [7] \quad ? \quad ? \quad ?$$

$$R\bar{3} [3] \quad P2/n [8] \quad \text{несоразмерная} [9].$$

Структура высокотемпературной параэластической фазы I тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$, $Z = 1$ [4] или $R\bar{3}$ [5]). Сегнетоэластическая фаза II моноклинная (пр. гр. $A2/a$, $Z = 4$) [6,7] и наиболее полно изучена. В кристаллической структуре этой фазы имеются две неэквивалентные группы ионов аммония, одна из которых, $\text{NH}_4(I)$, занимает частные позиции на оси второго порядка, другая, $\text{NH}_4(II)$, занимает общие позиции. Характерной особенностью структуры является наличие трех типов Н-связей [6]: связи типа $\text{N}(I) - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O}$,

где атом водорода связывает атом $\text{N}(I)$ с одним из атомов кислорода иона SO_4^{-2} ; бифуркационные связи типа $\text{N}(II) - \text{H} \bullet \bullet \bullet 2\text{O}$, где атом водорода связывает атом $\text{N}(II)$ с двумя атомами кислорода; и короткие симметричные связи $\text{O} - \text{H} \bullet \bullet \bullet \text{O}$ ($R_{\text{O} \bullet \bullet \bullet \text{O}} = 2.54 \text{ \AA}$), где каждые два соседних иона SO_4^{-2} связаны кислотным протоном, образуя изолированные димеры $(\text{SO}_4\text{HSO}_4)^{-3}$.

Тетраэдр группы $\text{NH}_4(I)$ слегка деформирован и поэтому обладает дипольным моментом. Авторы [6] предполагают, что при комнатной температуре в фазе II группы $\text{NH}_4(I)$ могут быть как упорядочены, так и совершать заторможенные переориентации, в то время как ионы аммония $\text{NH}_4(II)$ рассматриваются с большей вероятностью упорядоченными. Тетраэдр иона SO_4^{-2} также слегка деформирован и это выражается в том, что длина связи $\text{S} - \text{O}(2)$, направленная в сторону кислотного протона, превосходит остальные три (1.518 и 1.450 \AA соответственно). Такое искажение иона SO_4^{-2} сопровождается образованием дипольного момента, параллельного $\text{S} - \text{O}(2)$ связи.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, симметрия фазы III также моноклинная, пр. гр. $P2/b$ [7] или $P2/n$ [8]. Следует отметить, что кристаллические структуры фаз IV, V и VII до сих пор еще не определены.

По данным [10], кристалл $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (TRHS) претерпевает только один высокотемпературный структурный фазовый переход при $T_{II-I'} = 476$ К из моноклинной фазы *II* (пр. гр. $C2/c$ [11]) в кубическую фазу *I'* с высокой протонной проводимостью. Следует заметить, что в более ранних работах [11,12] указывалось на наличие в TRHS двух необратимых переходов при температурах 329 и 399 К, которые в работе [10] не были подтверждены. В дейтерированном аналоге TRHS—TRDS также наблюдается и низкотемпературный анти-сегнетоэлектрический переход при $T = 71$ К, который связан с упорядочением дейтеронов в двухминимумном потенциале кислотной *D*-связи [11]. Ион рубидия имеет практически такое же значение ионного радиуса, как и ион аммония, и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (в дальнейшем TRHS) при комнатной температуре имеет такую же кристаллическую структуру (с незначительно отличающимися параметрами элементарной ячейки), что и TAHS [13]. Важно, что и длина кислотной водородной связи в TRHS ($R_{\text{O}\cdots\text{O}} = 2.484$ Å) [13] только несколько меньше, чем в TAHS.

Очевидно, что радикальное различие последовательностей фазовых переходов в TAHS и TRHS при незначительных различиях в параметрах элементарной ячейки этих кристаллов при комнатной температуре связано с ионом аммония, имеющим ориентационные степени свободы и образующим описанные выше водородные связи. Вместе с тем в кристалле TAHS остается неясной роль кислотных протонов, являющихся ответственными за фазовый переход $I \Leftrightarrow II$ в TRDS. Для решения этих задач эффективным методом представляется исследование фазовых переходов и динамики кристаллической решетки в смешанных кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

В данной работе проведено исследование кристаллов TAHS и $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (далее TARHS) методами диэлектрической спектроскопии, нейтронной порошковой дифракции и неупругого некогерентного рассеяния нейтронов в широком интервале температур с целью изучения поведения ионов аммония и кислотного протона в разных фазах TAHS и TARHS.

1. Эксперимент

Монокристаллы $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ были выращены из водных растворов методом снижения температуры. Диэлектрические спектры этих кристаллов были исследованы в интервале температур 6–300 К и в диапазоне частот 10 Hz – 1 MHz.

Спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) и нейтронная порошковая дифракция (НПД) были измерены на нейтронном спектрометре обратной геометрии НЕРА–ПР, установленном на пульсирующем источнике нейтронов ИБР-2 (ЛНФ им. И.М. Франка, ОИЯИ, Дубна), с помощью метода времени пролета в широком температурном интервале

от 10 до 300 К. Спектры ННРН были измерены с помощью бериллиевого фильтра и кристаллических анализаторов из пиролитического графита и их упругая линия соответствовала $E_0 = 4.65$ meV или $\lambda_0 = 4.15$ Å [14] с разрешением от 2 до 4% в интервале переданных энергий от 5 до 2000 cm^{-1} . Спектры обобщенных плотностей фононных состояний $G(E)$ рассчитывались по экспериментальным спектрам интенсивностей ННРН в однофононном некогерентном приближении с помощью программы, описанной в [15]. Спектры НПД, измеренные на спектрометре НЕРА–ПР, дают возможность определить набор экспериментальных межплоскостных расстояний d , которые в дальнейшем служат для определения параметров элементарной ячейки с помощью программы автоиндексации "AUTOX" [16].

