

## 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  $\text{NH}_4^+$ . 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 моноклиная (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  $\text{SO}_4^{-2}$ ; 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  $\text{SO}_4^{-2}$  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  $\text{SO}_4^{-2}$  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  $\text{ \AA}$  соответственно). Такое искажение иона  $\text{SO}_4^{-2}$  сопровождается образованием дипольного момента, параллельного  $\text{S} - \text{O}(2)$  связи.

Согласно данным рентгеноструктурного анализа, симметрия фазы III также моноклиная, 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  $\text{cm}^{-1}$ . 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].

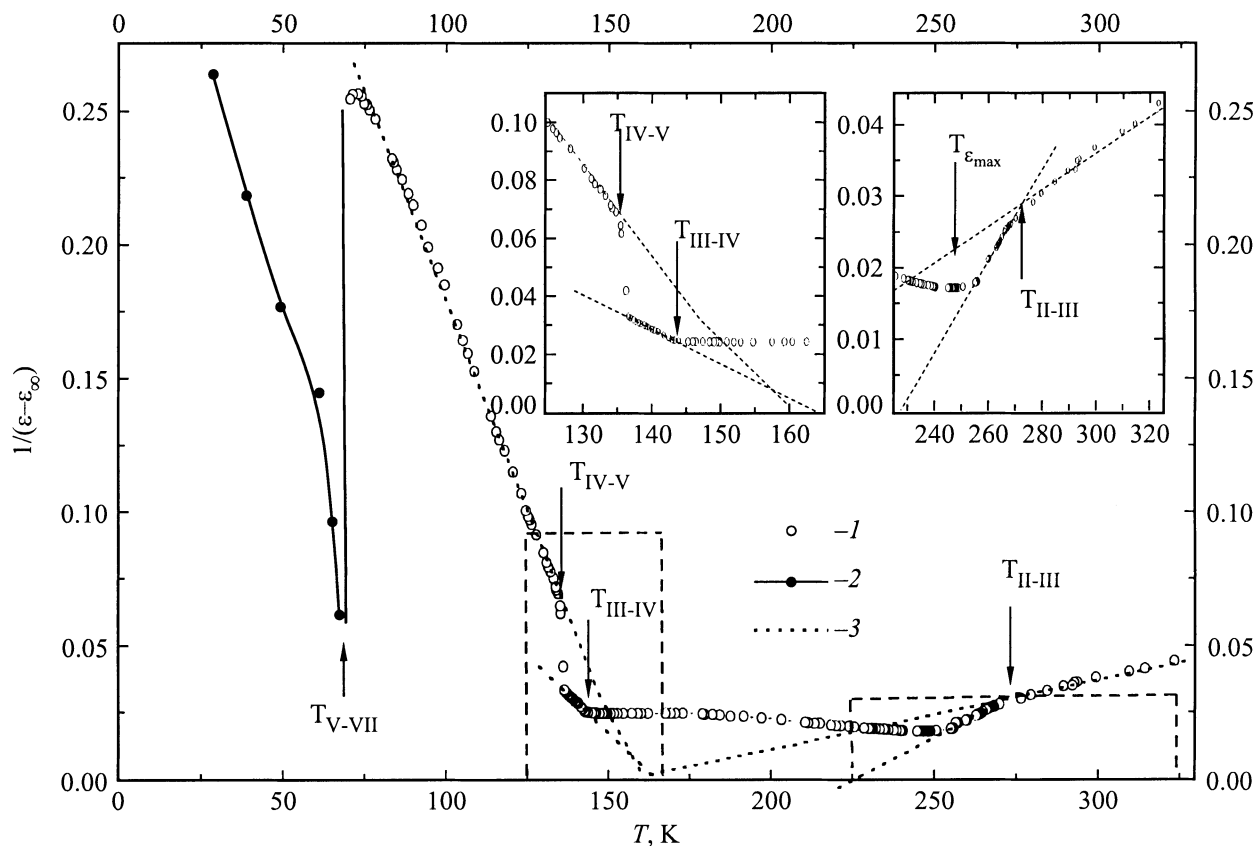
## 2. Результаты

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  $\epsilon_c$  в направлении псевдотригональной оси *c* описываются законом Кюри–Вейсса

