

Аномальные структурные состояния кристаллов $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ в интервале температур 4.2–300 К

© И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, Е.А. Арнаутова

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shim@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 2003 г.

В окончательной редакции 16 июля 2003 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии в интервале 4.2–300 К изучены кристаллы $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$. Никаких аномалий в температурном поведении параметров решетки и объема основной ячейки не установлено. Обнаружена серия сверхструктурных рефлексов, расположенных вдоль координатных направлений, которые образуют внутри матрицы брэгговских узлов основной (host) структуры собственную (guest) решетку. На основе отношения периодов этих решеток и их изменения с температурой сделано заключение о структуре кристалла в виде несоизмеримого композита, guest-структура которого при комнатной температуре представляет собой набор нескоррелированных вдоль направления **b** цепочек, образующих в перпендикулярной осям цепочек плоскости регулярную сетку, также несоизмеримую с host-решеткой.

В настоящее время широко используется понятие аperiодических кристаллов. Кроме известных квазикристаллов и несоизмеримо модулированных структур это понятие включает так называемые монокристаллические композиты (Crystalline Composites) или несоизмеримые взаимопроникающие соединения (Incommensurate Intergrowth Compounds). Первым представителем этого семейства аperiодических кристаллов был $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$, открытый в 1974 г. [1–3]. Его структура состоит из двух неэквивалентных (host и guest) субструктур. Host-субструктуру составляют группы AsF_6 , образующие базисную тетрагональную решетку со свободными каналами вдоль направлений **a** и **b**. Внутри этих непересекающихся каналов располагаются цепочки атомов Hg, период которых не совпадает с периодом основной host-решетки ($a = b = 7.54 \text{ \AA}$ host-структуры не равно трем Hg–Hg-расстояниям внутри цепочки, равным 7.92 \AA). Таким образом, субструктура из Hg–Hg атомов (guest-субструктура) является несоизмеримой по отношению к host-субструктуре из групп AsF_6 .

Впоследствии было открыто много новых композитов (см., например, обзор Сандера ван Смаалена [4]). Различают три типа несоизмеримых композитных структур. Первый тип может быть определен, как каналные композитные структуры, аналогичные $\text{Hg}_{3-\delta}\text{AsF}_6$. Второй тип может быть описан, как структуры, состоящие из двух типов колонн, упакованных параллельно друг другу и имеющих различную периодичность внутри колонн. Третий тип принадлежит к так называемым слоистым соединениям, состоящим из попеременно упакованных химически различных атомных слоев. Все описанные выше типы композитов состоят из нескольких химических элементов. Впоследствии были также открыты одноэлементные композиты, являющиеся фазами высокого давления: Ba, Sr, Bi, Rb [5–8].

Основной особенностью известных до наших исследований несоизмеримых композитов являлось то, что все они несоизмеримы только в одном кристаллографическом направлении (или в нескольких, но симметрично эквивалентных направлениях), выделенном или направлением каналов, или колонн, или упаковки. Нами на примере кристаллов твердых растворов сульфата аммония с рубидием $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{1-x})_2\text{SO}_4$ ($x = 0.0, 0.1$) был открыт новый, четвертый тип композитных структур. Отличительной особенностью этого типа композитных структур является то, что host- и guest-субструктуры несоизмеримы в трех независимых направлениях [9,10]. При этом было показано, что чистые кристаллы сульфата аммония испытывают ряд температурных превращений из несоизмеримых в соизмеримые композитные структуры в одном из осевых направлений. Последнее обстоятельство является важным, так как позволяет получить некоторые неструктурные характеристики таких соединений, необходимые для установления физической природы образования монокристаллических композитных фаз. В частности, устойчивость соизмеримых фаз при низких температурах и переход их в несоизмеримые при повышении температуры характеризует композитные структуры как термоактивационные с характерной энергией взаимодействия host- и guest-субструктур для чистого сульфата аммония $\sim 0.01 \text{ eV}$.