2. Результаты

2.1. Диэлектрические свойства. Результаты исследования диэлектрических свойств TAHS в основном хорошо согласуются с литературными данными [1–3,17,18]. Здесь мы хотели бы обратить внимание на близость энергий фаз *II*, *III*, *IV*, *V* к энергии состояния с параллельным упорядочением диполей. Как видно из рис. 1, в этих фазах температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ_c в направлении псевдотригональной оси *c* описываются законом Кюри–Вейсса

$$\epsilon = \epsilon_\infty + \frac{C}{T - T_0}, \quad (1)$$

где значение ϵ_∞ выбрано равным 5.7 во всех фазах. Важно отметить, что значения констант Кюри в фазах *II*, *III*, *IV* и *V* являются характерными для собственных сегнетоэлектриков или антисегнетоэлектриков с фазовыми переходами типа порядок–беспорядок [19] и равны соответственно 2800, 1350, 750 и 550 К. С другой стороны, как уже отмечалось в [1,3,17,18], сегнетоэлектрические свойства в этих фазах не обнаружены, а размытый максимум на зависимостях $\epsilon_c(T)$ при $T_{\epsilon_{\text{max}}} \approx 240$ К не соответствует фазовому переходу. Поэтому большие значения констант Кюри указывают только на близость свободных энергий и других фаз *II*, *III*, *IV* и *V* в TAHS к энергии сегнетоэлектрического состояния. Такой вывод подтверждается и концентрационной эволюцией отмечавшегося выше максимума ϵ_c в смешанных кристаллах $[(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2]_{1-y} - [(\text{ND}_4)_3\text{D}(\text{SO}_4)_2]_y$, завершающейся его расщеплением при $y \geq 0.8$ на два пика и возникновением промежуточной сегнетофазы *VI* [17,18].

Фазовые переходы $II \Leftrightarrow III$, $III \Leftrightarrow IV$ и $V \Leftrightarrow VII$ являются переходами второго рода, тогда как фазовые переходы $IV \Leftrightarrow V$ и $V \Leftrightarrow VII$ — переходы первого рода. Обсуждавшиеся выше особенности диэлектрических свойств, а также второй род фазового перехода $III \Leftrightarrow IV$ при отсутствии макроскопической спонтанной поляризации позволяют предположить, что фазы *III*

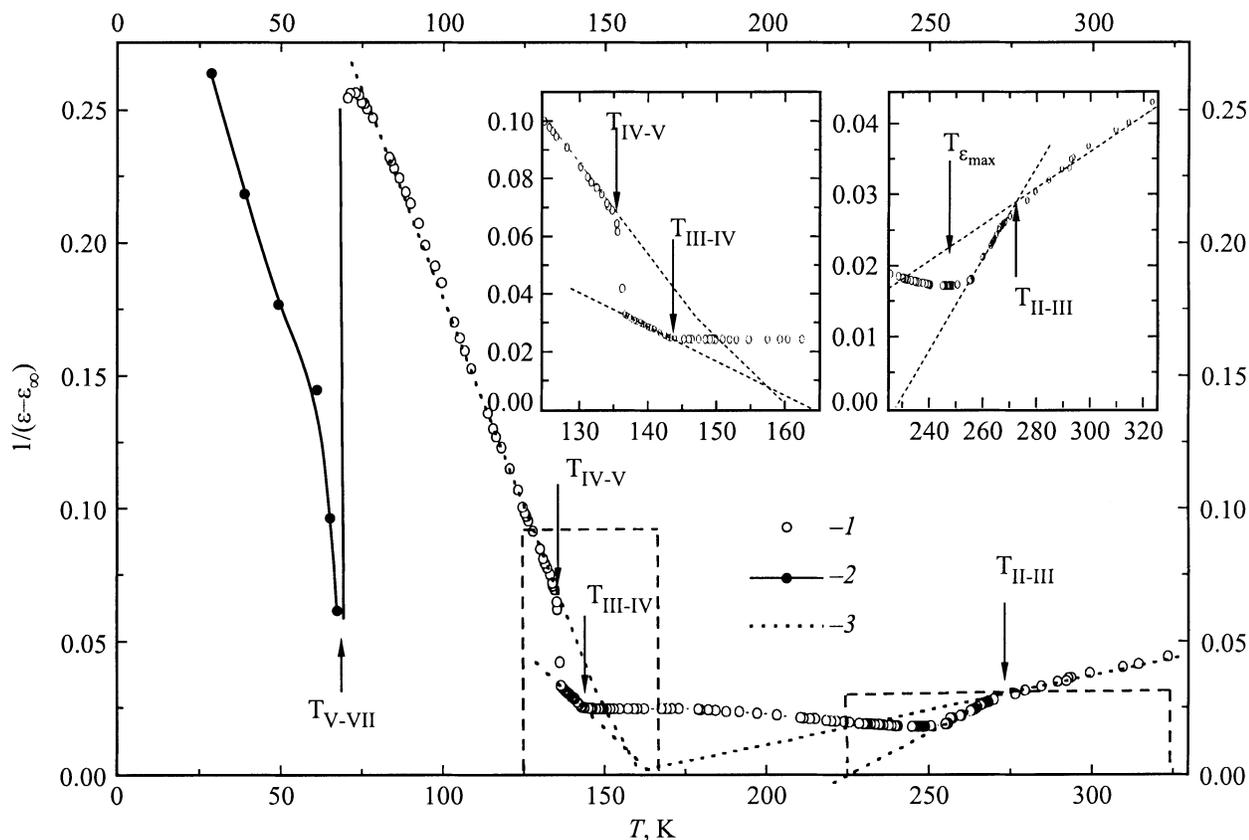


Рис. 1. Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon_c$ кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. 1 — значения, измеренные на частоте 1 МГц, 2 — значения $1/\varepsilon_0$, полученные экстраполяцией частотных зависимостей $1/\varepsilon_c$ к нулевой частоте, 3 — аппроксимация законом Кюри–Вейсса (1).

и *IV* являются антисегнетоэлектрическими. Тогда переход $V \Leftrightarrow VII$ должен быть переходом между упорядоченными антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фазами. Поскольку в этом случае группы симметрии обеих фаз не связаны соотношениями группа–подгруппа, то фазовый переход обязательно должен быть переходом первого рода [19]. Действительно, при приближении к точке фазового перехода $V \Leftrightarrow VII$ со стороны высоких температур диэлектрическая проницаемость не достигает больших значений, характерных для собственного сегнетоэлектрического перехода второго рода или первого рода, близкого ко второму; при переходе в сегнетоэлектрическую фазу *VII* диэлектрическая проницаемость монокристаллического образца ε_∞ уменьшается скачком, оставаясь постоянной при дальнейшем понижении температуры [10]. Кроме того, переход $V \Leftrightarrow VII$ характеризуется значительным температурным гистерезисом ($\Delta T \approx 10$ К) и часто сопровождается растрескиванием образцов. Несмотря на ярко выраженный первый род и низкую температуру перехода $V \Leftrightarrow VII$, доменная структура, возникающая в сегнетоэлектрической фазе, является высоко подвижной, что проявляется в сильной низкочастотной дисперсии квазидебаевского типа. Следует также заметить, что в фазе *VII* температурная

зависимость статической диэлектрической проницаемости ε_0 , рассчитанная из частотных зависимостей ε_c , принципиально отличается от зависимости $\varepsilon_\infty(T)$, возрастающая скачком при переходе в сегнетофазу. Принимая во внимание, что диэлектрическая дисперсия, обусловленная доменной структурой, наблюдается только в направлениях, лежащих в плоскости симметрии *m*, можно сделать вывод, что полярная ось расположена в этой плоскости и ее направление близко к направлению псевдотригональной оси *c*, а точечная группа симметрии сегнетофазы *VII* — *m*.

