

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ

УДК 548:535,536

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$

© 2013 г. В. В. Гребенев, И. П. Макарова, Д. А. Ксенофонтов, В. А. Коморников,
Е. В. Дмитричева

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: vadim_grebenev@mail.ru

Поступила в редакцию 06.02.2013 г.

Для кристаллов $\text{Cs}_5(\text{H}_2\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ впервые определена симметрия (пр. гр. $I\bar{4}3d$) и параметры кристаллической решетки в интервале температур от 172 до 390 К. Исследованы тепловые, оптические свойства и проводимость кристаллов при повышенных температурах. Показано, что в кристалле при $T = 365$ К реализуется фазовый переход (ФП) с понижением симметрии в тетрагональную фазу (с параметрами $a = 4.965(1)$, $c = 5.016(1)$ Å) и при $T \approx 390$ К предположительно наблюдается ФП в кубическую фазу. При понижении температуры обнаружен ФП без изменения симметрии при $T = 240$ К.

DOI: 10.7868/S0023476113060131

ВВЕДЕНИЕ

Протонная подсистема и ее разупорядочение в кристаллах представляют фундаментальный научный интерес. В качестве модельных объектов для изучения протонной подсистемы и происходящих в ней процессов можно рассматривать суперпротонные кристаллы – водородсодержащие соли с общей формулой $\text{Me}_x\text{H}_y(\text{AO}_4)_{(x+y)/2}$ (где $\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}, \text{NH}_4$, $A = \text{S}, \text{Se}, \text{P}, \text{As}$). В отличие от других суперпротонных материалов в кристаллах этой группы водородные связи могут быть частично или полностью делокализованы. При этом протонный беспорядок является свойством самой структуры, а не результатом допирования. Возникновение и изменение такого разупорядоченного состояния проявляется в фазовых переходах (ФП). В ряде кристаллов этого семейства сегнетоэлектрические ФП связаны с формированием состояния динамического разупорядочения водородных связей. Появление такого разупорядочения в протонной подсистеме и обуславливает появление высокой протонной проводимости.

Одной из перспективных подгрупп этого семейства кристаллов как с точки зрения фундаментальных, так и прикладных исследований являются кристаллы солевой системы $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4$. Первые попытки ее исследования были предприняты в конце 90-х гг. и носили бессистемный характер. Эти исследования были направлены на поиск новых протонных проводников с высокой стабильностью суперпротонной фазы, как у соединения CsHSO_4 [1], и высокой проводимостью, как у соединения CsH_2PO_4 [2]. Фундаментальный аспект исследований состоял в установлении связей между протонной проводимостью, фазовыми переходами, структурой кристаллов и

изменениями в протонной подсистеме. Прикладные исследования были связаны с возможностью применения данных кристаллов в качестве протонных мембран топливных элементов [3].

К настоящему моменту в солевой системе установлено наличие следующих соединений: $\text{Cs}_2(\text{HSO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)$ [4], $\beta\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_x(\text{P,S})\text{O}_4)$ и $\alpha\text{-Cs}_3(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)$ [5, 6], $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_3(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ [7]. Систематических исследований этой системы не проводилось, поэтому были построены диаграммы состояний температурных срезов системы $\text{CsHSO}_4\text{--CsH}_2\text{PO}_4\text{--H}_2\text{O}$, в результате впервые было получено новое соединение с формулой $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ ($\text{Cs}523$) [8]. В [9] выращены крупные монокристаллы нового соединения и обнаружен переход в состояние с высокой проводимостью при температуре $T_{sp} \approx 390$ К. Несомненный интерес представляют структурные исследования этих кристаллов, а также получение доказательств того, что к резкому увеличению проводимости приводит реализация именно ФП, а не процессов твердофазного распада.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кристаллы $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ были выращены из стехиометрических водных растворов управляемым снижением растворимости. Полученные кристаллы оптически прозрачны, без трещин и включений, размером $\sim 2 \times 2 \times 2$ см. Габитус кристаллов представлял собой тригонтригетраэдр, что позволило предположить кубическую симметрию выращенных кристаллов. Химический состав монокристаллов определен методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDXS) (электронный сканирующий