Было также установлено, что даже такое малое содержание рубидия как 10% существенно меняет осевые отношения сосуществующих субструктур. Принимая во внимание этот факт, а также то, что кристаллы с концентрацией Rb $0 < x < 0.6$ испытывают низкотемпературные сегнетоэлектрические фазовые переходы, интересно изучить реальную структуру этого семейства для исследования возможности образования несоизмеримых композитных фаз для составов, не имеющих темпера-

Структурные характеристики кристаллов $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ (пр. гр. Pnma) при 300 К

$a, \text{Å}$ Δa	$b, \text{Å}$ Δb	$c, \text{Å}$ Δc	α, deg $\Delta\alpha$	β, deg $\Delta\beta$	γ, deg $\Delta\gamma$
7.8261 0.0013	10.4517 0.0015	5.9738 0.0004	90.027 0.008	90.009 0.009	89.957 0.012

турных аномалий. В качестве такого представителя был выбран кристалл $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$.

1. Образцы и техника эксперимента

Контроль качества образцов проводился традиционными рентгеновскими методами Лауэ и качания. Определение пространственной группы симметрии и измерение параметров решетки при комнатной температуре проводились на дифрактометре AFC6S (Rigaku). Использовалось MoK_α -излучение. Образцы для структурного анализа готовились в виде шаров диаметром $\sim 0.25\text{--}0.35\text{ mm}$. Угловое распределение элементов субструктуры образцов (ω -сканирование) не превышало 0.1 deg . Измеренные при комнатной температуре структурные параметры $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ представлены в таблице.

Для обнаружения сверхструктурных рефлексов использовался рентгеновский дифрактометр D500 (Siemens), который был модифицирован нами на программном уровне для получения одномерных и двумерных сечений узлов обратной решетки от монокристаллических срезов. Образцы готовились в виде параллелепипедов $2 \times 3 \times 3\text{ mm}$ с гранями, параллельными базисным плоскостям ячейки кристалла, что позволяло проводить измерения от разных кристаллографических срезов на одном и том же образце.

Низкотемпературные измерения проводились в гелиевом криостате, разработанном и изготовленном в Институте физики твердого тела РАН [11,12] и обеспечивающем прецизионные измерения параметров ячейки в области $4.2\text{--}300\text{ K}$.

2. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены некоторые характерные одномерные сечения обратной решетки $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ вдоль базисных направлений. Из рисунка видно, что вдоль всех координатных направлений дополнительно к базисным рефлексам присутствуют сателлитные рефлексы. Положения базисных и сателлитных рефлексов соответствуют сосуществованию двух субструктур (host и guest соответственно). Параметры решеток субструктур

при комнатной температуре соотносятся как

$$a_{\text{host}} = 7.826 \text{ Å}, \quad a_{\text{guest}} = 7.429 \text{ Å}, \quad (a_{\text{host}}/a_{\text{guest}}) = 1.053;$$

$$b_{\text{host}} = 10.452 \text{ Å}, \quad b_{\text{guest}} = 10.711 \text{ Å}, \quad (b_{\text{host}}/b_{\text{guest}}) = 0.976;$$

$$c_{\text{host}} = 5.974 \text{ Å}, \quad c_{\text{guest}} = 6.607 \text{ Å}, \quad (c_{\text{host}}/c_{\text{guest}}) = 0.904.$$

При этом было обнаружено, что для host-субструктуры отражения (100), (300) и (700) имеют конечную интенсивность, хотя они и запрещены симметрией пространственной группы Pnma , а для guest-субструктуры при-