Замещение иона аммония ионом рубидия значительно изменяет температурные зависимости диэлектрической проницаемости, особенно в области низких температур. Как показано в [10], даже незначительные концентрации рубидия ($x \approx 0.03$) в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ практически подавляют структурные фазовые переходы $II \Leftrightarrow III$, $IV \Leftrightarrow V$ и сегнетоэлектрический переход $V \Leftrightarrow VII$, а переход $III \Leftrightarrow IV$ размывается. Из рис. 2 видно, что для исследуемого в данной работе состава TARHS с концентрацией рубидия $x = 0.18$ закон Кюри–Вейсса (1) выполняется только в температурном интервале, соответствующем фазе *II* в TAHS, причем значения константы Кюри и ε_∞ такие же, как и в фазе *II* TAHS. Од-

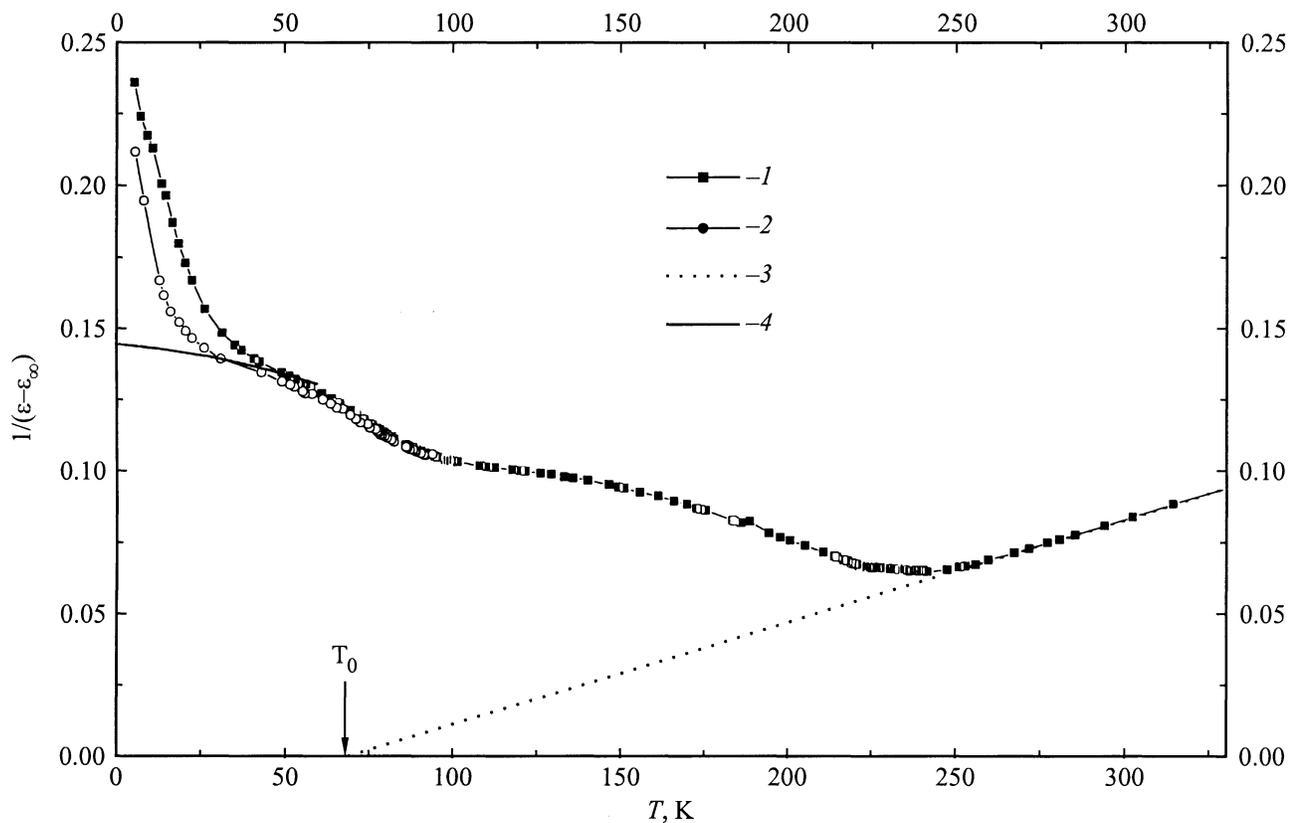


Рис. 2. Температурные зависимости обратной диэлектрической проницаемости $1/\varepsilon_c$ кристалла $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. 1 — частота 1 MHz, 2 — частота 1 kHz, 3 — аппроксимация законом Кюри–Вейсса (1), 4 — значения $1/\varepsilon_0$, рассчитанные по частотным зависимостям ε_c .

нако в смешанном кристалле температура Кюри–Вейсса T_0 в TARHS га 90° ниже, чем в TANS (рис. 1). Кроме того, на зависимости $1/\varepsilon_c(T)$ в TARHS не наблюдается излом, характерного для фазового перехода $II \Leftrightarrow III$, а также скачков в точках переходов $IV \Leftrightarrow V$ и $V \Leftrightarrow VII$, что указывает на подавление этих фазовых переходов. Сохраняется только сильно размытая аномалия в области фазового перехода $III \Leftrightarrow IV$. С другой стороны, в окрестности $T \approx 20$ К на этой зависимости наблюдается частотно-зависимая диэлектрическая аномалия, типичная для переходов в фазу дипольного стекла. Детальный анализ диэлектрической дисперсии в этом кристалле является предметом отдельной статьи и в данной работе не проводится.

2.2 Нейтронная дифракция. НПД спектры TANS, полученные при различных температурах, представлены на рис. 3, *a*. Визуальный анализ этих спектров показывает, что они отличаются друг от друга и могут быть идентифицированы как принадлежащие при 10 К фазе VII, при 80 К фазе V, при 241 К фазе III и при 290 К фазе II. Параметры элементарной ячейки TANS при комнатной температуре (фаза II), определенные по экспериментальным межплоскостным расстояниям d , оказались равными $a = 10.167$, $b = 5.863$, $c = 15.421$ Å; $\beta = 101.8^\circ$ и удовлетворительно совпадают с литературными данными [6].

