

*И.Натканец, М.Л.Мартинез-Саррион, Л.Местрес, М.Херраиз,
Л.С.Смирнов*

Совместные исследования ЛНФ ОИЯИ и Университета Барселоны

Совместные исследования ЛНФ им. И.М.Франка и Барселонского университета начались в 1997 г., когда физики, исследующие конденсированные среды с помощью рассеяния нейтронов, и химики, работающие в области неорганической химии, выяснили, что имеют общий интерес к некоторым соединениям с сегнетоэлектрическими свойствами.

Соединения с общей формулой A_2BX_4 , которые изоструктурны β - K_2SO_4 , составляют широкий спектр кристаллических твердых тел, показывающих сложные фазовые диаграммы в зависимости от температуры и давления. Эти соединения вызывают интерес в последние годы из-за их сложного сегнетоэластического-сегнетоэлектрического поведения и их структурных фазовых переходов, которые в некоторых случаях бывают несоизмерными.

В обширной группе соединений A_2BX_4 имеются соединения, содержащие аммоний, которые явились объектом наших исследований. Сначала был выбран сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$, который показывает сегнетоэлектрический фазовый переход при $-50^\circ C$. Параэлектрическая и сегнетоэлектрическая фазы его — ромбические [1]; симметрия изменяется от пр. гр. Pnam в параэлектрической фазе до Pna2₁ в сегнетоэлектрической фазе. Элементарные ячейки обеих фаз содержат четыре формульные единицы, состоящие из двух типов кристаллографически независимых аммониевых ионов $NH_4(I)$ и $NH_4(II)$ и одного типа сульфатного иона. Разница между аммониевыми группами $NH_4(I)$ и $NH_4(II)$ заключается в разных числах ближайших соседних сульфатных ионов. Сульфат аммония изучался разными методами, но природа фазового перехода этого соедине-

I.Natkaniec, M.L.Martinez-Sarrion, L.Mestres, M.Herraiiz, L.S.Smirnov

Joint FLNP–University of Barcelona Investigations

The joint investigations of FLNP and Barcelona University started in 1997, when physicists investigating condensed matter with neutron scattering and chemists working in the region of inorganic chemistry declared mutual interest in some compounds with ferroelectric properties.

β - K_2SO_4 -isostructural compounds with a general formula A_2BX_4 constitute a wide range of crystalline solids with a complex phase diagram as a function of temperature and pressure. These compounds attracted much interest in the recent years because of their complex ferroelastic-ferroelectric behaviour and structural phase transitions that are incommensurate sometimes.

In a wide group of A_2BX_4 there are ammonium-containing substances which are the object of our investiga-

tions. First, we have selected $(NH_4)_2SO_4$ that has a ferroelectric phase transition at $-50^\circ C$. The paraelectric and ferroelectric phases are orthorhombic [1]; the symmetry changes from the space group Pnam in the paraelectric phase to Pna2₁ in the ferroelectric phase. The unit cells of both phases contain four formula units consisting of two kinds of crystallographically independent ammonium ions, $NH_4(I)$ and $NH_4(II)$, and one kind of sulphate ions. The difference between the $NH_4(I)$ and $NH_4(II)$ ammonium groups is found in different numbers of nearest neighbour sulphate ions. Ammonium sulphate has been studied with different methods but the nature of the phase transition in this compound has not been fully understood up to the recent time [2]. There are two main models. One is order-disorder due to

ния до настоящего времени не находит полного объяснения [2]. Существуют две основные модели. Одна — порядок-беспорядок, обусловленные ориентационными степенями свободы, или типа смещения. Кроме того, в соответствии с [1] аммониевые ионы должны рассматриваться как деформированные, имеющие дипольные моменты и ответственные за сегнетоэлектрические свойства.

Известно, что изменение в составе сопровождается изменением свойств материалов. Температуры перехода некоторых A_2BX_4 изменяются с замещением катионов и/или анионов, что позволяет нам предполагать ме-

ханизм для фазовых переходов. Таким образом, смешанные кристаллы с общей формулой $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ были синтезированы с целью лучше понять фазовый переход параэлектрик–сегнетоэлектрик.

Мы провели рентгеновские и нейтронные порошковые дифракционные исследования смешанных кристаллов $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ во всей концентрационной области и широком диапазоне температур от 10 до 300 К [3–5] для того, чтобы установить:

1) температурную зависимость параметров решетки, $x-T$ фазовую диаграмму,

Дубна, 25 мая. Участники рабочего совещания «Реактор ИБР-2 в XXI веке»



Dubna, 25 May. Participants of the Workshop «IBR-2 Reactor in the 21st Century»

the orientation degree of freedom of ammonium ions or the displacement type. Moreover, in accordance with [1], ammonium ions must be considered as deformed with dipole moments and responsible for the ferroelectric properties.