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

где значение  $\epsilon_\infty$  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  $\epsilon_c$  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*

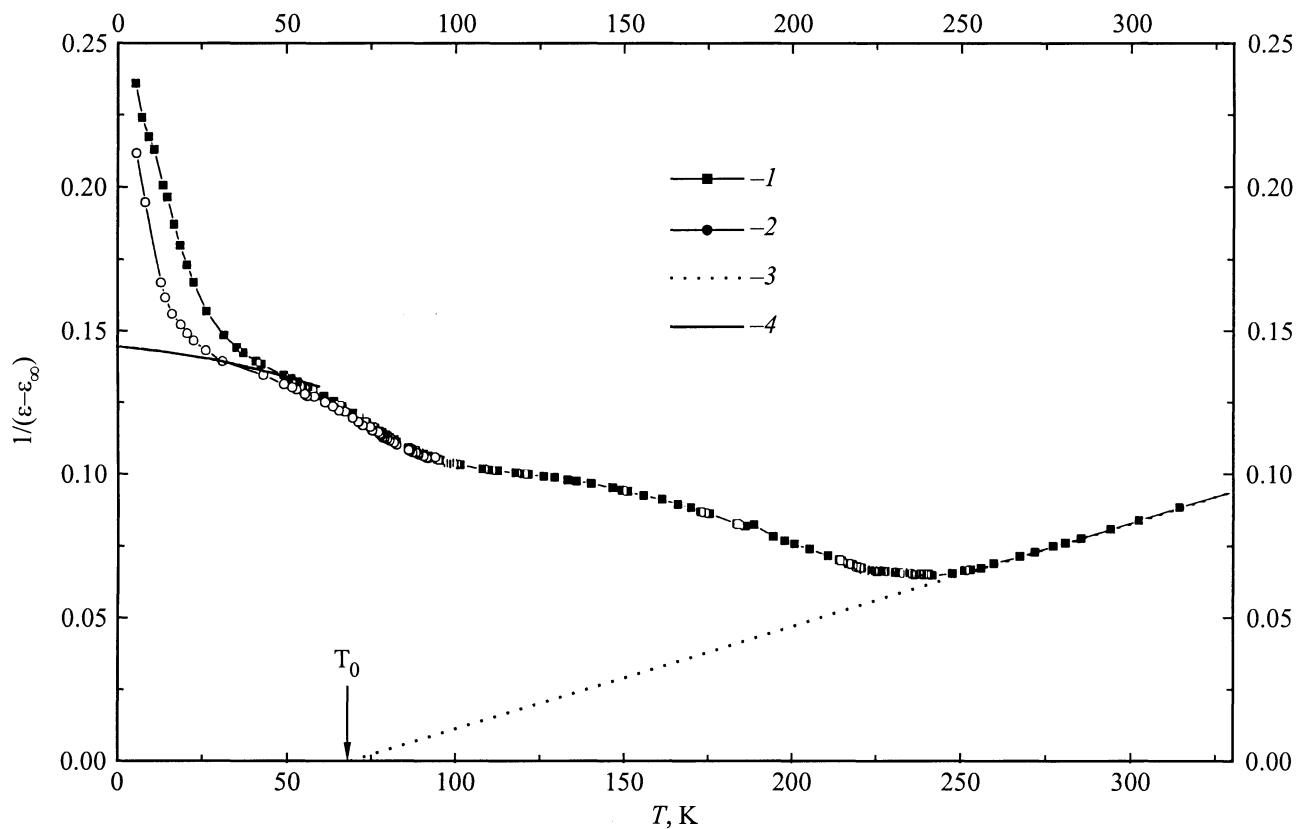


**Рис. 1.** Температурная зависимость обратной диэлектрической проницаемости  $1/\varepsilon_c$  кристалла  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ . 1 — значения, измеренные на частоте 1 МГц, 2 — значения  $1/\varepsilon_0$ , полученные экстраполяцией частотных зависимостей  $1/\varepsilon_c$  к нулевой 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  $\varepsilon_\infty$  