НПД спектры TRANS при различных температурах приведены на рис. 3, *b*. Как видно, семейство отражений, расположенных в интервале межплоскостных расстояний d от 2.8 до 3.7 Å, практически не изменяется с температурой, за исключением изменения положения отражений, связанных с тепловым расширением кристалла. Для каждой температуры измеренные межплоскостные расстояния удовлетворительно описываются моноклинной элементарной ячейкой; температурная зависимость параметров моноклинной ячейки TARHS представлена на рис. 4. Монотонный характер этой зависимости указывает, что симметрия TRANS не изменяется во всем исследованном интервале температур $10 < T < 290$ К, что согласуется с выводом об отсутствии структурных фазовых переходов в этом температурном интервале, сделанном на основании результатов диэлектрических измерений TRANS (рис. 2).

Данные нейтронной порошковой дифракции TRANS настоящей работы согласуются также с данными рентгеновской монокристаллической дифрактометрии для кристалла $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с $x = 0.57$, указывающими на отсутствие фазовых переходов в температурном интервале $180 < T < 290$ К и сохранение фазы II по крайней мере до 180 К [20].

2.3. Неупругое некогерентное рассеяние нейтронов. Не менее радикально в кристаллах TANS

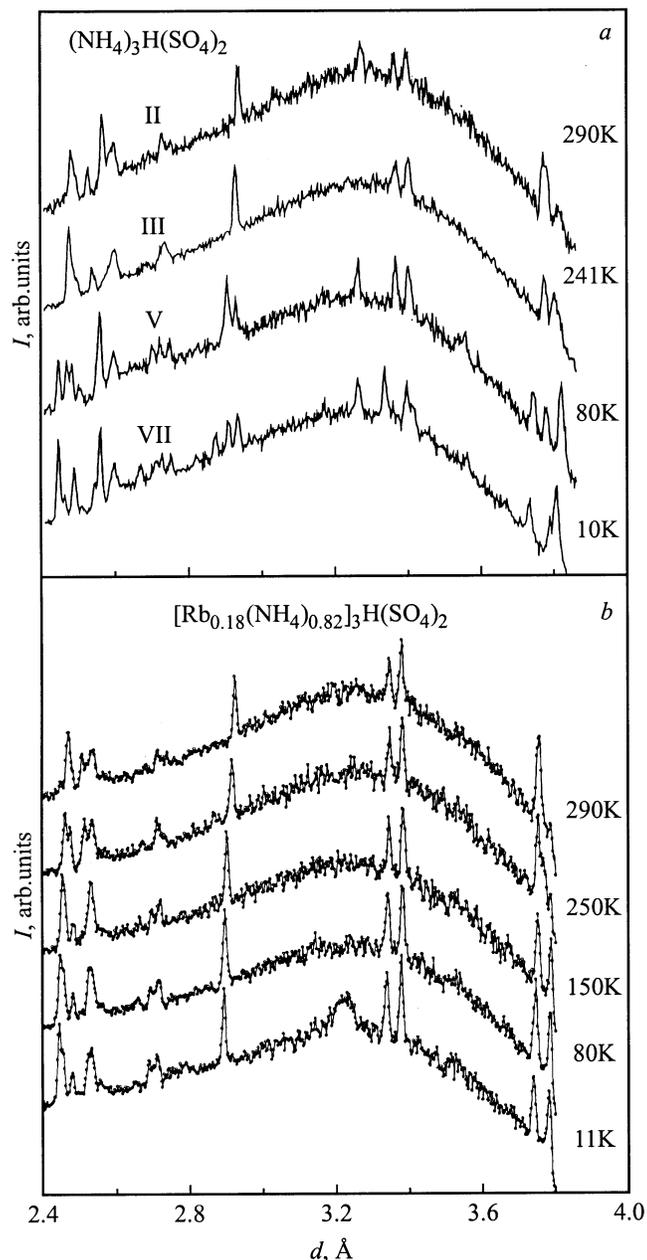


Рис. 3. Зависимости спектров нейтронной порошковой дифракции от d при различных температурах: a — $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, b — $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

и TRANS различаются и спектры интенсивностей ННРН в зависимости от длины волны падающих нейтронов, $I(\lambda)$, и температуры (рис. 5). Эти спектры состоят из трех компонент: упругой линии на $\lambda_0 = 4.15 \text{ \AA}$, зависящих от температуры крыльев этой упругой линии, которые представляют квазиупругое некогерентное рассеяние нейтронов (КНРН), и области длин волн $0.5 < \lambda < 3.9 \text{ \AA}$, включающей ННРН от внешних и внутренних мод кристаллических решеток TANS и TRANS.

Наблюдаемые с повышением температуры изменения спектров ННРН TANS отражают изменения в рассеянии

нейтронов, происходящие в результате структурных фазовых переходов. В частности, при температурах 10 (фаза VII), 80 и 120 К (фаза V) вклад КНРН в общую интенсивность ННРН не наблюдается, что указывает на ориентационное упорядочение ионов аммония в этих фазах. Следует заметить, что тонкая структура интенсивностей ННРН в области решеточных мод при 10 и 80 К существенно различается, что указывает на изменение колебательного спектра TANS при фазовом переходе $VII \Leftrightarrow V$. Поэтому сегнетоэлектрический фазовый переход $VII \Leftrightarrow V$ при 68 К можно рассматривать как переход между двумя упорядоченными по ионам аммония фазами, сопровождающийся существенным изменением фонового спектра, связанным с перестройкой кристаллической структуры. Этот вывод согласуется с результатами диэлектрических измерений, изложенными выше.

