

Аномальные структурные состояния кристаллов твердых растворов $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ в интервале температур 4.2–300 К

© И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев*

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

* Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 25 февраля 2002 г.)

Методами рентгеновской дифрактометрии изучены кристаллы $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$. Обнаружено аномальное поведение параметра решетки a , характеризующее наличием на его температурной зависимости „инвариантного эффекта“ выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода T_c и аномальным ростом a ниже T_c вплоть до гелиевых температур. Аномальный рост параметра a совместно с увеличением интенсивности брэгговских рефлексов при понижении температуры интерпретирован в рамках модели сосуществования двух подрешеток, предположительно ответственных за сегнетоэлектрический фазовый переход.

Обнаружена серия сверхструктурных рефлексов вдоль координатных направлений, которые образуют внутри матрицы брэгговских узлов основной структуры собственную решетку. На основе отношения периодов этих решеток сделано предварительное заключение о том, что структура кристалла в интервале температур 4.2–300 К может быть представлена в виде несоизмеримого монокристаллического композита.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований № 99-02-18238.

Известно, что кристаллы семейства рубидий-аммониевых сульфатов $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$ образуют непрерывный ряд твердых растворов [1]. Кристаллы чистого сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ испытывают сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода с изменением симметрии $Pnam$ на $Pna2_1$ при температуре 223 К. При этом спонтанная поляризация этого кристалла обращается при понижении температуры [2]. Сегнетоэлектрические фазы в системе $(\text{Rb}_x(\text{NH}_4)_{(1-x)})_2\text{SO}_4$ сохраняются вплоть до составов $x = 0.6–0.65$ [1].

Природа сегнетоэлектрического фазового перехода этого семейства обсуждалась с использованием модели порядок–беспорядок [3], несобственного сегнетоэлектрика [4], связанных осцилляторов [5], связанных осцилляторов–релаксаторов [6], а также модели двух сегнетоэлектрических неэквивалентных подрешеток [7]. Из перечисленных подходов видно, что механизм фазового перехода является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным [8].

Рассматриваемые соединения принадлежат к чрезвычайно интересному классу, а именно к классу ориентированных стекол, у которых подсистема мультиполярных моментов эффектно вымораживается при понижении температуры. При этом они проявляют беспорядок, промежуточный между наблюдаемым в кристаллах и обычных „канонических“ стеклах [9–12].

Настоящая работа посвящена рентгеновскому изучению реальной структуры этих соединений, необходимому, на наш взгляд, для правильной интерпретации температурного поведения их физических характеристик, в том числе и для объяснения природы наблюдаемых фазовых переходов.

1. Образцы и техника эксперимента

Изучались образцы состава $x = 0.1$. На диаграмме состояния эти кристаллы ниже 223 К [1] относятся к сегнетоэлектрикам. Выбор такого состава определялся, с одной стороны, малым содержанием рубидия в решетке и, следовательно, возможным сохранением свойств чистого $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, а с другой стороны — наличием замещающих атомов, которые должны были бы привести к проявлению структурных особенностей, характерных для всего ряда составов $0 < x, 0.6$, в которых наблюдаются низкотемпературные сегнетоэлектрические фазы.

Контроль качества образцов осуществлялся с помощью традиционных методов Лауэ и качания. Определение симметрии ячейки и прецизионное измерение параметров решетки проводились на четырехкружном дифрактометре AFC6S (Rigaku) при температурах выше и ниже T_c (300 и 203 К соответственно). Использовалось $\text{Mo } K_\alpha$ -излучение. Низкотемпературные съемки были выполнены в криостате типа Strimer (Rigaku). Образцы для структурного анализа готовились в виде шаров диаметром $\sim 0.25–0.35$ мм. Были определены пространственные группы до и после превращения. Они совпали с известными из литературы, а именно $Pnam$ и $Pna2_1$ соответственно. Результаты расшифровки атомной структуры при этих температурах будут опубликованы дополнительно.