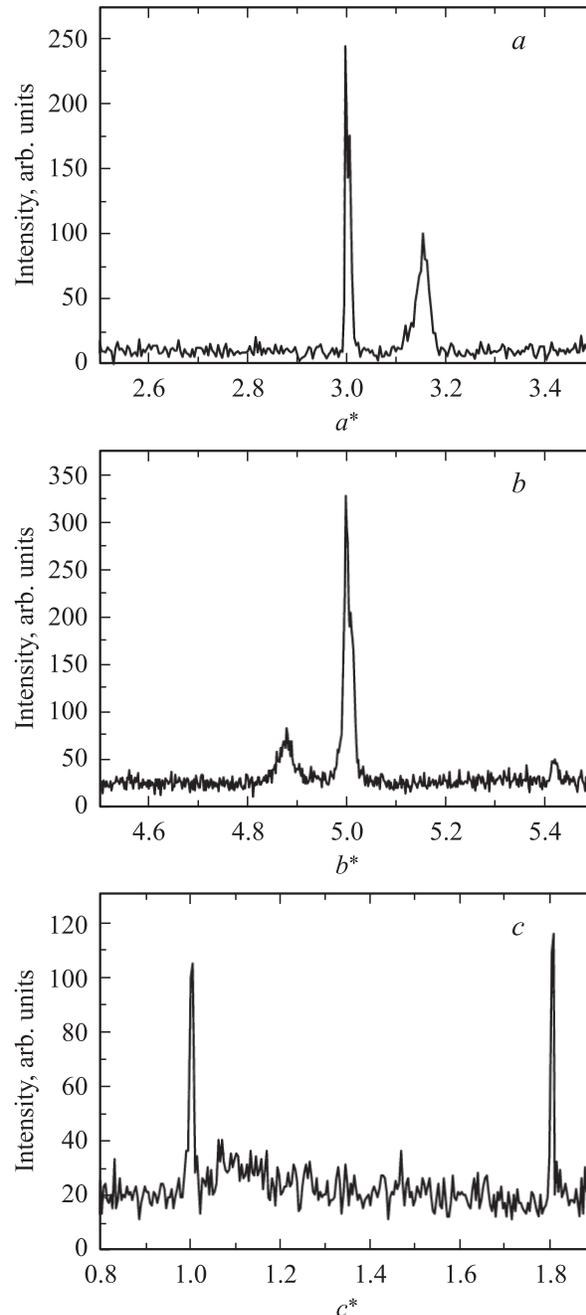


Рис. 1. Распределение дифрагированной интенсивности вдоль базисных направлений обратной решетки: a — 300; b — 050; c — 002.