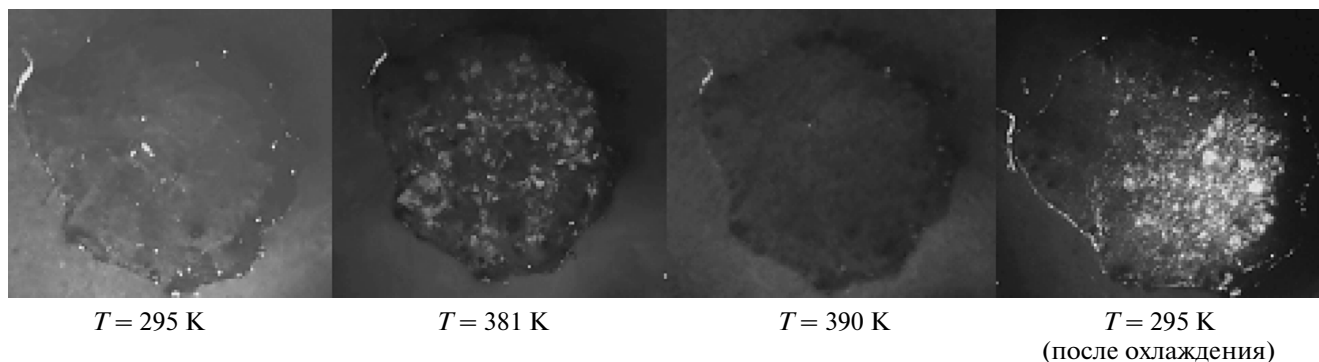


Рис. 1. Микрофотографии монокристалла Cs523 в поляризованном свете (скрещенные николи) при различных температурах.

микроскоп Quanta 200 3D (FEI, USA) с рентгеновским Si–Li-детектором EDAX (EDAX Inc., USA) в условиях высокого вакуума при ускоряющем напряжении электронов 15 кВ. Элементный состав рассчитывался с учетом поправок на атомный номер, поглощение и флуоресценцию. Также состав кристаллов был подтвержден химическим анализом на группы SO_4^{2-} и PO_4^{3-} по методике, приведенной в [8]. Тем не менее экспериментальная точность как химического анализа, так и метода EDXS не позволила надежно установить химическую формулу соединения, на основании полученных данных в первом приближении химическая формула установлена как $\text{Cs}_5(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$. Более точно химическая формула будет установлена на основе структурных данных.

Тепловые свойства кристаллов исследовались в диапазоне температур от 300 до 415 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для определения температуры разложения использовался метод термогравиметрии (прибор синхронного термического анализа Netzsch STA 449 F1). Эксперименты проводились на образцах монокристаллов ($3 \times 3 \times 1 \text{ мм}$) в потоке сухого аргона при скорости нагревания 1 К/мин.

Проводимость монокристаллических образцов исследовалась методом импедансной спектроскопии в потоке сухого аргона в диапазоне температур 295–405 К и частот $10^{-1} - 3 \times 10^7 \text{ Гц}$. Частотные зависимости импеданса измерялись при ступенчатом нагреве в условиях стабилизации температуры, средняя скорость нагревания составила 0.1 К/мин. Образцы были вырезаны перпендикулярно оси третьего порядка в виде плоскопараллельных пластинок ($10 \times 10 \times 1 \text{ мм}$). В качестве электродов использовалась серебряная паста типа Degussa.

Для визуального исследования поведения монокристаллов при повышенных температурах проводили также наблюдения в поляризованном свете. Для предотвращения дегидратации поверх-

ности и улучшения качества наблюдений образцы нагревали в минеральном масле. Для исключения эффектов, связанных с возможными химическими реакциями между маслом и поверхностью образца, дополнительно были проведены исследования в атмосфере окружающей среды, и получено полное воспроизведение результатов.

