

УДК 537.226;548;539.2

**ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ
И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ СЕМЕЙСТВА
MeXSO₄ (Me = NH₄, Rb, Cs; X = H, D)**

Р. А. Диланян, В. Ш. Шехтман

Работа посвящена исследованию температурных зависимостей линейных коэффициентов теплового расширения кристаллов CsHSO₄ и RbHSO₄. На основе полученных данных проведен анализ влияния замещения катиона на тепловые и структурные свойства кристаллов. Анализируются структурные особенности кристаллов семейства MeXAO₄ (Me = NH₄, Rb, Cs; X = H, D; A = S, Se) и связь этих особенностей со структурными превращениями.

В связи с обнаружением в соединениях семейства MeXAO₄ (Me = NH₄, Rb, Cs; X = H, D, A = S, Se) [1-3] структурного фазового перехода в состояние с высокой протонной проводимостью представляет интерес рентгенодифракционное исследование серии кристаллов этого семейства с целью выявить роль замещения катиона в образовании высокопроводящей фазы. Эффективной методикой для решения задачи может являться определение свойств тензора теплового расширения кристаллов. Экспериментальные детали такого подхода были продемонстрированы в предыдущей работе [4], в которой показано, как особое поведение коэффициента теплового расширения коррелирует со структурными особенностями и с геометрией перехода в суперионную фазу в кристалле CcDSO₄(CDS). В настоящей работе аналогичная экспериментальная процедура использована для рассмотрения процессов в кристаллах RbHSO₄ (RHS) и CsHSO₄ (CHS). Такой выбор был сделан в связи с тем, что кристаллы RHS, как и структурно-изоморфные им кристаллы NH₄HSO₄ (AHS), испытывают фазовый переход в высокопроводящую фазу лишь при давлениях порядка 30 кбар в отличие от остальных соединений данного класса [5]. Таким образом, мы рассчитывали провести сравнительный анализ влияния замещения катиона на структурные и тепловые свойства указанных соединений.

**1. Определение коэффициентов
теплового расширения кристаллов CsHSO₄ и RbHSO₄**

Как и в предыдущей работе [4], исследовалась анизотропия теплового расширения кристаллов. Поскольку оба соединения в исходном состоянии обладают моноклинной симметрией [6, 7], для полного определения тензора теплового расширения измерялись линейные коэффициенты теплового расширения (КТР) вдоль четырех направлений в кристалле. В случае кристалла RHS исследования проводились в интервале 20–200 °С, а в случае CHS — в интервале 20–60 °С. Малый температурный интервал для CHS объясняется тем, что при фазовом переходе (III) → (II) [1] резко ухудшается качество кристалла, что сказывается на точности измерения линейных КТР. На основе полученных данных были рассчитаны главные коэффициенты тензора теплового расширения (рис. 1). Из этого

рисунку видно, что для кристалла CHS характерна сильная анизотропия расширения в плоскости (ac) (α_{33} и α_{11}), причем вдоль физической оси X_1 (α_{11}) КТР отрицательный. Для RHS при комнатной температуре тепловое расширение в плоскости (ac) близко к изотропному. Повышение температуры по-разному влияет на термические свойства двух соединений. В случае CHS КТР не меняется с температурой вплоть до фазового перехода (III) \rightarrow (II). Температурную зависимость КТР для RHS можно условно разделить на два участка. До температур $T \sim 130^\circ\text{C}$ происходит увеличение α_{33} и α_{22} и уменьшение α_{11} . В области 130°C с одной стороны, наблюдается анизотропное расширение в плоскости (ac) или (X_1, X_3), а с другой — практически изотропное расширение в плоскости (X_1, X_2) (значения α_{11} и α_{22}). Дальнейшее повышение температуры приводит к росту всех трех главных коэффициентов

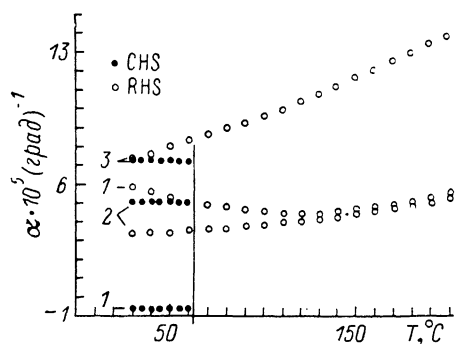


Рис. 1. Температурная зависимость главных коэффициентов тензора теплового расширения соединений CsHSO_4 , RbHSO_4 : α_{11} (1), α_{22} (2), α_{33} (3).

