

## Структурные механизмы протонной проводимости в кристаллах $Me_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$

© А.А. Симонов, И.П. Макарова, В.В. Гребенев

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук, Москва, Россия

E-mail: secr@ns.crys.ras.ru

Исследования образцов  $K_3H(SO_4)_2$ , относящихся к семейству  $Me_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$  ( $Me = K, Cs, Rb, NH_4; X = S, Se, As$ ), выявили температурные аномалии диэлектрических, оптических свойств и теплоемкости при фазовых переходах. Проведенные рентгеноструктурные исследования подтвердили наличие структурного фазового перехода из моноклинной в тригональную фазу  $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$ , а также обусловленность появления высокой протонной проводимости в высокотемпературных фазах кристаллов этого семейства формированием качественно новой системы водородных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Роснауки (госконтракт № 02.513.11.3355).

PACS: 66.30.H-, 65.40.Ba, 61.50.Ks

В настоящее время известен целый ряд семейств кристаллов, характерными особенностями которых являются низкотемпературные сегнето- или антисегнето-электрические фазовые переходы, обусловленные упорядочением протонов в двухминимумном потенциале водородной связи, и высокотемпературные суперионные фазовые переходы, связанные с разупорядочением положений водородных связей. В первую очередь это кристаллы с общими формулами  $MeHnAO_4$ ,  $Me_3H(AO_4)_2$ ,  $Me_4H_2(AO_4)_3$ ,  $Me_5H_3(AO_4)_4 \cdot xH_2O$ ,  $Me_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$  ( $Me = K, Rb, NH_4, Cs; A = S, Se$ ),  $CsH_2BO_4$  ( $B = P, As$ ) и твердые растворы на их основе [1]. Наличие протонов в структуре этих соединений определяет их основные физико-химические свойства, а формирование фаз с высокой проводимостью  $\sim 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$  делает такие соединения перспективными для применения, например, в качестве мембран топливных элементов. Ряд кристаллов этого семейства впервые был получен и изучен в ИК РАН.

Низкотемпературные фазы кристаллов  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ ,  $Rb_3H(SeO_4)_2$ ,  $K_3H(SeO_4)_2$ ,  $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ ,  $Rb_3H(SO_4)_2$ ,  $Cs_3H(SeO_4)_2$ , обладающие сегнетоэластическими свойствами, характеризуются системой упорядоченных водородных связей, попарно соединяющих тетраэдры  $XO_4$  [2–6]. Уточненная нами по рентгенодифракционным

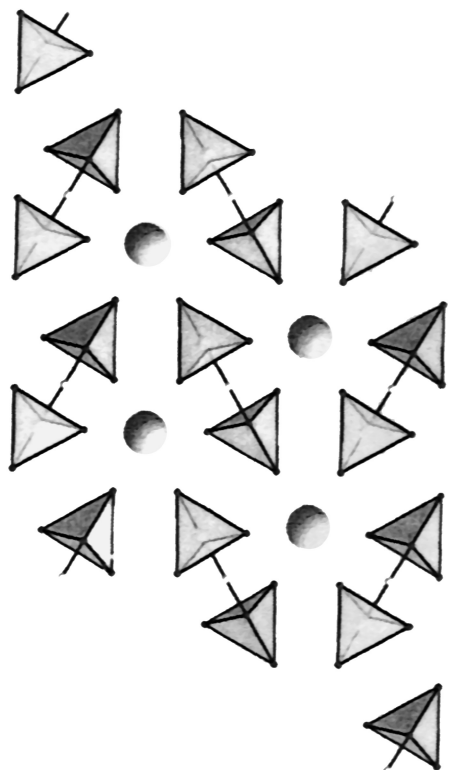
данным атомная структура  $K_3H(SO_4)_2$  при 293 К [7] соответствует данным [8] и совпадает со структурой указанных выше соединений. Учитывая изоструктурность кристаллов  $Me_3H(XO_4)_2$ , можно было предположить наличие в  $K_3H(SO_4)_2$  структурного фазового перехода из моноклинной в тригональную суперионную фазу  $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$  [9]. Однако структура высокотемпературной фазы кристаллов  $K_3H(SeO_4)_2$  до настоящего времени была неизвестна.