Рентгенодифракционные эксперименты проводились на монокристаллических образцах произвольной формы размером ~200 мкм в Европейском центре синхротронного излучения (ESRF, Гренобль) на станции SNBL (дифрактометр Huber, длина волны $\lambda = 0.696 \text{ \AA}$, детектор PILATUS3 2M).

Наблюдения в поляризованном свете. Фотографии образца в поляризованном свете в скрещенных николях при различных температурах приведены на рис. 1. При комнатной температуре образцы Cs523 являются оптически изотропными, что подтверждает кубическую симметрию кристаллов. При нагревании кристаллы остаются изотропными до температуры $T \approx 381 \text{ K}$, при которой наблюдается рост погасающих областей в объеме кристалла. Границы новой “доменной” структуры размытые и не совпадают с кристаллографическими осями кристалла. Кинетика образования новой “доменной” структуры медленная, и при быстром нагревании кристалл остается изотропным до температуры разложения (~445 К), минуя стадию образования “доменной” структуры. Такая “доменная” структура существует в очень узком интервале температур, приблизительно от 381 до 390 К, и при $T = 390 \text{ K}$ кристалл снова становится оптически изотропным. Плавления и следов жидкого расплава в монокристаллическом образце при этих температурах не наблюдается. При охлаждении образцов (медленном) новая “доменная” структура возникает при $T \approx 380 \text{ K}$. Температура возникновения новых доменов в значительной степени зависит от скорости охлаждения, и при быстром охлаждении (10 К/мин) домены могут возникать в области

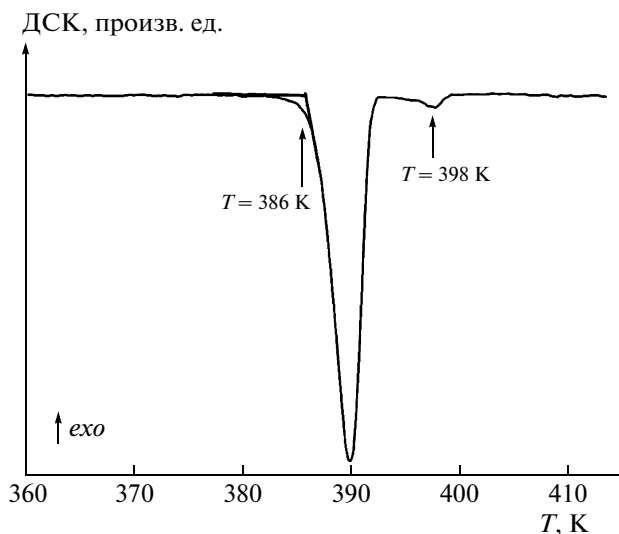


Рис. 2. Температурная зависимость сигнала ДСК.

310–340 К. Образование погасающих областей указывает на понижение симметрии кристалла.

Тепловые свойства. Температурная зависимость сигнала ДСК при нагревании только что выращенного монокристаллического образца приведена на рис. 2. Наблюдаются две эндотермические тепловые аномалии при температурах $T_I = 386$ и $T_{II} = 398$ К. Аномалии имеют следующие параметры: $\Delta H_1 = 61.6$ кДж/моль, $\Delta S_1 = 19R$, где R – универсальная газовая постоянная, и $\Delta H_2 = 1.7$ кДж/моль, $\Delta S_2 = 0.5R$. Параметры ано-

малии при T_I более характерны для процессов плавления, чем для ФП. Для сравнения, тепловые параметры фазового перехода в CsHSO_4 : $\Delta H = 6.1$ кДж/моль, $\Delta S = 1.78R$ [10], в CsH_2PO_4 : $\Delta H = 11.3$ кДж/моль, $\Delta S = 2.7R$ [11]. При охлаждении аномалии сигнала ДСК отсутствовали, что соответствовало переохлаждению высокотемпературной фазы до комнатных температур. Следует отметить, что потери веса образцов не наблюдалось до достигнутых в эксперименте температур 415 К.