Измерение спектра интенсивности ННРН от фазы IV не было проведено из-за технических причин, связанных с узостью температурного интервала этой фазы ($\Delta T \approx 6 \text{ K}$). Однако уже при $T = 152 \text{ K}$, что несколько выше температуры фазового перехода $IV \Leftrightarrow III$, на спектре интенсивности ННРН появляется вклад КНРН, показывающий, что в фазе III тоны аммония динамически ориентационно разупорядочены. Этот факт позволяет предположить, что фазовый переход $IV \Leftrightarrow III$, характеризующийся по диэлектрическим данным как антисегнетоэлектрический, может быть связан с разупорядочением ионов аммония. Динамическое ориентационное разупорядочение ионов аммония, возникающее с повышением температуры и переходом от фазы V (при $T = 120 \text{ K}$) к фазе III (при $T = 152 \text{ K}$), приводит к заметному размыванию тонкой структуры интенсивности ННРН в

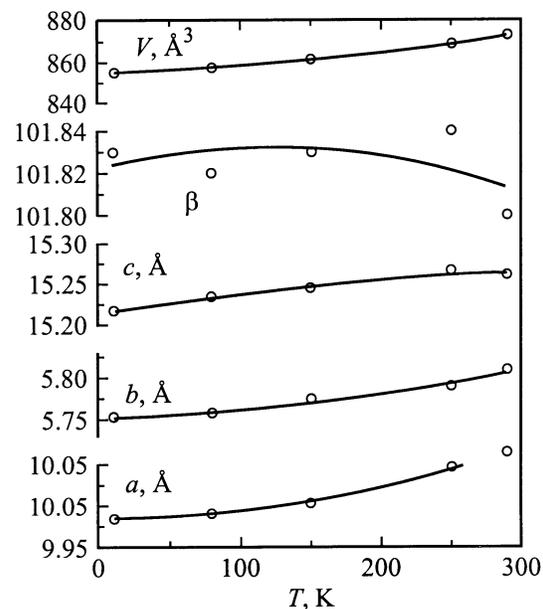


Рис. 4. Температурные зависимости параметров моноклинной решетки фазы II кристалла $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

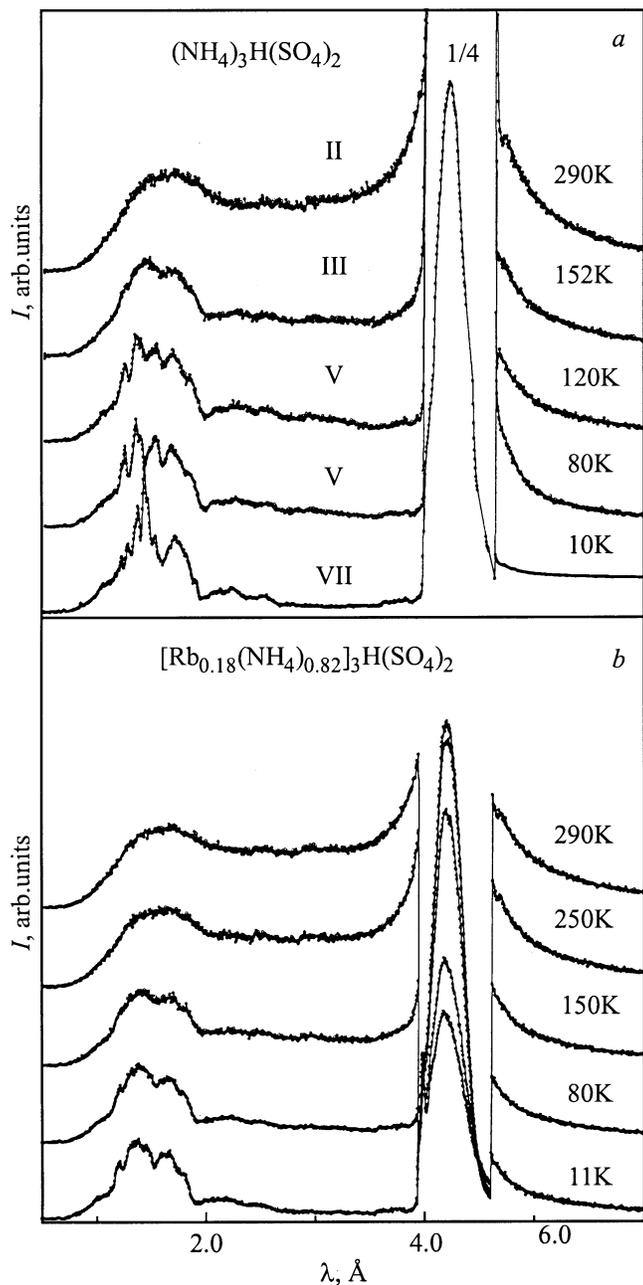


Рис. 5. Зависимости спектров неупругого некогерентного рассеяния нейтронов от λ при различных температурах: *a* — $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, *b* — $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

области решеточных мод. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением вклада КНРН и ростом ангармонизма ионов аммония, проявляющимся в уширении линий спектра $G(E)$. В области фазы *II* при 290 К интенсивность ННРН представлена одним широким максимумом, характеризующим вклад рассеянных нейтронов от решеточных мод и значительным вкладом интенсивности КНРН на крыльях линии упругого рассеяния от динамически ориентационно разупорядоченных ионов аммония (рис. 5, *a*).

Таким образом, полученные спектры интенсивностей ННРН ТАНС показывают, что в последовательности фазовых переходов $V \Leftrightarrow IV \Leftrightarrow III$ возникает динамическая разупорядоченность ионов аммония. Однако полученные спектры ННРН не позволяют выделить роль одной определенной группы ионов аммония, NH_4 (*I*) или NH_4 (*II*), в наблюдаемой последовательности фазовых переходов.

Температурная эволюция спектров интенсивностей ННРН ТРАНС существенно отличается от наблюдаемой для ТАНС. При $T = 10$ К основное различие спектров ННРН между спектрами от ТРАНС и ТАНС обнаруживается прежде всего в области длин волн, соответствующей рассеянию нейтронов от решеточных мод в диапазоне $0.5 < \lambda < 2 \text{ \AA}$. Как следует из рис. 5, *b*, спектр интенсивности ННРН от ТРАНС при 10 К представлен линиями, имеющими большую ширину по сравнению с линиями спектра от ТАНС. Повышение температуры до 80 К сопровождается уширением линий ТРАНС без их заметной перестройки. При 150 К спектр интенсивности ННРН от ТРАНС в области решеточных мод характеризуется двумя перекрывающимися широкими максимумами, возникающими в результате продолжающегося роста уширения линий, и появившимся в окрестности этой температуры вкладом интенсивности КНРН на крыльях линии упругого рассеяния. Дальнейшее повышение температуры до 250 и 290 К приводит к образованию одного широкого максимума в спектре интенсивности ННРН в области решеточных мод и увеличению вклада КНРН.

Основываясь на полученных спектрах интенсивностей, можно еще раз сделать вывод, что в температурном интервале 10–290 К ТРАНС не испытывает структурных фазовых переходов в соответствии с результатами диэлектрических измерений и порошковой дифракции нейтронов. Появление вклада КНРН в спектрах интенсивности ННРН, измеренных при температурах 150 К и выше, показывает, что переход в состояние ориентационного стекла, вероятно, имеет место в температурном интервале между 80 и 150 К.