В результате проведенных нами рентгеноструктурных исследований с использованием рентгеновского дифрактометра Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, оснащенного температурной приставкой, был обнаружен структурный фазовый переход в высокотемпературную фазу с тригональной симметрией (см. таблицу). Определенные трудности при проведении рентгенодифракционных исследований были связаны с аномально медленной кинетикой фазового перехода и узким температурным интервалом стабилизации фазы. Полученные параметры высокотемпературной тригональной фазы приведены в [8].

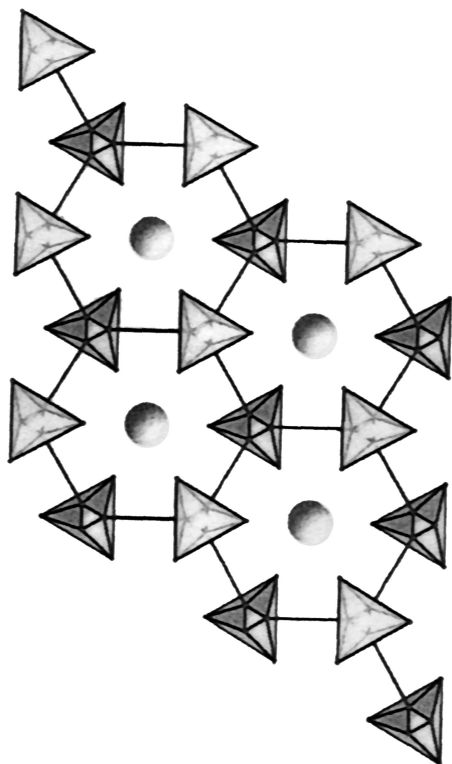
На рис. 1 и 2 показаны проекции моделей атомной структуры  $K_3H(SO_4)_2$  соответственно в низкотемпературной моноклинной и высокотемпературной тригональной фазах.

Параметры элементарной ячейки кристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  в интервале температур от 293 до 458 К и количество отражений от образца

T, K	Количество измеренных отражений	Количество индексируемых отражений	Доля отражений, используемых для определения ячейки, %	Пространственная группа	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$ , °	$\beta$ , °	$\gamma$ , °	$V, \text{Å}^3$
293	450	396	86	$C2/c$	14.690(5)	5.682(22)	9.802(3)	90	103.09(3)	90	796.9(4)
438	395	339	85	$C2/c$	14.802(7)	5.702(2)	9.861(4)	90	102.99(5)	90	811.0(1)
448	363	319	88	$C2/c$	14.776(5)	5.701(2)	9.828(7)	90	103.09(5)	90	806.4(4)
453	358	314	88	$C2/c$	14.782(5)	5.702(2)	9.825(7)	90	103.08(5)	90	806.7(5)
458	204	154	75	$R\bar{3}m$	5.710(4)	5.710(4)	21.555(13)	90	90	120	608(5)