Проводимость. Из годографов импеданса, измеренных в условиях стабилизации температуры, методом эквивалентных электрических схем (ЭЭС) рассчитана статическая объемная проводимость σ_{dc} (расчетная погрешность значений σ_{dc} не превышает 2%). Значения проводимости σ_{dc} рассчитывались из данных импеданса, относящихся к значениям, соответствующим объемному отклику. При расчете использовалась ЭЭС, приведенная на вставке рис. 3. Эта схема использовалась при расчетах в диапазоне 310–385 К. При более высоких температурах к этой схеме добавлялась индуктивность измерительных проводов, когда погрешность, вносимая индуктивностью, становилась сравнимой с измеряемыми значениями. Для всех использованных ЭЭС среднеквадратичное отклонение χ^2 при аппроксимации экспериментальных данных составляло $\chi^2 \approx 10^{-5}$. Температурная зависимость рассчитанной статической объемной проводимости σ_{dc} для первого нагрева только что выращенного монокристаллического образца приведена на рис. 3. Видно, что при 365 и 385 К наблюдаются резкие изме-

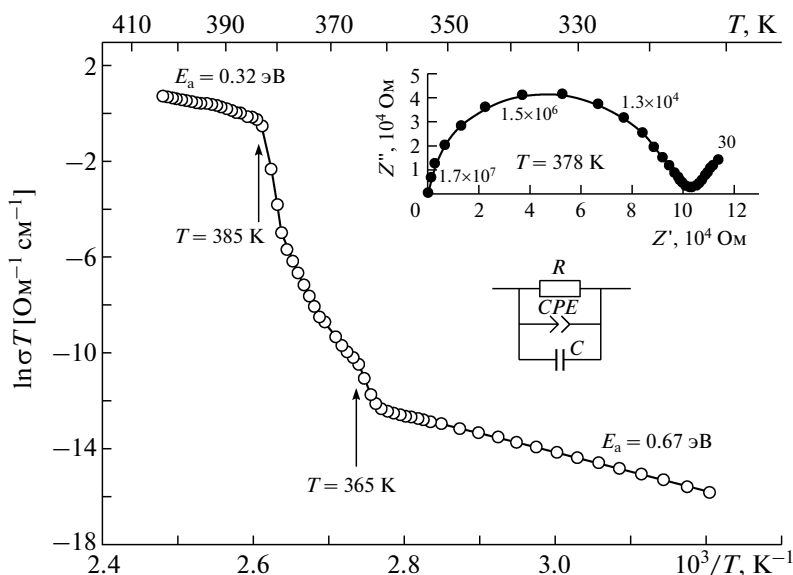


Рис. 3. Температурная зависимость рассчитанной статической объемной проводимости σ_{dc} . Вставка: эквивалентная электрическая схема, использовавшаяся для расчета значений σ_{dc} (R – сопротивление, CPE – элемент постоянной фазы, C – геометрическая емкость измерительной ячейки), годограф импеданса при $T = 378$ К (точки – экспериментальные данные с указанием некоторых частот измерения, линия – расчет по ЭЭС).

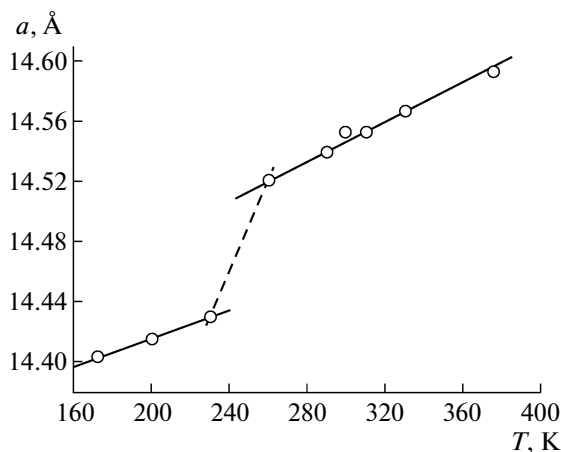


Рис. 4. Температурная зависимость параметра решетки a монокристалла Cs523.