Температурные измерения параметров решетки проводились в гелиевом криостате, разработанном и изготовленном в Институте физики твердого тела РАН, на рентгеновском дифрактометре D500 (Siemens), который был модифицирован нами на программном уровне для

Структурные характеристики кристаллов $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$

T, K	Пр. гр.	$a, \text{Å} (\Delta a)$	$b, \text{Å} (\Delta b)$	$c, \text{Å} (\Delta c)$	$\alpha, \text{deg} (\Delta \alpha)$	$\beta, \text{deg} (\Delta \beta)$	$\gamma, \text{deg} (\Delta \gamma)$
300	$Pnma$	7.8081 (0.0010)	5.9862 (0.0008)	10.5525 (0.0016)	90.003 (0.012)	90.038 (0.010)	89.994 (0.011)
203	$Pna2_1$	7.8161 (0.0018)	5.9564 (0.0012)	10.5206 (0.0012)	90.024 (0.012)	89.985 (0.013)	89.978 (0.018)

получения сечений обратной решетки от монокристаллических срезов.

2. Результаты и обсуждение

Измеренные структурные характеристики $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ представлены в таблице. Угловое распределение элементов субструктуры образцов (ω -сканирование) не превышало 0.3° . С помощью рентгенограмм качания были зарегистрированы дополнительные (сверхструктурные) рефлексы, не лежащие на основных слоевых линиях. Для идентификации обнаруженных сверхструктурных рефлексов использовался метод сечений обратной решетки вдоль базисных направлений. На рис. 1 представлены некоторые характерные сечения плоскости $\mathbf{b}^* - \mathbf{a}^*$ обратного пространства при комнатной температуре, содержащие указанные сверхструктурные рефлексы. Видно, что эти рефлексы расположены вдоль \mathbf{b}^* не только для отражений типа $(0k0)$, но и для отражений типа $(hk0)$. Расстояние от них до основного рефлекса меняется при изменении порядка отражения в соответствии с сосуществованием двух параметров решетки: 10.5525Å для брэгговских рефлексов и 9.2593Å для спутанных. Аналогичные сечения были получены для плоскости $\mathbf{b}^* - \mathbf{c}^*$ обратного пространства; из них следует, что сверхструктурные рефлексы $(0kl)$ также расположены вдоль направления \mathbf{b}^* . В обратном пространстве полученные сечения соответствуют двум решеткам, вставленным друг в друга так, что проекции всех узлов на плоскость $\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*$ практически совпадают, сохраняя мотив исходной структуры, а вдоль \mathbf{b}^* узлы „разбегаются“ с увеличением расстояния от начала координат.¹

Можно предположить три модели структурного состояния кристалла, соответствующие в той или иной мере полученным результатам. Первая — модель прослоек новых фазовых выделений с периодом решетки, отличающимся от периода матрицы вдоль направления \mathbf{b}^* . Сле-

¹ Возможно, что и в плоскости $\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*$ узлы обеих подрешеток не совпадают. Основанием для такого предположения служит представленное на рис. 1, e сечение узла (1000) , на котором наряду с сильным брэгговским рефлексом дополнительно присутствует очень слабое „диффузное“ отражение. Аналогичные сверхструктурные рефлексы были зарегистрированы и на больших порядках отражения для направления c . Различия в параметрах a и c для этих спутанных и соответствующих им брэгговских решеток столь мало, что в плоскости $\mathbf{a}^* - \mathbf{c}^*$ их можно считать практически идентичными.

дует сразу отметить, что такие фазовые выделения не соответствуют „обогащению“ или „обеднению“ некоторых областей кристалла атомами Rb при их статическом распределении по позициям (NH_4) . Действительно, из рис. 1 следует, что параметр возможных фазовых выделений $b_{\text{ph.ext}}$ меньше параметра матрицы b_m ($b_{\text{ph.ext}} < b_m$). Согласно концентрационной зависимости параметра $b(x)$, приведенной в работе [1], это должно было бы соответствовать обогащению фазовых выделений атомами Rb. Однако параметр b предполагаемых фазовых выделений равен 9.2593Å , тогда как даже для чистого Rb_2SO_4 он должен быть не меньше 10.44Å . Кроме того, в случае концентрационной модели при изменении параметра b параметры a и c должны были бы также измениться, что не соответствует эксперименту. Обнаруженные фазовые выделения имеют практически такие же параметры a и c , как и матрица. Последнее следует из того, что для отражений типа $(hk0)$ (см., например, сечение узла (160) на рис. 1), $(-hk0)$, $(0kl)$ и $(0k-l)$ спутанные рефлексы расположены с точностью до шага сканирования вдоль $\mathbf{a}^*(\mathbf{c}^*)$ на том же расстоянии в обратном пространстве, что и основной рефлекс. Кроме того, отсутствие спутанного рефлекса для брэгговского отражения (040) и присутствие таких рефлексов для отражений (020) и (060) указывает на отличие структуры предполагаемых фазовых выделений от структуры матрицы. В случае статического распределения рубидия спутанные следовали бы за каждым матричным рефлексом.