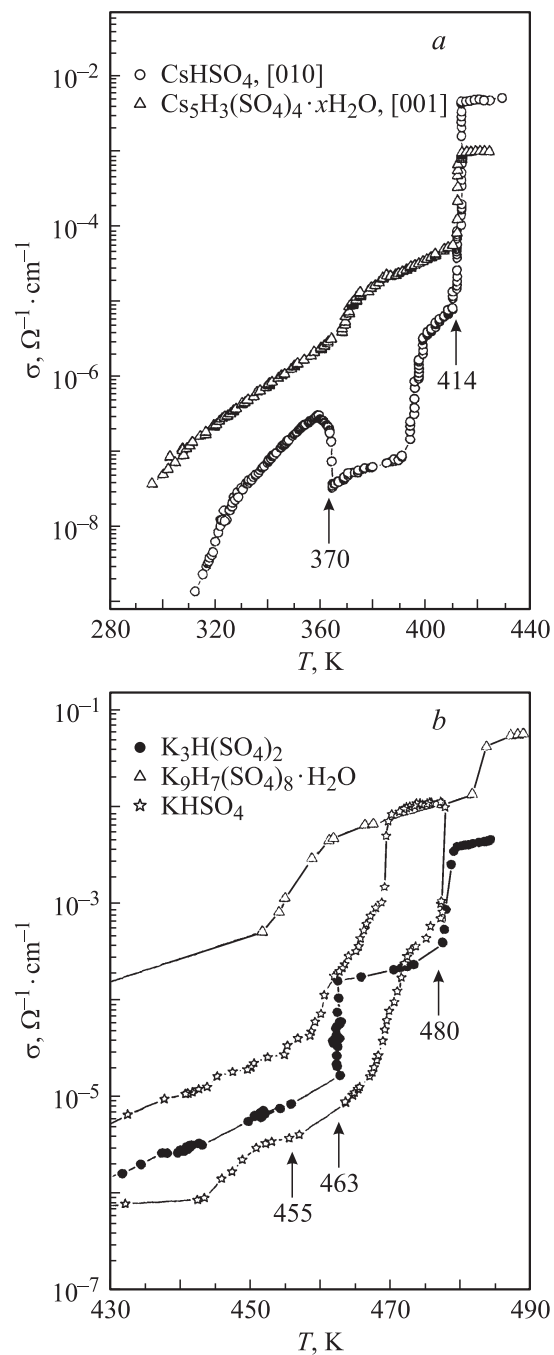


**Рис. 1.** Проекция модели атомной структуры моноклинной фазы соединения  $K_3H(SO_4)_2$ . Выделены тетраэдры  $SO_4$ . Водородные связи показаны линиями.

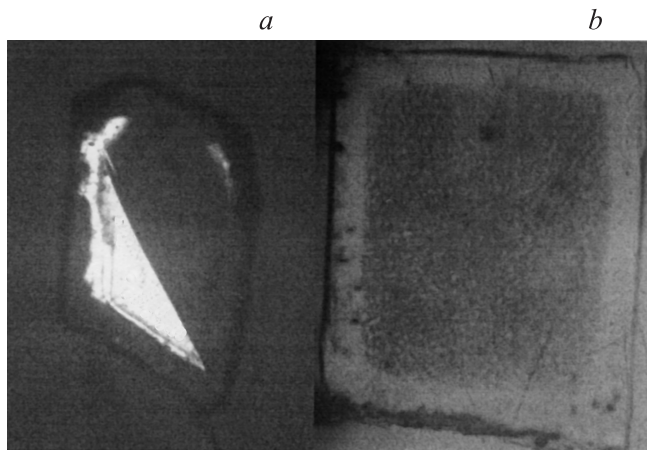


**Рис. 2.** Проекция модели атомной структуры тригональной фазы соединения  $K_3H(SO_4)_2$ .

В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы водорода полностью занимают кристаллографические позиции в структуре и образуют упорядоченную сетку водородных связей. Одномерные, двумерные или трехмерные сетки водородных связей объединяют структурные единицы соответственно в цепочки, слои или трехмерные структуры. „Суперпротонные“ кристаллы представляют особый класс, в котором в отличие от других водородсодержащих соединений изменения во-



**Рис. 3.** Температурные зависимости проводимости, измеренные на частоте 1 МГц. *a* — для монокристаллов  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  и  $CsHSO_4$ ; *b* — для монокристаллов  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ ,  $K_3H(SO_4)_2$  и  $KHSO_4$ .



**Рис. 4.** Микрофотографии монокристаллов  $K_3H(SO_4)_2$  ( $T = 463$  К) (a) и  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  ( $T = 370$  К) (b) в поляризованном свете.

дородных связей при фазовых переходах приводят к радикальному изменению физических и физико-химических свойств. В частности, протонная проводимость в суперпротонных фазах почти не отличается от проводимости расплавов этих солей и находится в пределах  $10^{-3} - 10^{-1} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$ , а коэффициент диффузии протонов  $D_p \approx 10^{-7} cm^2/s$ .