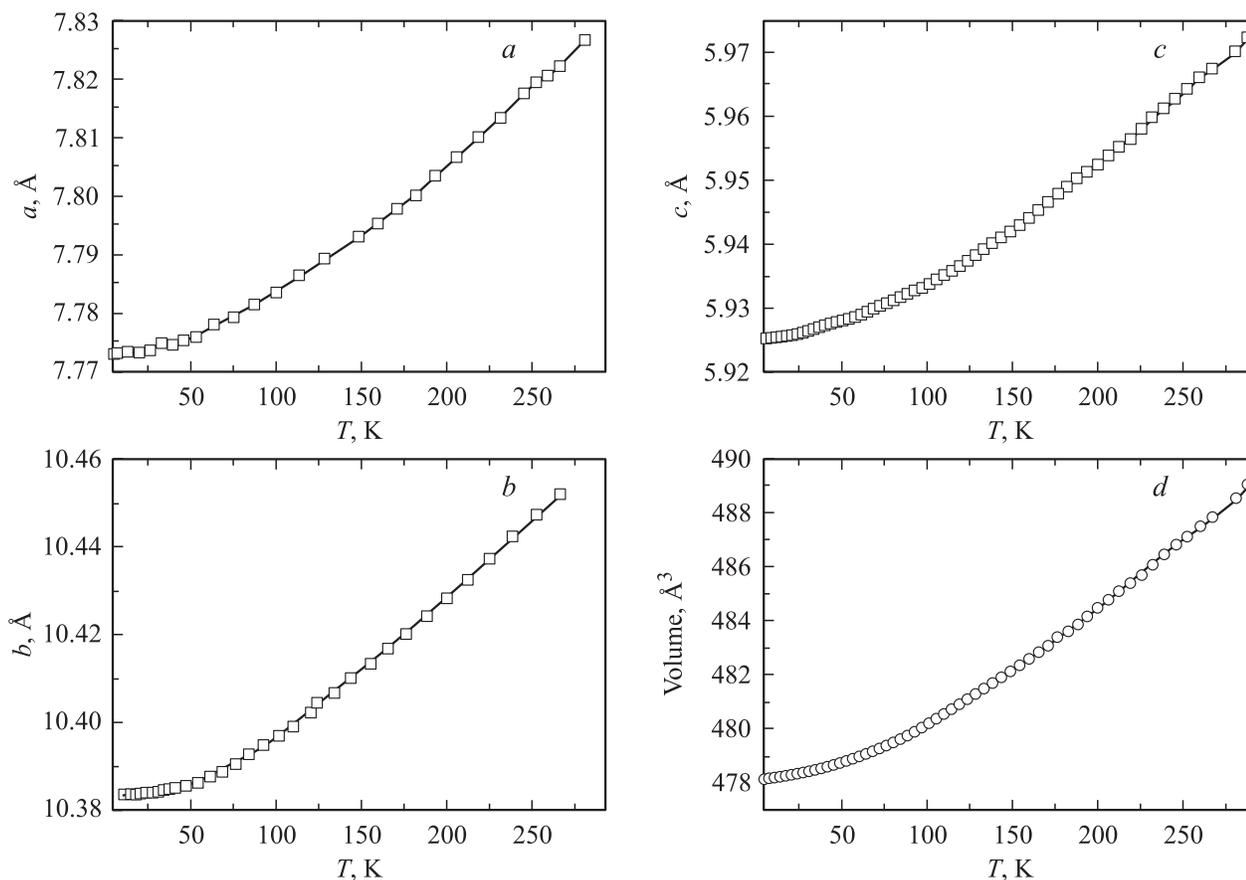


Рис. 2. Температурные зависимости параметров (a), (b), (c) соответственно и объема элементарной ячейки (d) для host-структуры.

существует только отражение (300). Отражение (500) отсутствует как для host- так и для guest-субструктур. Характерно, что отношение интегральных интенсивностей $|(300)_{\text{guest}}|/|(300)_{\text{host}}$ для запрещенного рефлекса (300) значительно больше отношения интегральных интенсивностей $|(200)_{\text{guest}}|/|(200)_{\text{host}}$ и $|(400)_{\text{guest}}|/|(400)_{\text{host}}$ разрешенных рефлексов (200) и (400) соответственно. Представленные характеристики наглядно демонстрируют различие атомной структуры и симметрии сосуществующих host- и guest-субструктур, оправдывая тем самым такой часто используемый термин этого класса аперриодических структур как несоизмеримые взаимопроницающие соединения.

На рис. 2 представлены температурные зависимости параметров и объема элементарной ячейки для host-субструктуры. Видно, что структурные аномалии в интервале 4.2–300 К отсутствуют. Заметное изменение коэффициентов термического расширения в интервале 4.2–50 К не является чем-то специфическим для кристаллов группы сульфата аммония и характеризует просто вымораживание ангармонических колебаний атомов при низких температурах, наблюдаемое для всех веществ. Аналогичное поведение структурных параметров характерно и для guest-субструктуры. В качестве примера на рис. 3 показано распределение дифраги-

рованной интенсивности брэгговского и спутных рефлексов при нескольких температурах. Неизменность относительного положения этих рефлексов при изменении температуры, с одной стороны, подтверждает отсутствие структурных аномалий для guest-субструктуры, а с другой — характеризует изучаемый композит как несоизмеримый вдоль направления a^* . Из соотношения

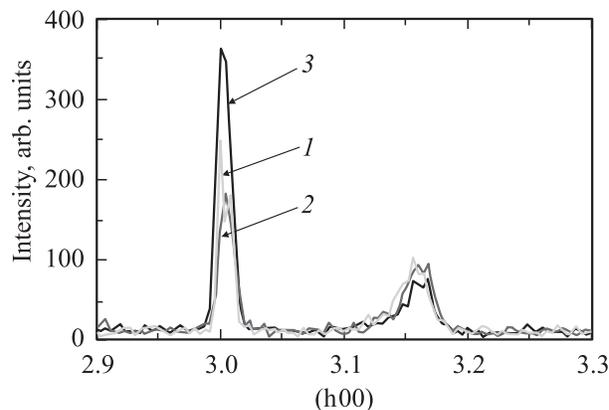


Рис. 3. Распределение дифрагированной интенсивности брэгговского и спутных рефлексов узла (300) при различных температурах T , К: 1 — $T = T_{\text{ком}}$, 2 — 250, 3 — 118.