В модели фазовых выделений согласие с экспериментом возможно, если предположить, что атомы Rb распределены не статически в положениях (NH_4) , а занимают для отдельных областей кристалла регулярные положения в ячейке, например определенный слой вдоль \mathbf{b} . Такая структура может рассматриваться как политипная, характеризуемая слоевой упаковкой Rb и (NH_4) . В этом случае возможно отсутствие отдельных сверхструктурных рефлексов и значительное изменение параметра решетки вдоль направления упаковки слоев. Такое распределение Rb будет также сохранять параметры решетки в плоскости $\mathbf{a} - \mathbf{c}$. Для подтверждения данной модели необходимы исследования других составов, для которых в этом случае положения спутанных должны меняться с изменением концентрации рубидия.

Вторая модель — модель структуры с модуляциями замещения, для которых расстояние в обратном пространстве от спутанного рефлекса до рефлекса основной структуры также может изменяться с порядком

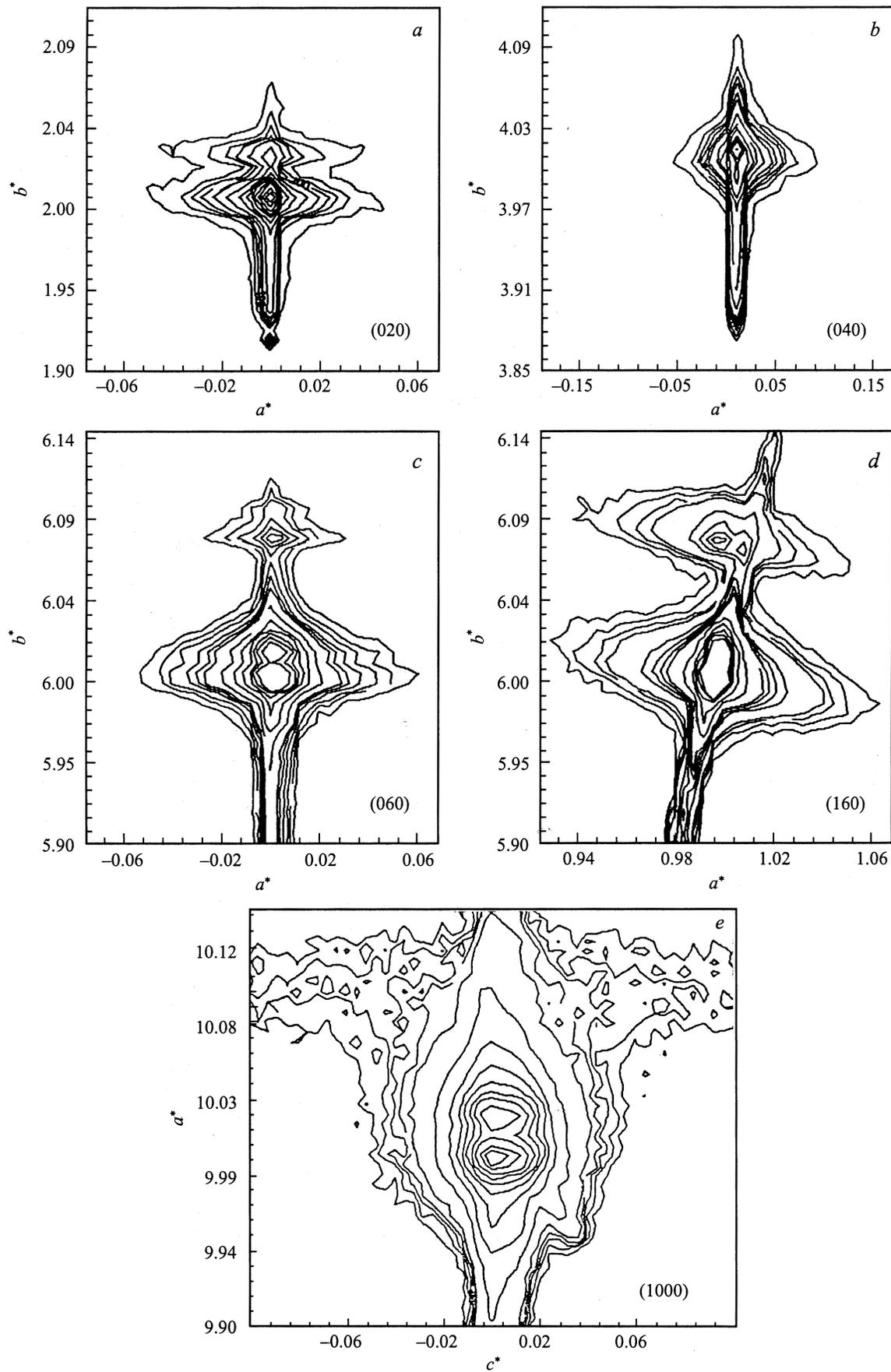


Рис. 1. Примеры сечений обратной решетки вокруг узлов (020) (a), (040) (b), (060) (c), (160) (d) и (1000) (e).

отражения и для которых, кроме того, возможно наличие сателлитов только с одной стороны от основного рефлекса [13]. В такой модели элементом замещения могла бы быть, например, ориентация тетраэдра (NH_4) по отношению к концентрации тетраэдра (SO_4), а атомы Rb при этом могут быть статически распределены по позициям (NH_4). Выбор (NH_4) в качестве упорядочивающегося элемента соответствует чрезвычайно низкой интенсивности сверхструктурных рефлексов. Для подтверждения такой модели необходимо исследование чистых кристаллов $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, для которых в этом случае также следует ожидать модуляций замещения.