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  $\varepsilon_0$ , рассчитанная из частотных зависимостей  $\varepsilon_c$ , 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  $\varepsilon_\infty$  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  $\varepsilon_c$ .

нако в смешанном кристалле температура Кюри–Вейсса  $T_0$  в TARHS га  $90^\circ$  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

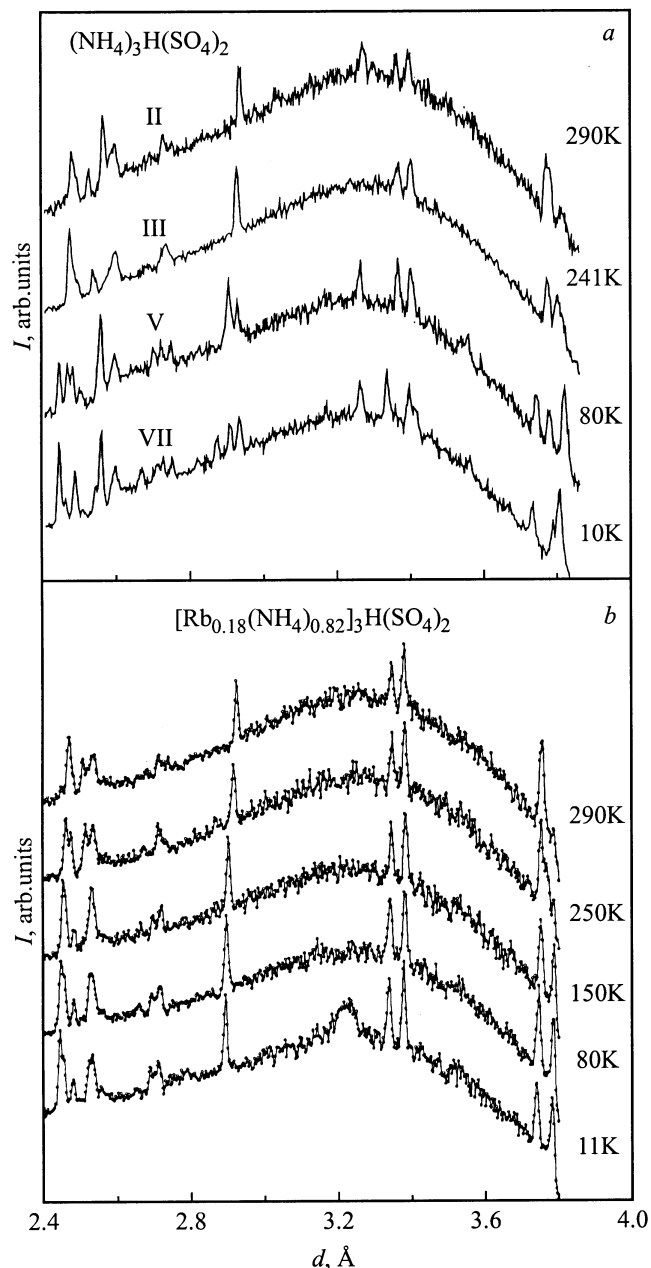


Рис. 3. Зависимости спектров нейтронной порошковой дифракции от  $d$  при различных температурах:  $a$  —  $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ ,  $b$  —  $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .

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 фононного 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

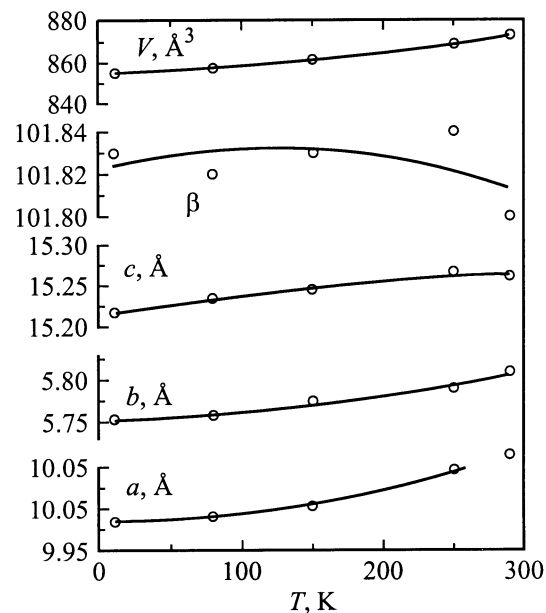
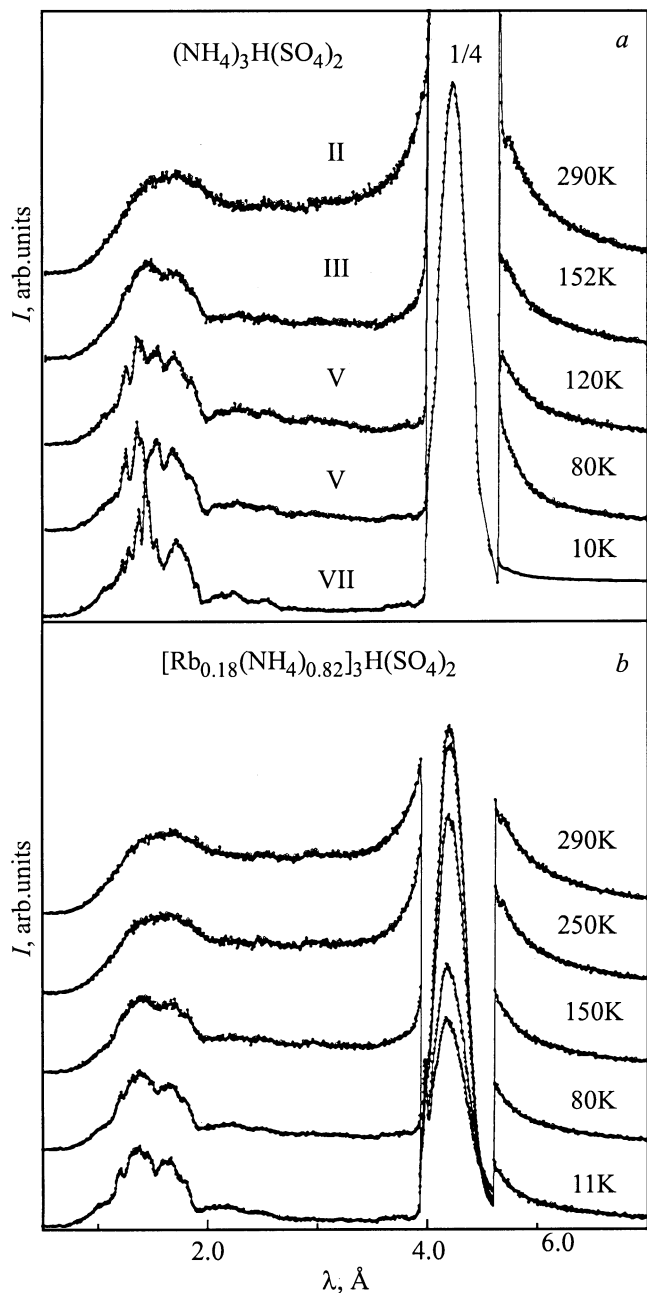


Рис. 4. Температурные зависимости параметров моноклинной решетки фазы II кристалла  $[(\text{NH}_4)_{0.82}\text{Rb}_{0.18}]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ .



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

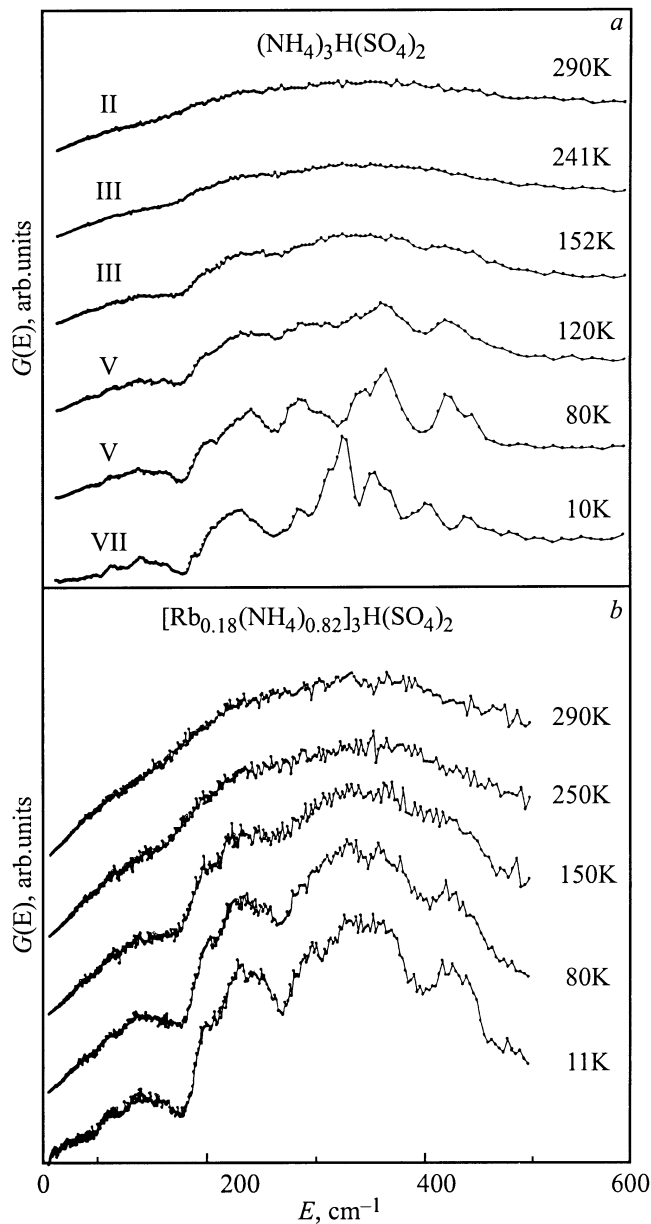
области решеточных мод. Дальнейшее повышение температуры сопровождается увеличением вклада КНРН и ростом ангармонизма ионов аммония, проявляющимся в уширении линий спектра  $G(E)$ . В области фазы II при 290 К интенсивность ННРН представлена одним широким максимумом, характеризующим вклад рассеянных 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,  $\text{NH}_4(I)$  или  $\text{NH}_4(II)$ , 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  $380 \text{ cm}^{-1}$ . 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.