$Na_{\text{host}} = (N + m)a_{\text{guest}}$ находим $N = 75$, $m = 4$ и соответствующее расстояние $L_a = N \times a_{\text{host}} = 586.96 \text{ \AA}$, на котором осуществляется максимальное сближение host- и guest-субструктур вдоль оси **a**. Для направлений **b** и **c** находим $N = 161$, $m = 4$, $L_b = 1724.53 \text{ \AA}$ и $N = 66$, $m = 7$, $L_c = 436.06 \text{ \AA}$ соответственно.

Для более детального изучения реальной структуры композитного состояния были сняты двумерные сечения характерных узлов обратной решетки. На рис. 4 представлены сечения узлов обратной решетки, соответствующие одномерным спектрам на рис. 1, *a* и *b*.

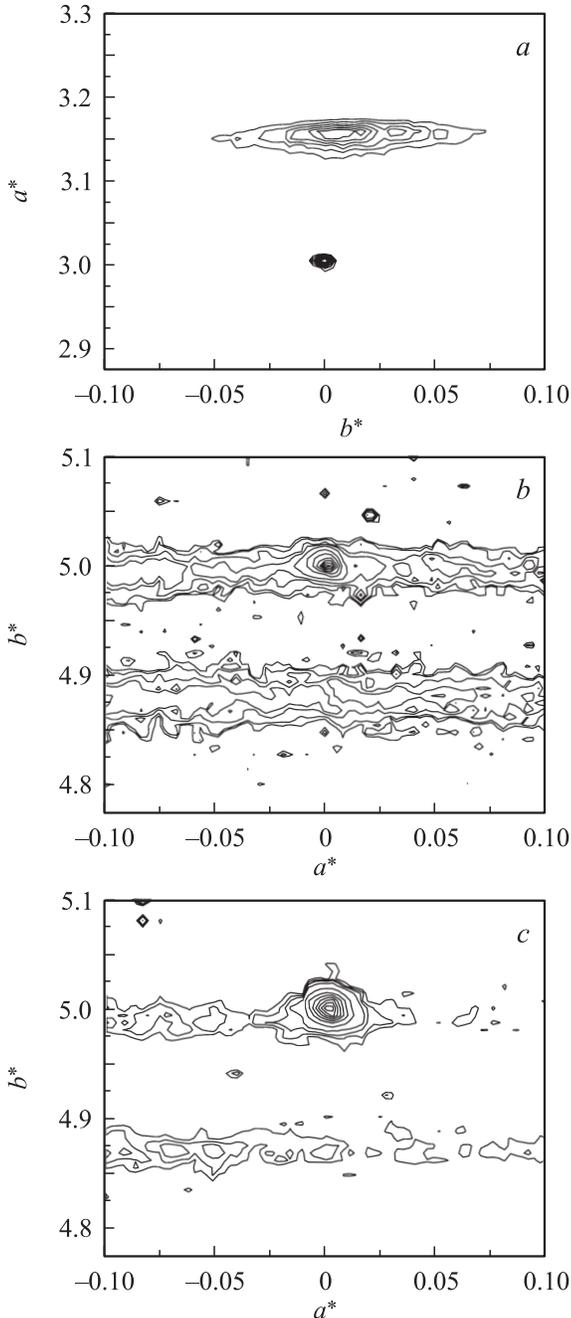


Рис. 4. Двумерные сечения узлов обратной решетки: *a* — 300; *b* — 050 при 293 К; *c* — 050 при $T = 224 \text{ К}$.