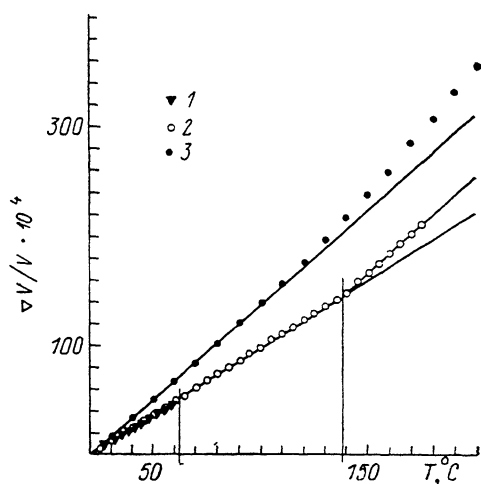


Рис. 2. Температурная зависимость относительного изменения объема элементарной ячейки кристаллов CsHSO_4 (1), CsDSO_4 (2), RbHSO_4 (3).

тензора, а также к небольшому усилению анизотропии расширения.

Данные по температурной зависимости главных коэффициентов тензора теплового расширения позволяют определить величины линейных КТР вдоль любого направления в кристалле в интервале температур $20 < T < 60^\circ\text{C}$ для CHS и $20 < T < 200^\circ\text{C}$ для RHS. В частности, можно определить температурные зависимости объемов элементарных ячеек двух соединений. На рис. 2 показаны зависимости относительного изменения объема $\Delta V/V(T)$ кристаллов RHS, CHS, CDS.¹ Обращают на себя внимание следующие факты. Совпадают зависимости $\Delta V/V(T)$ для CHS и CDS. Следовательно, у обоих соединений одинаковые объемные КТР по крайней мере в интервале $20\text{--}60^\circ\text{C}$. Однако тот факт, что структуры CHS в фазе (II) и CDS идентичны [8], позволяет говорить о близости объемных КТР двух соединений и при температурах выше 60°C . Если считать, что для CHS α_V от температуры практически не меняется вплоть до суперинного перехода, то при фазовом переходе (II) \rightarrow (I) происходит скачок объема элементарной ячейки на величину $\Delta V \approx 3 \text{ \AA}^3$, а также объемного КТР, $\Delta \alpha_V \approx 5 \cdot 10^{-5} (\text{град})^{-1}$. В суперинной фазе α_V практически не меняется с температурой. Как видно из рис. 2, температурная зависимость объема элементарной ячейки соединения RHS отличается от линейной. При температурах выше 120°C происходит увеличение как ангармонизма колебания ионов, так и концентрация дефектов в кристалле. В связи с этим представляет интерес исследование температурных зависимостей теплоемкости соединений RHS, CHS в суперинной фазе и вблизи точки плавления. Это позволит получить информацию о влиянии

¹ Данные по CDS взяты из работы [4].

динамического разупорядочения на температурное поведение тензора теплового расширения. Следует отметить также тот факт, что объемное расширение кристалла RHS сильнее, чем у CHS и CDS. Согласно расчетам, $T = 50^\circ\text{C}$, $\alpha_V^{\text{RHS}} = 18 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_V^{\text{CHS}} = 13 \cdot 10^{-5}$ (град) $^{-1}$; $T = 150^\circ\text{C}$ $\alpha_V^{\text{RHS}} = 23 \cdot 10^{-5}$, $\alpha_V^{\text{CHS}} = 17 \cdot 10^{-5}$ (град) $^{-1}$. Одним из способов уменьшения объемного расширения кристалла является наложение гидростатического давления. Можно предположить, что при достижении α_V^{RHS} значений, близких к α_V^{CHS} или α_V^{CDS} , и возникает суперионный фазовый переход.

2. Анизотропия КТР и структурные особенности кристаллов семейства MeXAO_4

Представленные результаты в сочетании с данными работы [4] позволяют нам сделать некоторые заключения о структурных и термических особенностях кристаллов семейства MeXAO_4 . Полученные выше результаты по RHS в полной мере относятся и к AHS, так как согласно работе [9], их структуры изоморфны и отличаются лишь ионным радиусом катионов

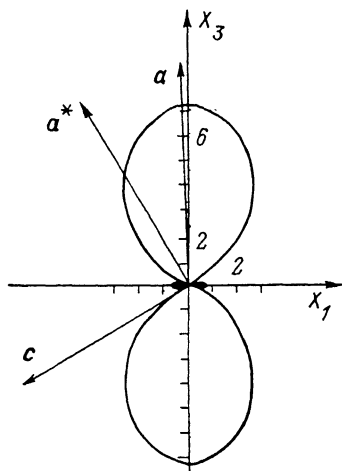


Рис. 3. Указательная поверхность тензора теплового расширения кристалла CsHSO_4 .