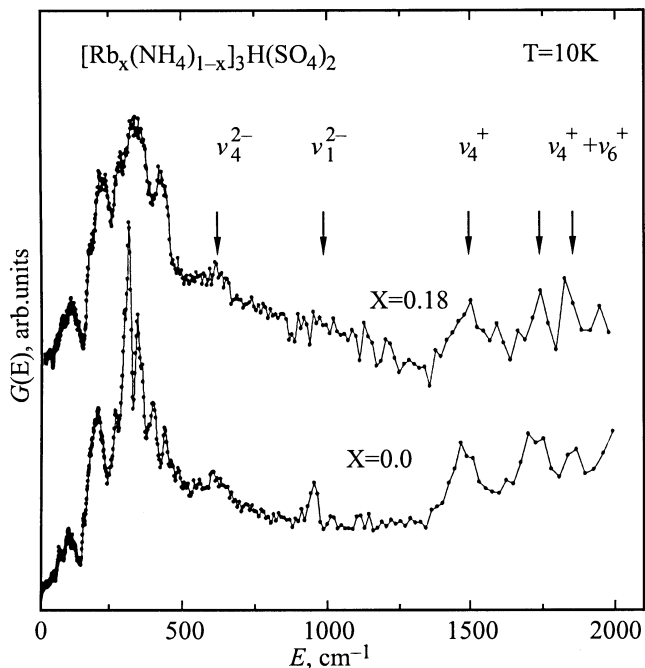
### 3. Обсуждение результатов

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  $\text{SO}_4^{2-}$  в области энергии  $0 < E < 150 \text{ cm}^{-1}$ , трансляционные моды  $\text{NH}_4^+$  в области энергии  $150 < E < 250 \text{ cm}^{-1}$  и либрационные моды  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{NH}_4^+$  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  $410 \text{ cm}^{-1}$  для фазы V и  $371$  и  $390 \text{ cm}^{-1}$  для фазы VII. Сравнение либрационных мод  $\text{NH}_4^+$  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  $\text{cm}^{-1}$ )

Фаза V		Фаза VII		Обозначение
ННРН 80 К	Раман 120 К	ННРН 10 К	Раман 50 К	
	243		243	$\nu_6^+$
255	255	260	257	$\nu_6^+$
281	275	288	286	$\nu_6^+$
316	310	305	308	$\nu_6^+$
345		332	331	$\nu_6^+$
		351	351	$\nu_6^+$
		371		$\nu_6^+$
		390		$\nu_6^+$
410				$\nu_6^+$
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  $\text{NH}_4^+$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ .

решетки, но, с другой стороны, имеются моды, которые наблюдаются только в одной из фаз. Так, либрационная мода с энергией  $410 \text{ cm}^{-1}$  наблюдается только в фазе *V*, а либрационные моды с энергиями  $351$ ,  $371$  и  $390 \text{ cm}^{-1}$  наблюдаются только в фазе *VII*. Простое сопоставление либрационных мод  $\text{NH}_4^+$  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  $281 \text{ cm}^{-1}$  соответственно), хорошо воспроизводится в спектрах комбинационного рассеяния обеих фаз (см. табл. 1) и близка по своей величине к энергии  $279 \text{ cm}^{-1}$  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  $\text{SO}_4^{2-}$  моды  $\nu_4^{2-}$  и  $\nu_1^{2-}$  и принадлежащую иону аммония моду  $\nu_4^+$ . Полученные значения мод  $\nu_4^{2-}$  и  $\nu_1^{2-}$  близки к известным значениям для  $\text{SO}_4^{2-}$  из работы [27], значение моды  $\nu_4^+$  близко к экспериментальному и расчетному значениям [27]. Наблюдавшиеся энергии  $1725$  и  $1857 \text{ cm}^{-1}$  для кристалла с  $x = 0.0$  и энергии  $1739$  и  $1826 \text{ cm}^{-1}$  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  $\nu_4^+$  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  $\text{Rb}^+$  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  $\text{cm}^{-1}$ )

Комплекс	$\nu_4^{2-}$	$\nu_1^{2-}$	$\nu_{\text{OH-out}}$	$\nu_4^+$	$\nu_{\text{OH-out}}$	$\nu_2^+$
$\text{Na}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$			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
$\text{SO}_4^{2-}$	613	981				
$\text{NH}_4^+$				1397		1685



стекла. Можно предположить, что взаимодействие между ионами аммония  $\text{NH}_4-\text{NH}_4$  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  $\text{NH}_4$  (*I*) или  $\text{NH}_4$  (*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.