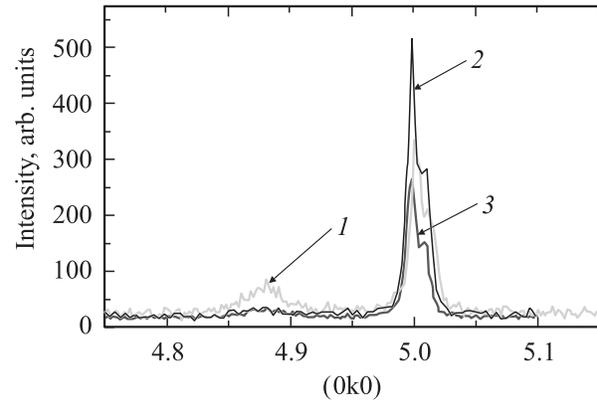


Рис. 5. Распределение дифрагированной интенсивности брэгговского и спутного рефлексов узла (050) в режиме охлаждения и отогрева: 1 — при 293 К до охлаждения; 2 — при охлаждении до 224 К; 3 — при обратном отогреве до 317 К.

Прежде всего обращает на себя внимание наличие сразу двух спутных узлов в виде стержней, перпендикулярных вектору \mathbf{b}^* обратной решетки для отражения $(050)^1$ (рис. 4, *b*). Одновременное сосуществование двух спутных узлов при наличии одного брэгговского характеризует композит как состоящий из одной host-субструктуры и двух guest-субструктур, guest₁- и guest₂- соответственно. Стержнеобразная форма спутных узлов в обратном пространстве соответствует в прямом пространстве guest-субструктуре в виде неупорядоченных периодических цепочек вдоль направления *b* с периодами $b_{\text{guest1}} = 10.711$ и $b_{\text{guest2}} = 10.46 \text{ \AA}$. Аналогичное цепочечное строение для guest-субструктуры наблюдалось ранее и для фаз высокого давления Ва, Вi, Sr, Rb и др. [5–8]. Отличительной особенностью $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ по сравнению с перечисленными выше однокомпонентными композитными фазами высокого давления является наличие сразу двух guest-структур, несоизмеримых с host-матрицей, вдоль одного и того же направления.

Поведение стержнеобразных рефлексов при изменении температуры отображено на рис. 4, *c*, который характеризует распределение дифрагированной интенсивности вокруг узла (050) при понижении температуры образца до 224 К. Видны значительное уменьшение интенсивности стержнеобразных guest-рефлексов и их малая ширина вдоль базисного направления при значительном увеличении пиковой интенсивности host-узла. Характерно, что уменьшение интенсивности guest₁- и guest₂-рефлексов сопровождается также изменением их положения вдоль направления \mathbf{b}^* по отношению к host-рефлексу. Последнее характеризует композит как истинно несоизмеримый вдоль направления \mathbf{b}^* . Инте-

¹ Отсутствие второго спутного отражения в непосредственной близости от узла (050) на одномерном сечении объясняется его малой интенсивностью и практически совпадением его положения в направлении вектора обратной решетки с брэгговским узлом при комнатной температуре.

ресно при этом, что из-за малой интенсивности сателлитные guest-рефлексы на одномерных дифрактограммах при 224 К вообще не регистрируются (рис. 5). Дальнейшее понижение температуры привело к полному исчезновению стержнеобразных сателлитных рефлексов и на двумерных сечениях узлов обратного пространства.

Обратный отогрев образца до комнатной температуры не сопровождался восстановлением сателлитных рефлексов (по крайней мере в режиме регистрации дифракционных спектров в течение нескольких часов). Более того, даже повышение температуры выше комнатной (до $\sim 40^\circ\text{C}$) не привело к восстановлению исходного состояния кристалла. Восстановление исходного распределения интенсивности стержнеобразных guest-рефлексов произошло только в процессе последующей длительной выдержки образца при комнатной температуре (в течение полутора суток).