Третья модель — модель структуры, описываемой как несоизмеримый монокристаллический композит, для которого сосуществуют две слабо взаимодействующие взаимопроникающие неэквивалентные субструктуры (host и guest), параметры решеток которых совпадают в одной из базисных плоскостей и несоизмеримы вдоль перпендикулярного этой плоскости направления [14–20]. В этом случае логично предположить, что guest-решетку составляют группы (NH_4), которые из-за малой отражающей способности приводят к более низкой интенсивности узлов сателлитной решетки, чем в host-решетке, содержащей группы (SO_4). В этом случае, так же как и для модуляций типа замещения, такие структуры вероятны и для чистого сульфата аммония.

Наконец, следует отвергнуть возможное предположение о том, что дополнительные рефлексы обусловлены деградацией приповерхностного слоя образца. Из конечной глубины дифрагирующего слоя, составляющего $\sim 5\text{--}50\ \mu\text{m}$, и отношения интенсивностей дополнительного и основного рефлексов, пропорционального $1/500$, следует, что толщина нарушенного приповерхностного слоя не превышает $100\text{--}1000\ \text{Å}$. Такой слой должен легко сползаться. Однако даже после глубокой механической полировки дополнительные рефлексы сохранялись, что указывает на объемное распределение фазовых выделений внутри матрицы.

Представленные выше результаты позволяют выбрать наиболее приемлемую из предложенных моделей. Действительно, и в случае политипной модели, и в случае модели модуляций замещения основная и сверхструктурная решетки должны быть кратными. Для несоизмеримого же композита отношение параметров решетки должно быть иррациональным числом. Оценкой кратности или иррациональности в этом случае может служить отношение $a_{\text{sat}}/(a_{\text{Bragg}} - a_{\text{sat}})$, что следует из совпадения (или несовпадения) узлов обеих решеток через N периодов: $a_{\text{sat}}(N + 1) = a_{\text{Bragg}}N$. Это отношение должно быть целочисленным для первых двух моделей и иррациональным для несоизмеримых структур. Из приведенных выше параметров находим $N = 7.36877513\dots$. Таким образом, наиболее вероятной моделью структуры является несоизмеримый кристаллический композит.