It is known that a change in the composition produces modifications in the properties of materials. The transition temperatures of some A_2BX_4 change at substitution of cations and/or anions, which allows us to propose a mechanism for the phase transitions. In this way, mixed crystals with a general formula $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ were obtained in

an attempt to know better the paraelectric-ferroelectric phase transition.

We carried out X-ray and neutron powder diffraction investigations and inelastic incoherent neutron scattering studies for $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ mixed crystals over a whole concentration range, in a wide range of temperatures from 10 to 300 K [3–5] in order to establish:

- 1) the temperature dependence of the lattice parameters, the $x-T$ phase diagram,
- 2) the probability of occupation of different ammonium sites by rubidium,

2) вероятность замещения разных аммониевых групп рубидием,

3) ориентационное положение аммония в различных фазах,

4) деформацию ионов NH_4^+ и SO_4^{2-} ,

5) состояние ориентационного стекла как результат замораживания ориентационных степеней свободы ионов аммония при низкой температуре.

Было показано, что смешанные кристаллы $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ имеют трикритический переход, и результат наших исследований подтверждает ранний вывод оптических исследований этой системы [6]. Определенные концентрационные зависимости решеточных параметров $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ при 10 К показывают, что граница фазового перехода из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую на $x-T$ фазовой диаграмме соответствует $x=0,8$ [4,5]. С помощью нейтронной порошковой дифракции смешанных кристаллов $\text{Me}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ с $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}$ и Cs подтверждено, что существует разная вероятность замещения аммониевых групп $\text{NH}_4(\text{I})$ и $\text{NH}_4(\text{II})$ этими атомами.

Исследование $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ с помощью неупругого некогерентного рассеяния нейтронов (ННРН) [7] показало, что вклад квазиупругого некогерентного рассеяния нейтронов (КНРН) наблюдается в спектрах

ННРН как выше температуры парасегнетоэлектрического фазового перехода, так и ниже его, и интенсивность КНРН уменьшается в сегнетоэлектрической фазе. Дальнейшее уменьшение температуры сопровождается уменьшением вклада КНРН в спектры ННРН. Это показывает, что ионы аммония могут совершать переориентационное движение вокруг кристаллических и молекулярных осей выше температуры парасегнетоэлектрического фазового перехода и только переориентационное движение вокруг молекулярных осей ниже этого перехода [6].

Вычисленные обобщенные плотности фононных состояний (ОПФС) из спектров ННРН для смешанных кристаллов $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ при 10 К во всей концентрационной области демонстрируют интересную зависимость ширины пиков для аммониевых мод в зависимости от концентрации аммония. В средней концентрационной области пики на ОПФС, которые соответствуют трансляционным и либрационным модам аммония, имеют уширение в параэлектрической и сегнетоэлектрической областях на $x-T$ фазовой диаграмме. Такое уширение пиков ОПФС может быть объяснено за счет образования состояния ориентационного стекла. Известно наблюдение состояния ориентационного стекла в смешанных кристаллах $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$

3) the orientation position of ammonium in different phases,

4) the deformation of NH_4^+ and SO_4^{2-} ions,

5) the orientation glass state as a result of the freezing of orientation degrees of freedom of ammonium ions at low temperature.

It is shown that $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals have a tricritical transition, which parallels the earlier conclusion from optical investigations of this system [6]. The determined concentration dependence of the lattice parameters of $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ at 10 K shows that the boundary of the phase transition from paraelectric to ferroelectric phase on the $x-T$ phase diagram is at $x=0.8$ [4,5]. By neutron powder diffraction of $\text{Me}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals with $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ it is confirmed that there is a different probability of substitution by these atoms for $\text{NH}_4(\text{I})$ and $\text{NH}_4(\text{II})$ ammonium groups.

The inelastic incoherent neutron scattering (IINS) study of $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ [7] reveals that in the IINS spectra the contribution of quasielastic incoherent neutron scattering (QINS) is observed both above and below the tem-

perature of para-ferroelectric phase transition and that the QINS intensity decreases in the ferroelectric phase. A further decrease in the temperature results in disappearance of the QINS contribution. This behaviour of the QINS contribution to IINS spectra shows that ammonium ions accomplish reorientation motion about the crystalline and molecular axes above para-ferroelectric phase transition temperature and only about the molecular axis below this transition temperature [6].