На рис. 6, *a, b* показаны спектры обобщенных плотностей фоновых состояний $G(E)$ в ТАНС и ТРАНС соответственно. Как видно, спектры $G(E)$ ТАНС в фазе *VII* ($T = 10$ К) и фазе *V* ($T = 80$ К) заметно различаются, показывая, что с повышением температуры в процессе фазового перехода $VII \Leftrightarrow V$ происходит существенная перестройка кристаллической структуры. Сравнение спектра $G(E)$ фазы *V* при температуре 120 К со спектром $G(E)$ фазы *III* при температуре 152 К показывает, что в результате последовательности фазовых переходов $V \Leftrightarrow IV$ и $IV \Leftrightarrow III$ происходит изменение колебательных спектров кристаллической решетки, которое выражается в различии спектров $G(E)$ фаз *V* и *III* в области энергий от 240 до 380 cm^{-1} . Кроме того, в фазах *V* и *III* при повышении температуры наблюдается размытие тонкой структуры спектров $G(E)$ из-за уширения максимумов решеточных мод связанного с увеличением ангармонизма ионов аммония.

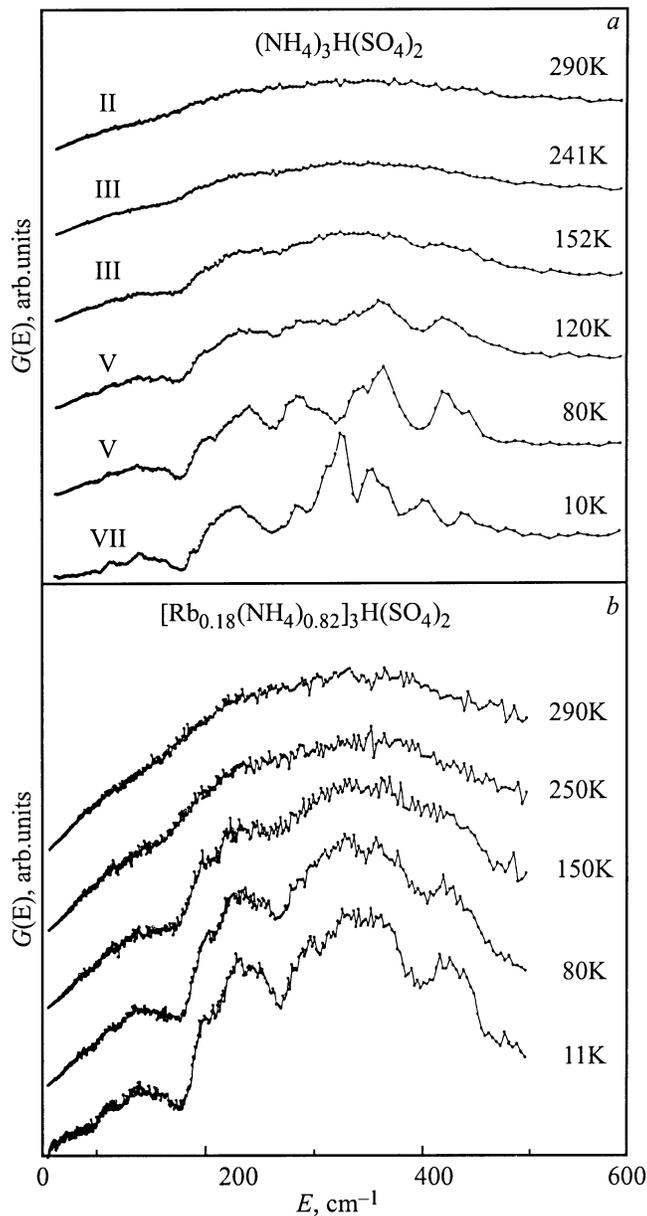


Рис. 6. Спектры обобщенной плотности фоновых состояний $G(E)$ при разных температурах: *a* — $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, *b* — $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

Анализ спектров $G(E)$ кристалла TRANS показывает, что их основные характеристики в интервале температур 10–290 К не изменяются, еще раз подтверждая вывод об отсутствии фазовых переходов ниже комнатной температуры в этом соединении. Поскольку спектр $G(E)$ фазы II кристалла TAHS является размытым из-за ангармонизма ионов аммония, сравнение его со спектром $G(E)$ смешанного кристалла TRANS не позволяет определить изменения, которые вносит в колебательный спектр замещение иона аммония ионом рубидия. Следует также заметить, что из-за ангармонизма спектры $G(E)$ обоих кристаллов при 150 К также практически не различа-

ются, несмотря на различие фаз (фаза III в TAHS и фаза II в TRANS). Поэтому можно предполагать, что ориентационная динамика ионов аммония при переходе $II \leftrightarrow III$ изменяется незначительно, а замещение аммония рубидием до концентраций $x \leq 0.18$ не оказывает значительного влияния на либрационные моды аммония. Поскольку интенсивность ННРН обусловлена преимущественно рассеянием нейтронов на атомах водорода, то вклад остальных атомов исследуемых соединений в изменение спектров $G(E)$ обнаружить не удастся.

3. Обсуждение результатов

На основе результатов исследования инфракрасного и комбинационного рассеяния света [21–24] и ННРН решеточную часть спектров $G(E)$ TAHS и TRANS можно разделить на три области: трансляционные и либрационные моды SO_4^{2-} в области энергии $0 < E < 150 \text{ cm}^{-1}$, трансляционные моды NH_4^+ в области энергии $150 < E < 250 \text{ cm}^{-1}$ и либрационные моды NH_4^+ в области энергии $250 < E < 400 \text{ cm}^{-1}$ [21]. Области либрационных мод фаз V и VII имеют более тонкую структуру, чем области трансляционных мод этих фаз, и могут быть разложены на отдельные моды с помощью аппроксимации вклада каждой моды в виде гауссиана. Либрационные моды TAHS выделены в спектрах $G(E)$ фаз V и VII, и результаты определения выделенных таким образом энергий представлены в табл. 1.