Для дополнительной структурной характеристики кристаллов $(\text{Rb}_{0.1}(\text{NH}_4)_{0.9})_2\text{SO}_4$ были измерены температурные изменения параметров решетки (рис. 2).

Наблюдается аномальное поведение параметра a . Ниже T_c он растет вплоть до 4.2 К. Для интерпретации такого аномального поведения следует остановиться на физической природе температурного изменения параметров решетки. Прежде всего за изменение параметров решетки отвечает ангармонизм колебаний атомов в их локальных потенциальных ямах. Ясно, что с изменением температуры (или, что то же самое, с изменением энергии колебаний атомов) амплитуды колебаний атомов, а следовательно, и средние межатомные расстояния и параметры решетки должны в общем случае изменяться. В такой интерпретации никакого расширения решетки при понижении температуры наблюдаться не должно.

Другая ситуация может реализоваться, если атомы не независимы, а образуют связанные неэквивалентные подрешетки. Такие подрешетки с понижением температуры могут раздвигаться не за счет ангармонизма колебаний атомов, а за счет взаимодействий, например за счет диполь-дипольного взаимодействия составляющих их структурных элементов (в нашем случае, например, за счет взаимодействия дипольных моментов искаженных тетраэдров (SO_4) и (NH_4)). Для установления механизма аномального роста параметра a в этом случае может использоваться температурное изменение интенсивности отражения. В случае ангармонизма колебаний температурное увеличение параметров должно приводить к уменьшению дифрагированной интенсивности за счет фактора Дебая–Валлера. В случае роста параметра a за счет сдвига подрешеток возможно как уменьшение дифрагированной интенсивности при понижении температуры, так и ее повышение, но уже за счет температурного изменения структурного фактора отражения. В общем случае трансформации подрешеток могут наблюдаться как рост, так и падение интенсивности в разных температурных областях. Нами наблюдалось лишь обычное увеличение интегральной интенсивности отражения ($h00$) с понижением температуры, что дает нам косвенное свидетельство существования неэквивалентных подрешеток в изучаемых структурах. В этом плане полученные в данном исследовании рост параметра a и увеличение интенсивности отражения ($h00$) с понижением температуры свидетельствуют в пользу модели таких подрешеток при объяснении природы сегнетоэлектрического фазового перехода [7].

Наряду с аномальным ростом параметра a ниже T_c на его температурной зависимости выше T_c проявляется область „инварного эффекта“ (см. вставку к рис. 2, a). Известно, что инвариный эффект сопутствует температурной области несоизмеримо модулированных фаз. Однако наши попытки обнаружить сверхструктурные рефлексы, симметричные относительно матричных рефлексов и находящиеся на одном и том же расстоянии при изменении порядка отражения (волновые векторы $\pm\mathbf{k}$) вдоль базисных направлений (по аналогии с известными для изоморфных соединений [21,22]), не