The calculated generalized phonon densities of states (GPDS) from the IINS spectra for $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals at 10 K over the whole concentration region demonstrate interesting dependence of the width of the peaks on the ammonium concentration for ammonium modes. In the mutual concentration region the peaks on GPDS that suit the ammonium translation and librational modes have a broadening in the paraelectric and ferroelectric regions on the $x-T$ phase diagram. Such a broadening of the GPDS peaks can be explained by the formation of an orientation glass state. It is known that the observation of the orientation glass state in $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals by dielectric spectroscopy and infrared light scattering is possible but just for

с помощью диэлектрической спектроскопии и инфракрасного рассеяния света только для единственной концентрации из параэлектрической области, а именно для $x=0,6$. Таким образом, возникает впечатление об отсутствии ясного представления о кристаллической структуре параэлектрической и, может быть, сегнетоэлектрической фаз смешанных кристаллов $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$. Наблюдаемые спектры ННРН и вычисленные спектры ОПФС показывают, что ионы аммония не определяют сегнетоэлектрические свойства, как было предположено в некоторых теоретических моделях.

Вычисленные ОПФС для смешанных кристаллов $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ с малыми концентрациями аммония вне состояния ориентационного стекла дают возможность определить энергию либрационных мод аммония для аммониевой группы, которая не замещается полностью рубидием.

Было проведено исследование соединений LiCsSO_4 [8,9], $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{Cs}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SeO}_4$, $\text{LiRb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, которые могут быть также включены в семейство типа A_2BX_4 , с помощью рентгеновской и нейтронной порошковой дифракции и неупругого некогерентного рассеяния нейтронов для более полного понимания динамики аммония в этих родственных кристаллических структурах. Исследова-

ние динамики аммония в этих соединениях показывает, что ионы аммония могут быть рассмотрены более строго как недеформируемые ионы. Стоит заметить, что определение кристаллических структур соединений A_2BX_4 с помощью рассеяния рентгеновских лучей дает в результате длины связей N-H более короткие, чем определения кристаллических структур с помощью рассеяния нейтронов, которые имеют результаты более близкие к аналогичным длинам связей, полученным для свободных ионов аммония. Анализ полученных внутренних, комбинационных и решеточных либрационных мод исследованных выше описанных аммониевых соединений с помощью ННРН показывает, что динамика аммониевых ионов подтверждает геометрические размеры ионов аммония, которые соответствуют в большей степени свободным ионам аммония. Тогда возникает альтернативный вывод, что выявленные водородные связи N-H ионов аммония из рентгеновских исследований отражают распределение зарядовой плотности.

С другой стороны, мы заинтересованы в фазах Ауривиллиуса. Фазы Ауривиллиуса известны как сегнетоэлектрические материалы, структурно связанные с перовскитами и описываемые общей формулой $\text{A}_2\text{X}_2(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$, в настоящее время известны соединения с $n=1, 2, 3, 4, 5$ и 8 . Кристаллическая

one concentration in the paraelectric region, namely $x=0.6$. Thus, there is an impression that there is no clear understanding of the crystalline structure of the paraelectric and, possibly, of the ferroelectric phase of $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals. The observed IINS spectra and the calculated GPDS spectra show that ammonium ions do not determine the ferroelectric properties, as was suggested in some theoretical models.

The calculated GPDS for $\text{Rb}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$ mixed crystals with small ammonium concentrations outside the orientation glass state make it possible to determine the energy of the ammonium librational mode for an ammonium group which is not fully substituted by Rb.

Also, there are studies of LiCsSO_4 [8,9], $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{Cs}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SO}_4$, $\text{K}_{2-x}(\text{NH}_4)_x\text{SeO}_4$, $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{LiSO}_4$, which can be included in the family of the A_2BX_4 type, carried out by X-ray and neutron powder diffraction and by inelastic incoherent neutron scattering for a fuller understanding of ammonium dynamics in these related crystalline structures. The study of ammonium dynamics in these compounds shows that ammonium ions can be more strictly considered as undeformable ions. It is worth

noting that X-ray-induced crystalline structure determinations of A_2BX_4 compounds with ammonium ions lead to the result that the N-H bond is shorter than it was obtained from the rare neutron crystalline structure determination, yielding the result closer to the length of an analogous bond for free ammonium ions. An analysis of the observed inner, Raman and lattice librational modes of the IINS investigated ammonium compounds mentioned above shows that the ammonium ion dynamics confirms the geometrical size of ammonium ions to be more corresponding to that of free ammonium ions. There is then an alternative conclusion that the X-ray scattering observed N-H bond lengths of ammonium ions reflect the charge density distribution.