Сравнение либрационных мод NH_4^+ в TAHS, определенных методом ННРН, с результатами инфракрасного и комбинационного рассеяния света [21–24] указывает на удовлетворительное согласие, за исключением либрационных мод с энергиями 345 и 410 cm^{-1} для фазы V и 371 и 390 cm^{-1} для фазы VII. Сравнение либрационных мод NH_4^+ фаз V и VII показывает, что можно провести сопоставление между некоторыми либрационными модами этих фаз с точностью до их определения или сдвига в результате перестройки кристаллической

Таблица 1. Сравнение определенных энергий возбуждений в TAHS, полученных методом ННРН, с результатами комбинационного рассеяния света (энергия представлена в cm^{-1})

Фаза V		Фаза VII		Обозначение
ННРН 80 К	Раман 120 К	ННРН 10 К	Раман 50 К	
	243		243	ν_6^+
255	255	260	257	ν_6^+
281	275	288	286	ν_6^+
316	310	305	308	ν_6^+
345		332	331	ν_6^+
		351	351	ν_6^+
		371		ν_6^+
		390		ν_6^+
410				ν_6^+
436		432		$\nu_2^-(\text{SO}_4^{2-})$

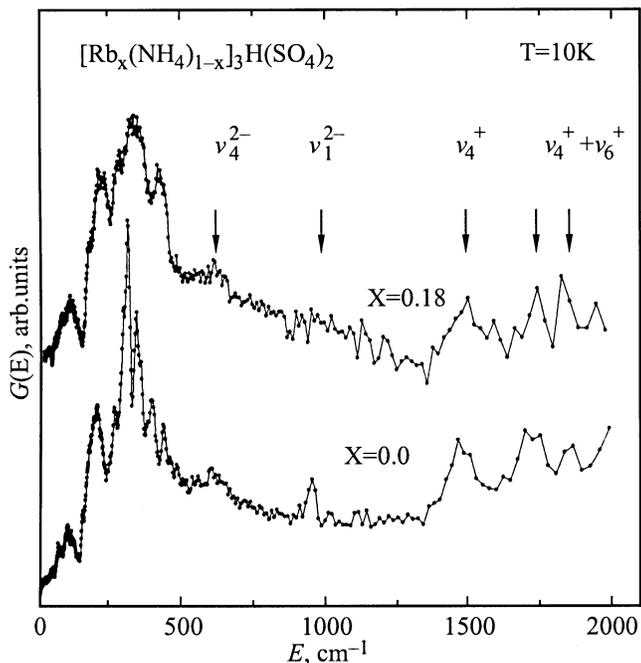


Рис. 7. Спектры $G(E)$ $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при 10 K с указанием положений внутренних мод NH_4^+ и SO_4^{2-} .

решетки, но, с другой стороны, имеются моды, которые наблюдаются только в одной из фаз. Так, либрационная мода с энергией 410 cm^{-1} наблюдается только в фазе *V*, а либрационные моды с энергиями 351 , 371 и 390 cm^{-1} наблюдаются только в фазе *VII*. Простое сопоставление либрационных мод NH_4^+ фазы *VII* и фазы *V* будет вызывать затруднение, если не учитывать возможного расщепления отдельных либрационных мод фазы *V* при фазовом переходе в фазу *VII*, поскольку этот фазовый переход сопровождается понижением симметрии. Поскольку энергии либрационных мод наиболее чувствительны к ближайшему окружению, то наблюдающееся изменение либрационного спектра при фазовом переходе $V \leftrightarrow VII$ отражает происходящие изменения межатомных расстояний и сайт-симметрии ионов аммония.

Следует отметить моду, энергия которой практически не изменяется при фазовом переходе $VII \leftrightarrow V$ (288 и 281 cm^{-1} соответственно), хорошо воспроизводится в спектрах комбинационного рассеяния обеих фаз (см. табл. 1) и близка по своей величине к энергии 279 cm^{-1} моды $\text{O} \dots \text{O}$ в $\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, определенной в работе [25].

Основное отличие спектров $G(E)$ TRAHС от спектров TAHS заключается в том, что область либрационных мод TRAHС при 11 K не имеет тонкой структуры и представлена широкой зоной (рис. 6, *b*). Такой вид спектра $G(E)$ TRAHС может быть объяснен тем, что при низкой температуре этот кристалл находится в состоянии ориентационного стекла. Подобный эффект наблюдался нами при изучении смешанных кристаллов $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ с концентрациями в интервале $0.4 < x < 1.2$, соответствую-

ющими области ориентационного стекла [26]. Изменения этого спектра при повышении температуры связаны с переходом из состояния ориентационного стекла с "замороженным" локальным структурным разупорядочением в состояние с динамическим разупорядочением структурных единиц, в частности, ионов аммония. В этой связи следует заметить, что в данной работе температура этого перехода методом рассеяния нейтронов специально не определялась.

Спектры $G(E)$ в интервале энергий $0-2000 \text{ cm}^{-1}$ для измеренных образцов $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с $x = 0.0$ и 0.18 представлены на рис. 7 и результаты анализа наблюдавшихся мод приведены в табл. 2. В указанном интервале переданной энергии можно выделить принадлежащие SO_4^{2-} моды ν_4^{2-} и ν_1^{2-} и принадлежащую иону аммония моду ν_4^+ . Полученные значения мод ν_4^{2-} и ν_1^{2-} близки к известным значениям для SO_4^{2-} из работы [27], значение моды ν_4^+ близко к экспериментальному и расчетному значениям [27]. Наблюдавшиеся энергии 1725 и 1857 cm^{-1} для кристалла с $x = 0.0$ и энергии 1739 и 1826 cm^{-1} для кристалла с $x = 0.18$ можно интерпретировать как комбинационную моду $\nu_6^+ + \nu_4^+$ по аналогии с результатами интерпретации оптических спектров. Использование наблюдавшихся значений моды ν_4^+ дает возможность определить значения либрационных мод и подтвердить правильность идентификации мод, приведенной в табл. 1. Эти результаты могут служить подтверждением возможности представления иона аммония в исследуемых системах как жесткого ротатора.