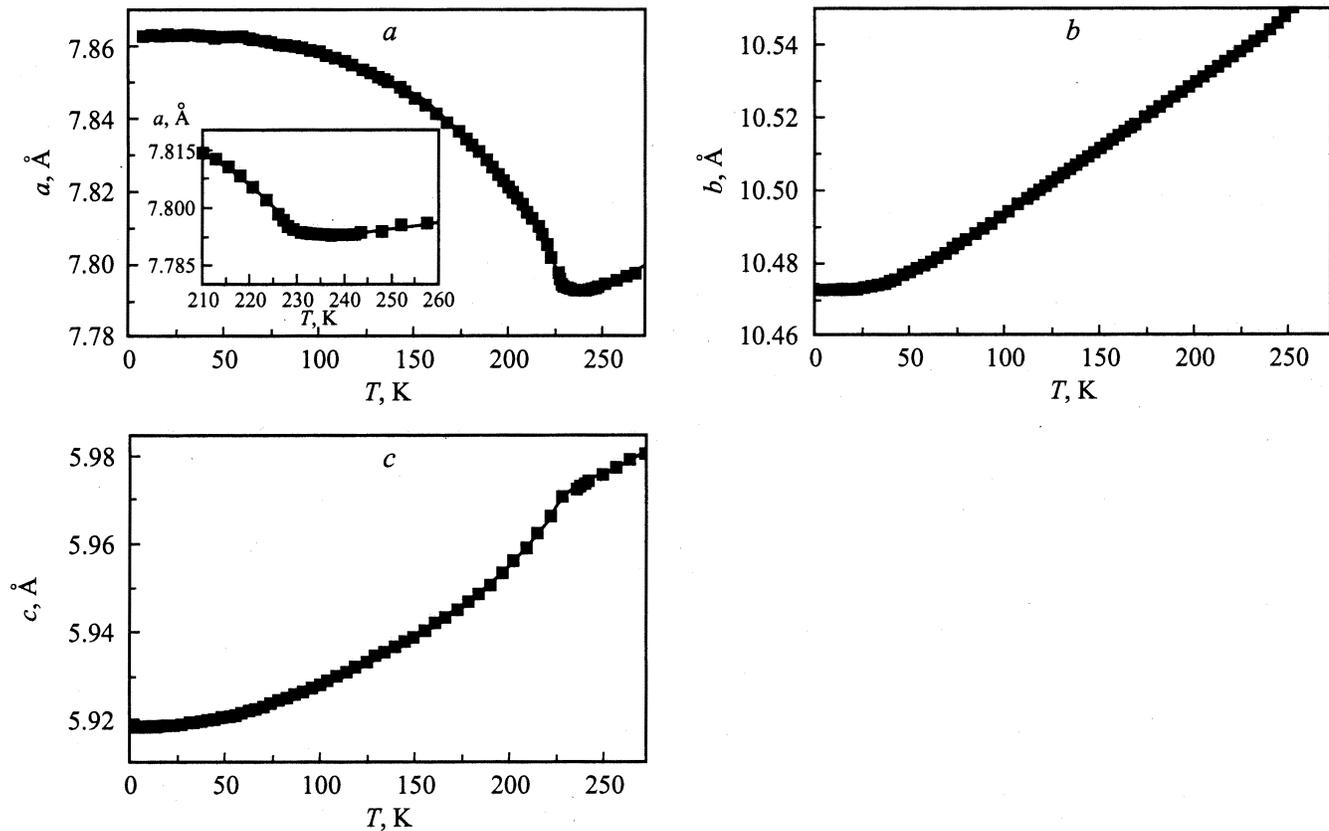


Рис. 2. Температурное поведение параметров решетки $(Rb_{0.1}(NH_4)_{0.9})_2SO_4$.

дали положительного результата. Никаких эквидистантных рефлексов вдоль базисных направлений не было обнаружено до уровня отношения интенсивности сверхструктурного к интенсивности основного рефлекса порядка 1/1000. Последнее указывает на сложный характер модуляции в этих кристаллах, если таковая имеется.

Дополнительную информацию о природе фазового перехода дает температурное поведение объема ячейки (рис. 3). Видно, что ниже T_c объем ячейки сначала

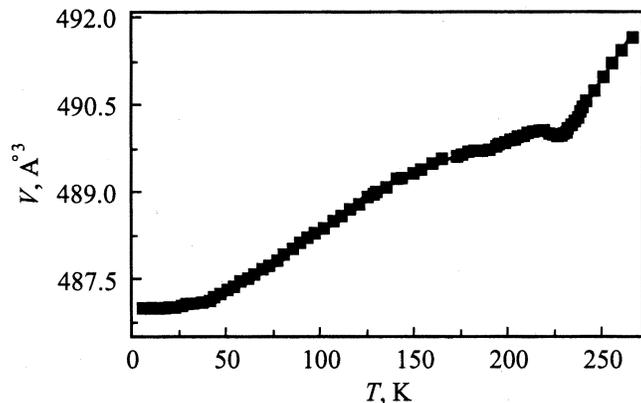


Рис. 3. Температурное поведение объема элементарной ячейки $(Rb_{0.1}(NH_4)_{0.9})_2SO_4$.

плавно увеличивается с понижением температуры, а затем наблюдается обычное температурное сокращение. При этом объемный коэффициент термического расширения (КТР) в стационарных областях температурного поведения образца значительно изменяется в окрестности T_c . Рост объема решетки с понижением температуры кристалла указывает на кардинальную перестройку структуры при сегнетоэлектрическом фазовом переходе, а значительное уменьшение КТР ниже T_c свидетельствует о локализации атомов после фазового перехода в потенциальных ямах с меньшим коэффициентом анизотропии.