Полученный результат дает наглядное представление о структурном механизме образования композитной фазы как термоактивационном процессе, на первых этапах которого сначала образуются периодические цепочки атомов, которые при последующем повышении температуры, как мы предполагаем, должны упорядочиться, приводя к образованию трехмерной кристаллической guest-субструктуры. Поэтому интересным является вопрос о структурном состоянии несоизмеримых композитных фаз при высоких температурах, а именно существуют ли они вплоть до предплавильных температур или только в ограниченном (сверху) температурном интервале. Если справедливо последнее, то каков структурный механизм высокотемпературного фазового перехода из композитной в нормальную фазу?²

Интересным также является вопрос о механизме образования исходных цепочек атомов: образуются ли они за счет первоначального образования статистически распределенных точечных дефектов в позициях будущих цепочек, которые затем при достижении значительной концентрации составят эти цепочки, или при повышении температуры сразу образуются цепочки. Ответ уже содержится в представленных результатах. Он заключается в уменьшении интенсивности сателлитных стержнеобразных рефлексов с понижением температуры при сохранении полуширины этих рефлексов. Такое поведение, по нашему мнению, соответствует механизму образования сразу периодических цепочек атомов (или групп атомов), а не механизму упорядочения точечных дефектов в цепочки. В случае образования цепочек за счет упорядочения точечных дефектов мы наблюдали бы сначала размытые и смещенные диффузные отражения, которые при повышении температуры трансформиро-

вались бы в стержни за счет сужения вдоль вектора обратной решетки и растяжения перпендикулярно этому вектору.

Для установления структурного механизма образования несоизмеримых композитных фаз в кристаллах системы $(Rb_x(NH_4)_{(1-x)})_2SO_4$ важным также является ответ на вопрос об очень маленькой интенсивности guest-рефлексов. Если в случае составов $x = 0.0$ и 0.1 их малая интенсивность могла быть объяснена за счет малой отражающей способности групп NH_4 , то для состава $x = 0.7$ отражающая способность Rb значительно превышает отражающую способность даже групп SO_4 . Учитывая, что относительная интенсивность сателлитных рефлексов по отношению к брэгговским рефлексам даже для чистого сульфата аммония [10] значительно больше, чем для состава $x = 0.7$ ($I(002)_{\text{guest}}/I(002)_{\text{host}} = 5.6 \times 10^{-2}$ для $(NH_4)_2SO_4$ и $= 2.9 \times 10^{-5}$ для $(Rb_{0.7}(NH_4)_{0.3})_2SO_4$), можно сделать заключение, что guest-субструктуру образуют только оставшиеся аммонийные группы атомов. Это возможно при условии неомогенного распределения рубидия в позициях аммонийных групп, что должно приводить к кластерным выделениям, обогащенным аммонийными группами, на базе которых и образуется композитная структура. Подтверждением такой модели наряду с малой интенсивностью служит также значительная угловая полуширина quest-рефлексов вдоль направлений \mathbf{a}^* и \mathbf{b}^* (рис. 3 и 4, а). Из полуширины дифракционных 2θ -спектров, в предположении что последняя обусловлена только малым размером рассеивающих частиц, можно сделать оценку размеров отражающих областей композитной quest-фазы вдоль базисных направлений. Они оказываются равными 499.54 и 2310.40 Å для направлений \mathbf{a} и \mathbf{b} соответственно.

Здесь необходимо сделать следующее замечание. Значительная полуширина рефлексов перпендикулярно вектору обратной решетки может быть обусловлена не только малыми размерами рассеивающих областей. Можно предположить, что цепочечный характер guest-субструктуры проявляется не только вдоль направления \mathbf{b} , но также и вдоль остальных базисных направлений. В этом случае частичное упорядочение цепочек вдоль этих направлений приведет к „стягиванию“ к центру узла обратной решетки стержнеобразного распределения дифрагированной интенсивности, характерного для полностью неупорядоченных цепочек. Это обстоятельство обусловит образование нормальных рефлексов, уширенных перпендикулярно вектору обратной решетки. К сожалению, полученной структурной информации недостаточно для однозначного выбора модели реальной структуры наблюдаемых композитных состояний. Для решения этого вопроса необходимы прямые методы наблюдения атомной структуры и, в частности, методы электронной или силовой атомной микроскопии прямого разрешения.

Аномальным, на наш взгляд, является также одновременное сосуществование двух guest-субструктур

² К сожалению, технические возможности криостата не позволяют повышать температуру образца выше 50°C и, следовательно, не позволяют проследить динамику композитной структуры при повышенных температурах. Такие исследования предполагаются нами в ближайшее время на специальной „среднетемпературной“ камере, допускающей проведение дифракционных экспериментов в температурном интервале 300–700 К.