нения проводимости. При $T < 365$ и $T > 385$ К температурная зависимость σ_{ac} подчиняется закону Аррениуса и характеризуется значениями энергии активации проводимости E_a , равными 0.67 и 0.32 эВ соответственно. Энергия активации проводимости высокотемпературного состояния совпадает с энергией активации протонной проводимости в высокотемпературной кубической фазе CsH₂PO₄ [12].

Рентгеновские исследования. Дифракционные исследования монокристаллических образцов Cs₅(HSO₄)₂(H₂PO₄)₃ позволили определить пр. гр. $I\bar{4}3d$ с параметрами элементарной ячейки $a = 14.5568(1)$ Å при $T = 300$ К. Кристаллическая структура соединения будет опубликована позднее. Также была исследована температурная зависимость параметров решетки кристалла в диапазоне 172–390 К (рис. 4). В результате выполненных экспериментов установлено, что температурная зависимость параметра a линейна в интервалах 172–230 и 260–375 К. Температура $T = 375$ К соответствует интенсивной рекристаллизации образца и разрушению монокристаллического состояния. Тем не менее пересчет полученных данных в порошковую дифрактограмму (рис. 5) позволил определить, что на дифракционной картине образца, разбившегося на мелкие кристаллиты, появляются два наиболее интенсивных пика высокотемпературной фазы. Пики низкотемпературной кубической фазы при $T = 381$ К полностью исчезают. Параметры решетки новой высокотемпературной фазы соответствуют тетрагональной сингонии: $a = 4.965(1)$, $c = 5.016(1)$ Å. Полученная тетрагональная ячейка является слабо искаженной кубической. К сожалению, в данном эксперименте не была достигнута температура $T > 390$ К, отвечающая высокотемпературной, оптически изотропной фазе и скачку проводимости. Однако на основе оптических наблюдений мож-

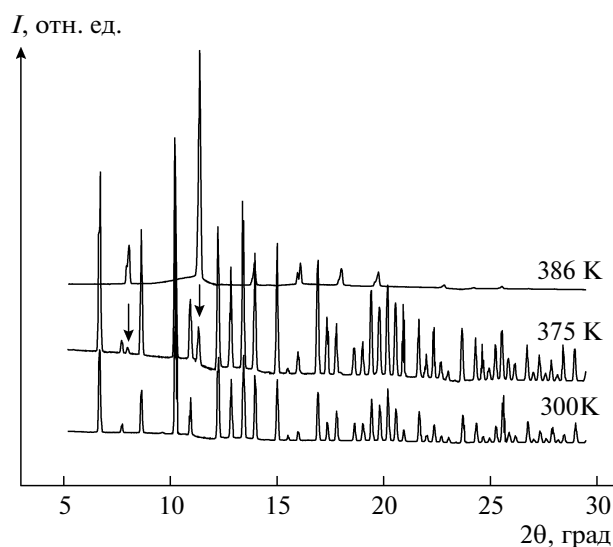


Рис. 5. Порошковые рентгенограммы образца Cs523, пересчитанные из дифракционных данных при различных температурах. Стрелками отмечены пики высокотемпературной тетрагональной фазы.

но предположить наличие второго ФП при $T \sim 390$ К в новую высокотемпературную кубическую фазу с параметром решетки $a \sim 5$ Å. Отметим, что интенсивность наибольшего пика тетрагональной фазы на дифрактограмме в 5–10 раз больше интенсивности остальных пиков и только применение источника синхротронного излучения позволило получить дифрактограмму хорошего качества и надежно рассчитать параметры решетки высокотемпературной фазы кристалла.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании полученных результатов исследований кристаллов в поляризованном свете, тепловых эффектов, проводящих свойств и рентгеновских данных можно заключить, что в кристаллах Cs₅(HSO₄)₂(H₂PO₄)₃ существует несколько ФП. Фазовый переход без изменения симметрии при $T = 240$ К имеет неизвестную природу и требует отдельных исследований.