On the other hand, we are interested in Aurivillius phases known as ferroelectric materials structurally related to perovskites and described with a common formula, $\text{A}_2\text{X}_2(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$, whose compounds with $n=1, 2, 3, 4, 5$ and 8 have been recently known. The crystalline structure of Aurivillius phases is layered and it is composed of two structural elements: oxide layers of the $(\text{A}_2\text{X}_2)^{2+}$ type interleaved by the perovskite-type blocks

структура фаз Ауривиллиуса слоистая и состоит из двух структурных элементов: оксидные слои типа $(A_2X_2)^{2+}$, которые проложены блоками перовскитного типа $(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$, где X обычно кислород, катионное положение A и A' занимает Bi³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Na⁺, K⁺ и ионами редких земель. Места B обычно занимают Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ или Mo⁶⁺. Ауривиллиус-подобные фазы были синтезированы и исследовалась их ионная проводимость. Дифференциальный тепловой анализ указывает на наличие фазовых переходов в этих материалах.

Мы синтезировали новое соединение семейства фаз Ауривиллиуса за счет прораствания перовскитных слоев $Bi_{0,5+x}Li_{0,5-3x}Nb_2O_7^{2-}$ между $Bi_2O_2^{2+}$. Рентгеновские порошковые дифракционные измерения и обработка с помощью метода Ритвельда позволили установить положения тяжелых атомов. Для того чтобы определить положения атомов лития, были проведены нейтронные порошковые дифракционные исследования для определения структуры этого нового соединения. Эта информация позволит нам установить соотношение состав–структура–электрические свойства.

$(A'_{n-1}B_nX_{3n+1})^{2-}$, where X is usually oxygen, the cation positions A and A' are occupied by Bi³⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Pb²⁺, Na⁺, K⁺ and the ions of rareearths. The B sites are usually occupied with Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ or Mo⁶⁺. The Aurivillius-like phases were synthesised and their ionic conductivity was investigated. Differential thermal analyses point to phase transitions in these materials.

We have synthesised new Aurivillius phases by intergrowing the perovskite layers of $Bi_{0,5+x}Li_{0,5-3x}Nb_2O_7^{2-}$ between $Bi_2O_2^{2+}$. Powder X-ray diffraction measurements together with the Rietveld treatment have allowed us to determine the positions of heavy atoms. In order to determine the positions of lithium atoms, neutron diffraction was carried out to know the structure of this new compound. This allows us to determine the composition–structure–electrical properties relation.

The results of the investigations were presented at the international conferences EPDIC-6, EPDIC-7, ISRF-III, ICNS'97, ECNS'99, IMF-9, XVII ECM, 3rd US/CIS/Baltic Ferroelectrics Seminar, and the 1st International school of

Результаты исследований были представлены на различных международных конференциях (EPDIC-6, EPDIC-7, ISRF-III, ICNS'97, ECNS'99, IMF-9, XVII ECM, 3rd US/CIS/Baltic Ferroelectrics Seminar, 1st International school of IТEP), были частично опубликованы в трудах конференций и в периодических журналах [10,11]. В настоящее время совместные исследования продолжаются.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Schlemper E.O., Hamilton W.C.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4498.
2. *Мартинез-Саррион М.Л. и др.* Рентгеновские и нейтронные порошковые дифракционные исследования системы $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ // Национальная конференция по применению рентгеновского, синхротронного излучения, нейтронов и электронов для исследования материалов. Сб. докл. Дубна, 1997. Т. 1. С. 177.
3. *Smirnov L.S. et al.* Ammonium Dynamics in Ammonium Sulfate // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S98.
4. *Mestres L. et al.* X-Ray and Neutron Powder Diffraction Study of the $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ System // J. Phys. Soc. Phys. 1998. V. 67. P. 1636.
5. Рентгеновские и нейтронные порошковые дифракционные исследования системы $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ // Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 1999. № 2. С. 16–20.

IТEP and were published in the proceedings of the conferences or in periodic journals [10,11]. Presently, joint investigations continue.

REFERENCES

1. *Schlemper E.O., Hamilton W.C.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 4498.
2. *Martinez-Sarrion M.L. et al.* X-Ray and Neutron Powder Diffraction Investigations of the System $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ // National Conference on Application of X-ray, Synchrotron, Neutron, and Electron Radiation for Materials Studies. Selected reports, Dubna 1997. V. 1. P. 177.
3. *Smirnov L.S. et al.* Ammonium Dynamics in Ammonium Sulphate // J. Korean Phys. Soc. 1998. V. 32. P. S98.
4. *Mestres L. et al.* X-Ray and Neutron Powder Diffraction Study of the $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ System // J. Phys. Soc. Phys. 1998. V. 67. P. 1636.
5. X-ray and Neutron Powder Diffraction Investigations of the System $Rb_{2-x}(NH_4)_xSO_4$ // Poverkhnost: X-ray, Synchrotron and Neutron Investigations. 1999. No. 2. P. 16–20.
6. *Ivanov N.R., Anisimov V.N., Schuvalov L.A.* // FTT. 1983. V. 25. P. 525.