в одной host-матрице. Однако в принципиальном плане такое состояние возможно для сульфата аммония и его твердых растворов с рубидием. Действительно, согласно структурным данным, аммонийная группа имеет два симметрично различных положения в элементарной ячейке сульфата аммония [13,14]. Принимая во внимание это обстоятельство и предполагая, что guest-решетка образована только аммонийными группами, в общем случае следует ожидать именно две симметрично различные guest-субструктуры. При этом, как нами было установлено при определении структуры для состава $x = 0.1$,³ группа NH_4II в отличие от группы NH_4I сильно локализована и находится в объеме элементарной ячейки с относительно малой фоновой электронной плотностью. Это, на наш взгляд, и обеспечивает ей относительную свободу локализации в различных положениях этого свободного пространства, приводя тем самым к заметному различию параметров guest₂-решетки по отношению к host-матрице. Относительно высокая фоновая электронная плотность для области локализации группы NH_4I ограничивает „свободу ее перемещения“, что в конечном итоге и приводит к близким параметрам guest₁- и host-решеток вдоль направления \mathbf{b}^* .

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что структурное состояние кристаллов $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$, также как и ранее изученных кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ в широком температурном интервале, может быть описано как трехмерный несоизмеримый композит. Отличительной особенностью композитной структуры $(\text{Rb}_{0.7}(\text{NH}_4)_{0.3})_2\text{SO}_4$ является наличие сразу двух guest-субструктур с разными параметрами решеток вдоль направления \mathbf{b}^* . Предполагается, что обе guest-субструктуры образованы молекулами аммония, находящимися в симметрически разных положениях внутри элементарной ячейки. Наглядно показано, что процесс образования композитных структур является термоактивационным процессом, в результате которого сначала образуются хаотически расположенные периодические цепочки атомов, которые, как мы предполагаем, при повышении температуры упорядочиваются в регулярные трехмерные структуры.

Список литературы

- [1] I.D. Brown, B.D. Cutforth, C.G. Davies, R.J. Gillespie, P.R. Ireland, J.E. Vekris. *Can. J. Chem.* **52**, 791 (1974).
- [2] J.M. Hastings, J.P. Pouget, G. Shirane, A.J. Heeger, N.D. Miro, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 23, 1484 (1977).
- [3] A.J. Schultz, J.M. Williams, N.D. Miro, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger. *Inorganic Chem.* **17**, 3, 646 (1978).
- [4] Sander van Smaalen. *Cryst. Rev.* **4**, 79 (1995).
- [5] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.I. McMahon, S.A. Belmonte. *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4081 (1999).

- [6] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D.R. Allan, S.A. Belmonte, R.J. Nelmes. *Phys. Rev.* **B61**, 5, 3135 (2000).
- [7] M.I. McMahon, O. Degtyareva, R.J. Nelmes. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 23, 4896 (2000).
- [8] M.I. McMahon, S. Rekhii, R.J. Nelmes. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 5, 055501-1 (2001).
- [9] И.М. Шмытько, Н.С. Афонникова, В.И. Торгашев. *ФТТ* **44**, 11, 2069 (2002).
- [10] И.М. Шмытько, Н.С. Афонникова, В.И. Торгашев. *ФТТ* **44**, 12, 2204 (2002).
- [11] Л.С. Круц, Г.С. Медько, И.М. Шмытько. *А.с. № 993220*.
- [12] И.М. Шмытько, Н.Я. Донченко, С.С. Климюк, С.С. Хасягль, В.Ш. Шехтман. *А.с. № 1148452*.
- [13] K. Hasebe, S. Tanisaki, J. Phys. Soc. Japan. **42**, 2, 568 (1977).
- [14] K. Hasebe. *J. Phys. Soc. Japan.* **50**, 4, 1266 (1981).

³ Решение структуры и карты распределения электронной плотности для состава $x = 0.1$ при 300 и 200 К будут представлены в отдельной публикации.