Скачок проводимости при $T = 365$ К (рис. 3) отвечает ФП в тетрагональную фазу. Кинетика этого перехода аномально медленная, подобно ФП в кристалле K₃H(SO₄)₂ [13]. Такая кинетика проявляется в рентгенодифракционных экспериментах: высокотемпературная тетрагональная фаза появляется при $T = 375$ К, а низкотемпературная кубическая фаза еще частично сохраняется. Высокотемпературная тетрагональная фаза существует в узком температурном интервале от 365 К (по рентгенодифракционным данным от 375 К) до 390 К и характеризуется параметрами решетки $a = 4.965(1)$, $c = 5.016(1)$ Å.

Медленная кинетика перехода в тетрагональную фазу проявляется и при исследовании тепловых свойств: на кривых ДСК наблюдается только один пик при $T = 386$ К, очень большое значение ΔH , предположительно, связано с тем, что фиксируются два последовательных ФП: в тетрагональную и затем в высокотемпературную кубическую фазу. Для их разделения нужно использовать более медленные скорости нагрева, сравнимые со скоростями, использованными при измерениях проводимости, но при скоростях нагрева ~ 0.1 К/мин чувствительность датчика ДСК не позволяет фиксировать тепловые эффекты. В условиях термодинамического “равновесия” при наблюдении в поляризованном свете с длительными выдержками при постоянной температуре два перехода хорошо прослеживаются. Однако даже при больших временных выдержках (~ 6) ч возникновение доменной структуры наблюдается лишь при $T = 386$ К, что на 20 К выше температуры первого скачка проводимости.

На основании оптических и рентгеновских исследований можно предположить существование ФП из высокотемпературной тетрагональной фазы в кубическую с параметрами решетки $a \sim 5$ Å при $T \sim 390$ К. Учитывая совпадение энергий активации проводимости в кристаллах Cs523 и CsH₂PO₄ [12] и близкие параметры решетки кубической фазы CsH₂PO₄, $a = 4.9549(4)$ Å [14], можно предположить протонную проводимость высокотемпературной кубической фазы кристалла Cs523 и структуру этой фазы, подобную CsH₂PO₄.

Природа тепловой аномалии при $T = 398$ К не установлена, при наблюдении кристаллов в поляризованном свете кристалл не изменяется. Таким образом, аномальное поведение кристалла при этой температуре требует отдельного исследования.

Авторы выражают благодарность В.П. Дмитриеву и Д.Ю. Чернышову (SNBL, ESRF, Гренобль) за помощь в получении экспериментальных данных с использованием синхротронного излучения, а также ESRF за предоставленное время на станции BM1A.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента Российской Федерации (грант государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-1591.2012.3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. Вып. 11. С. 381.
2. Baranov A.I., Khiznichenko V.P., Sandler V.A., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 183.
3. Norby T. // *Nature*. 2001. V. 410. P. 877.
4. Calum R.I., Chisholm Haile S.M. // *Solid State Ionics*. 2000. V. 136–137. P. 229.
5. Haile S.M., Calkins P.M., Boysen D.A. // *Solid State Ionics*. 1997. V. 97. P. 145.
6. Haile S.M., Calkins P.M., Boysen D.A. // *J. Solid State Chem*. 1998. V. 139. P. 373.
7. Haile S.M., Calkins P.M. // *J. Solid State Chem*. 1998. V. 140. P. 251.
8. Коморников В.А., Зимица Г.В., Смирнова А.Г. и др. // *Журн. неорган. химии*. 2012. Т. 57. Вып. 4. С. 540.
9. Коморников В.А., Сандлер В.А., Якушкин Е.Д. // *ФТТ*. 2012. Т. 54. Вып. 11. С. 2143.
10. Uda T., Boysen D.A., Haile S.M. // *Solid State Ionics*. 2005. V. 176. P. 127.
11. Boysen D.A., Haile S.M. // *Chem. Mater*. 2003. V. 15. P. 727.
12. Баранов А.И. // *Кристаллография*. 2003. Т. 48. № 6. С. 1081.
13. Baranov A.I., Grebenev V.V., Bismaer U., Ludwig J. // *Ferroelectrics*. 2008. V. 369. P.108.
14. Yamada K., Sagara T., Yamane Y. et al. // *Solid State Ionics*. 2004. V. 175. P. 557.