Аномально высокая суперпротонная проводимость в таких водородсодержащих кристаллах объясняется формированием качественно новой системы водородных связей. Это, например, было показано в работе [9] при исследовании фазовых переходов в кристаллах  $Rb_3H(SeO_4)_2$ . Установлено, что при фазовых переходах происходит формирование динамически разупорядоченной сетки водородных связей, в которой разупорядочены как положения центров водородных связей, так и их ориентация. Образовавшаяся сетка водородных связей позволяет протонам двигаться по вакантным кристаллографически эквивалентным позициям, что и приводит к аномально высоким коэффициентам диффузии водорода и к суперпротонной проводимости.

Последние исследования кристаллов семейства  $Me_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$  показывают существование аномалий физических свойств, имеющих четко выраженный кинетический характер. Очевидно, что подобные аномалии связаны с диффузионными процессами, а именно с диффузией протонов. При некоторых особенных температурах в кристаллах  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$ ,  $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$  и  $K_3H(SO_4)_2$  наблюдаются аномалии физических свойств (рис. 3). Кинетические исследования данных аномалий выявили экспоненциальный характер временных зависимостей. В частности, в кристалле  $K_3H(SO_4)_2$  наблюдаемый фазовый переход в тригональную фазу  $C2/c \leftrightarrow R\bar{3}m$  при  $T = 463$  К имеет аномальную медленную кинетику и ограничен диффузией протонов (рис. 3, b и рис. 4, a) [10]. В кристалле  $Cs_5H_3(SO_4)_4 \cdot xH_2O$  наблюдается аномалия

физических свойств при  $T = 370$  К [11] (температура аномалии не является постоянной величиной и зависит от условий выращивания, качества монокристалла и т.д.); полученные данные по рентгенофазовому анализу при этих температурах не позволяют отнести данную аномалию к фазовому переходу. Исследование кинетических параметров диэлектрических свойств и теплоемкости при данной температуре показало, что изменения подчиняются экспоненциальному закону и связаны с диффузионными процессами. Предполагается, что изменения физических свойств отвечают десорбции кристаллизационной воды, что подтверждается экспериментами по дифференциальной термogrавиметрии.

Авторы выражают благодарность А.И. Баранову за ценные советы в процессе исследования структуры кристаллов.

## Список литературы

- [1] А.И. Баранов. Кристаллография **48**, 1081 (2003).
- [2] S. Suzuki, Y. Makita. Acta Cryst. B **34**, 732 (1978).
- [3] И.П. Макарова, И.А. Верин, Н.М. Щагина. Кристаллография **31**, 1, 178 (1986).
- [4] S. Fostier, M. Fraser, D. Heyding. Acta Cryst. C **41**, 1139 (1985).
- [5] M. Ichikawa, S. Sato, M. Komukae, T. Osaka. Acta Cryst. C **48**, 1569 (1992).
- [6] M. Ichikawa, T. Gustafsson, I. Olovsson. Acta Cryst. B **48**, 633 (1992).
- [7] И.П. Макарова, Т.С. Черная, И.А. Верин, А.А. Симонов, В.В. Гребенев, А.И. Баранов, В.В. Долбина. XVIII Всерос. конф. по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XVIII). СПб. (2008). ФТТ **51**, 7, 1353 (2009).
- [8] Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kaffuku, H. Kasatani, H. Terauchi. J. Phys. Soc. Jpn. **59**, 2804 (1990).
- [9] А.И. Баранов, И.П. Макарова, Л.А. Мурадян, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалов, В.И. Симонов. Кристаллография **32**, 682 (1987).
- [10] А.И. Баранов, В.В. Гребенев, U. Bismaer, J. Ludwig. Ferroelectrics **369**, 108 (2008).
- [11] Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов, В.В. Гребенев. ФТТ **49**, 7, 1290 (2007).