Таким образом, с помощью комплексного исследования фазовых переходов в кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ с $x = 0.0$ и 0.18 (диэлектрическая и нейтронная спектроскопия) были определены характерные особенности низкотемпературных фазовых переходов. Было показано, что фазовые переходы $II \leftrightarrow III$, $III \leftrightarrow IV$, $IV \leftrightarrow V$ и $V \leftrightarrow VII$ в TAHS обусловлены поведением ионов аммония, поскольку замещение их ионами рубидия уже при незначительной концентрации Rb^+ приводит к стабилизации фазы *II* в TRAHС, которая с понижением температуры переходит в фазу ориентационного

Таблица 2. Сравнение энергий внутренних мод тетраэдрических структурных элементов и кислотных водородных связей (энергия приводится в cm^{-1})

Комплекс	ν_4^{2-}	ν_1^{2-}	$\nu_{\text{OH-out}}$	ν_4^+	$\nu_{\text{OH-out}}$	ν_2^+
$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$			947		947	
$\text{K}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$			1140		1550	
$\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$			1140		1550	
$(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	610	952			1478	1725, 1857
$[\text{Rb}_{0.18}(\text{NH}_4)_{0.82}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$	612				1485	1739, 1826
SO_4^{2-}	613	981				
NH_4^+				1397		1685

стекла. Можно предположить, что взаимодействие между ионами аммония NH_4-NH_4 создает условия для последовательности фазовых переходов в TAHS, поскольку в TRHS соответствующие фазовые переходы не возникают. Однако даже незначительная концентрация рубидия, замещающего ионы аммония в TAHS, вносит существенное изменение во внутреннюю энергию кристалла TRAHС, приближая ее к внутренней энергии TRHS. Коллективное взаимодействие между ионами аммония перестает играть решающую роль, но еще продолжает вносить свой вклад, поскольку с понижением температуры в смешанном кристалле TRAHС возникает переход в состояние ориентационного стекла.

Полученные в данной работе результаты указывают на принципиально важную роль ориентационной динамики ионов аммония в кооперативных явлениях в кристаллах $(\text{NH}_4)_4\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и в смешанных кристаллах $[(\text{NH}_4)_{1-x}\text{Rb}_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Использование методов диэлектрической и нейтронной спектроскопии позволило выявить характерные особенности фазовых переходов в TAHS. Показано, что фазовые переходы $II \Leftrightarrow III$, $III \Leftrightarrow IV$ и $IV \Leftrightarrow V$ сопровождаются ориентационным упорядочением ионов аммония и могут быть описаны как переходы типа порядок–беспорядок, тогда как переход $V \Leftrightarrow VII$ может рассматриваться как переход первого рода типа смещения между упорядоченными по ориентациям аммония кристаллическими структурами. Однако индивидуальная роль групп аммония NH_4 (I) или NH_4 (II) в последовательности фазовых переходов $II \Leftrightarrow III$, $III \Leftrightarrow IV$ и $IV \Leftrightarrow V$ может быть определена только с помощью монокристаллической нейтронной дифрактометрии и в настоящий момент эта задача остается нерешенной.

Определяющая роль ионов аммония в последовательности $II \Leftrightarrow III \Leftrightarrow IV \Leftrightarrow V \Leftrightarrow VII$ фазовых переходов в TAHS наглядно продемонстрирована с помощью замещения ионов аммония рубидием. Допирование TAHS даже незначительным количеством рубидия координально меняет внутреннюю энергию смешанного кристалла TRAHС, приближая ее к внутренней энергии TRHS, в котором фаза II сохраняется вплоть до гелиевых температур. Однако коллективное взаимодействие между ионами аммония в кристалле TRAHС продолжает сохраняться, что проявляется в фазовом переходе фазы II в состояние ориентационного стекла при понижении температуры.

Список литературы

[1] K. Gesi. Phys. Stat. Sol. (a) **33**, 479 (1976).
 [2] L. Schwalowsky, V. Vinnichenko, A. Baranov, U. Bismayer, B. Merinov, G. Eckold. J. Phys.: Condens. Matter. **10**, 3019 (1998).
 [3] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **42**, 1785 (1977).
 [4] K. Sooryanarayana, T.N. Guru Row. Phase Transitions **58**, 263 (1996).

[5] T. Fukami, K. Horiuchi, K. Nakasone, K. Furukawa. Jpn. J. Appl. Phys. **35**, 2253 (1996).
 [6] S. Suzuki, Y. Makita. Acta Cryst. **B34**, 732 (1978).
 [7] M. Kamoun, M.H. Ben Ghazlen, A. Daoud. Phase Trans. **9**, 247 (1987).
 [8] R.H. Chen, Li-Ming Wang, S.C. Yang. Phase Transitions **37**, 141 (1992).
 [9] M. Fujimoto, B.V. Sinha. Ferroelectrics **46**, 227 (1983).
 [10] A.I. Baranov, V.V. Dolbinina, E.D. Yakushkin, V.Yu. Vinnichenko, V.H. Schmidt, S. Lanceros-Mendez. Ferroelectrics **217**, 285 (1998).
 [11] S. Fortier, M.E. Frazer, R.D. Heyding. Acta Cryst. **C41**, 1139 (1985).
 [12] M. Ichikawa. J. Phys. Soc. Japan **45**, 355 (1978).
 [13] K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **48**, 886 (1980).
 [14] I. Natkaniec, S.I. Bragin, J. Brankowski, J. Mayer. Proc. ICANS. XII. Abingdon RAL Report N 94-025 (1993). Vol. 1. P. 89.
 [15] Е.Ф. Шека, И.В. Маркичев, И. Натканец, В.Д. Хаврюченко. Физика элементар. частиц и атом. ядра **27**, 493 (1996).
 [16] V.B. Zlokazov. Comp. Phys. Commun. **85**, 415 (1995).
 [17] T. Osaka, J. Makita, K. Gesi. J. Phys. Soc. Japan **49** 593 (1980).
 [18] K. Gesi, K. Ozawa, T. Osaka, J. Makita. J. Phys. Soc. Japan **49**, 1083 (1980).
 [19] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков Наука, М. (1973).
 [20] W. Bronowska, V. Videnova-Adrabsinska, A. Pietraszko. Ferroelectrics **172**, 411 (1995).
 [21] P. Kumura Acharya, P.S. Narayanan. Indian J. Pure Appl. Phys. **11**, 514 (1973).
 [22] M. Kamoun, A. Lautie, F. Romain, A. Daoud, A. Novak. Dynamics of Molecular Crystals / Ed. by J. Lascombe. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam (1987). P. 219.
 [23] M. Kamoun, A. Lautie, F. Romain, A. Novak. J. Raman Spectrosc. **19**, 329 (1988).
 [24] P. Rajagopal, G. Aruldas, V. Ramakrishnan. J. Phys. Chem. Solids. **50**, 675 (1989).
 [25] F. Fillaux, A. Lautie, J. Tomkinson, G.J. Kearley. Chem. Phys. **154**, 135 (1991).
 [26] I. Natkaniec, M.L. Martinez-Sarrion, L. Mestres, L.S. Smirnov, L.A. Shuvalov. Physica B. Condens. Matter. **241-243**, 487 (1998).
 [27] К. Накамото. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. Мир, М. (1966). С. 151.