Таким образом, полученные в работе результаты наглядно демонстрируют сложный характер структурных состояний кристаллов $(Rb_{0.1}(NH_4)_{0.9})_2SO_4$, заключающийся в аномальном росте параметров решетки и объема ячейки с понижением температуры, проявлении на температурной зависимости параметров решетки инвариантного эффекта выше температуры сегнетоэлектрического фазового перехода и в наличии набора сверхструктурных отражений, образующих решетку, несоизмеримую с матричной. При этом увеличение интегральной интенсивности рассеяния с понижением температуры при аномальном росте параметра ячейки ниже T_c является косвенным подтверждением модели сосуществования двух сегнетоактивных подрешеток. Однако полученных

результатов явно недостаточно для однозначной интерпретации структурного состояния кристалла, состоящего из двух неэквивалентных несоизмеримых субструктур. В частности, неясна роль атомов рубидия в образовании сверхструктурных отражений, а следовательно, неясно и само структурное состояние этих кристаллов. Для полного понимания обнаруженного структурного состояния необходимо, на наш взгляд, более детальное исследование структуры кристаллов других составов, в особенности кристаллов чистого дисульфида аммония.

Список литературы

- [1] K. Ohi, J. Osaka, H. Uno. *J. Phys. Soc. Jap.* **44**, 529 (1978).
- [2] N.G. Unruh. *Solid State Commun.* **8**, 1915 (1970).
- [3] D.E. O'Reily, T. Tsang. *J. Chem. Phys.* **46**, 1301 (1967).
- [4] T. Ikeda, K. Fudjibayashi, T. Nada, J. Kobayashi. *Phys. Stat. Sol. (a)* **16**, 279 (1973).
- [5] A. Sawada, Y. Tagagi, Y. Ishibashi. *J. Phys. Soc. Jap.* **34**, 748 (1973).
- [6] J. Petzelt, J. Grigas, I. Myerova. *Ferroelectrics* **6**, 225 (1974).
- [7] A. Sawada, S. Ohya, Y. Ishibashi, Y. Takagi. *J. Phys. Soc. Jap.* **38**, 1408 (1975).
- [8] G.V. Kozlov, S.P. Lebedev, A.A. Volkov. *J. Phys. C: Splid State Phys.* **21**, 4883 (1988).
- [9] E. Courtens. *Ferroelectrics* **72**, 229 (1987).
- [10] U.T. Hochli, K. Knorr, A. Loidl. *Adv. Phys.* **39**, 405 (1990).
- [11] P. Simon. *Ferroelectrics* **135**, 169 (1992).
- [12] D. DeSousa Meneses, G. Hauret, P. Simon. *Phys. Rev.* **B51**, 2669 (1995).
- [13] А. Гинье. Рентгенография кристаллов. Гос. изд-во физ-мат. лит., М. (1961). 604 с.
- [14] D. Brown, B.D. Cotforth, C.G. Davides, R.J. Gillespie, P.R. Ireland, J.E. Vekris. *Can. J. Chem.* **52**, 791 (1974).
- [15] J.M. Hastling, J.P. Pouget, G. Shirane, A.J. Heeger, N.D. Miro, A.G. MacDiarmid. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1484 (1977).
- [16] A.J. Schultz, J.M. Williams, N.D. Miro, A.G. Macdiarmid, A.J. Heeger. *Inorg. Chem.* **17**, 646 (1978).
- [17] Sander van Smaalen. *Cryst. Rev.* **4**, 79 (1995).
- [18] R.J. Nelmes, D.R. Allan, M.T. McMahon, S.A. Belmonte. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 4081 (1999).
- [19] M.I. McMahon, T. Bovornratanaraks, D.R. Allan, S.A. Belmonte, R.J. Nelmes. *Phys. Rev.* **B61**, 5, 3135 (2000).
- [20] V. Heine. *Nature* **403**, 836 (2000).
- [21] H. Dohata, S. Kawada. *J. Phys. Soc. Jap.* **57**, 4284 (1988).
- [22] A. Kunishige, H. Mashiyama. *J. Phys. Soc. Jap.* **56**, 3189 (1988).