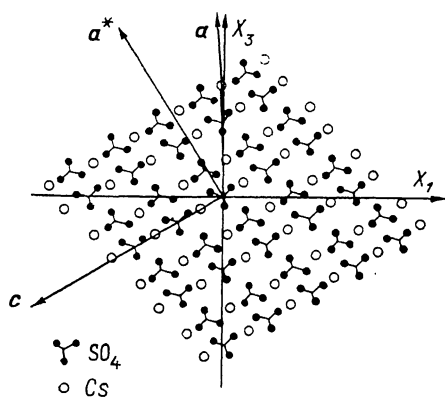


Рис. 4. Проекция структуры кристалла CsHSO_4 на плоскость (ac).

$(\text{NH}_4)^+$ и Rb^+ . Об анизотропии теплового расширения соединений данного класса можно получить более полную информацию, построив указательные поверхности тензора теплового расширения. На рис. 3 и 5 показаны сечения поверхностей плоскостью (ac) для соединений CHS, RHS соответственно. Данное сечение выбрано потому, что, как следует из рис. 1, именно в этой плоскости происходят наиболее существенные изменения в поведении коэффициентов тензора. Как известно [10], направления физических осей, вдоль которых определяются главные коэффициенты тензора теплового расширения, соответствуют направлениям деформации типа растяжения или сжатия, тогда как в любом другом направлении присутствуют также и сдвиговые деформации, поэтому переход от кристаллографических осей к физическим позволяет более наглядно проследить за поведением решетки кристалла при повышении температуры. В частности, из рис. 3 следует, что вдоль нормали к плоскости (ab) кристалла CHS происходит небольшое сжатие решетки (физическая ось X_1), а параллельно оси a — ее наибольшее растяжение (физическая ось X_3). Рассмотрим, как особенности термических свойств кристалла связаны со структурой. Для этого на рис. 4 представлена проекция структуры CHS на плоскость (ac). Видно, что ионы Cs^+ и $(\text{SO}_4)^{2-}$ располагаются в следующих друг за другом плоскостях, причем, как следует из работы [6] и видно из рисунка, расстояние между ионами Cs (или SO_4) меньше, чем

между плоскостями с $\text{Cs}(\text{SO}_4)$. Из-за такого неравномерного расположения ионов будут отличаться энергии связи в направлениях, перпендикулярном и параллельном указанным плоскостям. Этим можно качественно объяснить сильную анизотропию КТР в кристалле CHS (рис. 3). Необходимо отметить, что направления кристаллографических осей выбраны согласно работе [11], в которой после уточнения позиций водорода был предложен новый выбор элементарной ячейки.

На рис. 5 показаны сечения указательной поверхности тензора теплового расширения кристалла RHS плоскостью (ac) при различных температурах. Представленные поверхности наглядно демонстрируют появление в RHS сильной анизотропии расширения в плоскости (ac). В этом случае вдоль трех физических осей решетка растягивается, но скорости растяжения существенно различны, причем вдоль X_1 до температур $T \sim$

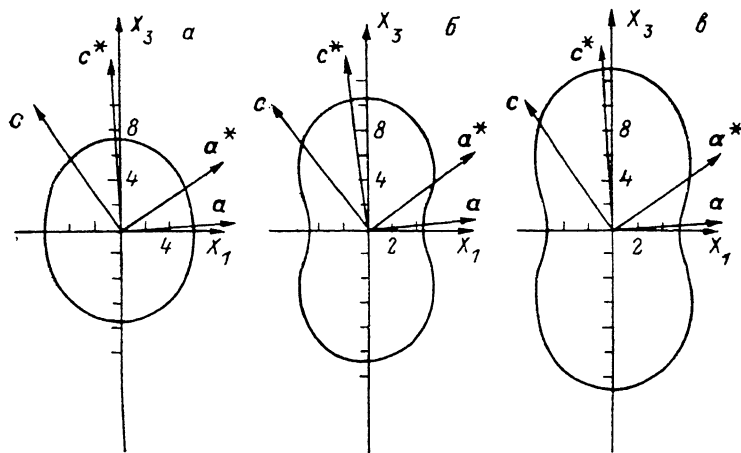


Рис. 5. Указательная поверхность тензора теплового расширения кристалла RbHSO_4 . $T=30$ (а), 130 (б), 190 °C (в).

$\sim 120-130$ °C скорость уменьшается. На рис. 6, где изображена структура RHS, уже не видно неравномерного послойного расположения ионов. Каждый ион находится в окружении четырех приблизительно равноудаленных ионов другого сорта. Можно и в этом случае выделить плоскости с однородным заполнением. Однако расстояния между ионами внутри плоскости теперь сравнимы с расстояниями между плоскостями. Следствием такого расположения катионов и анионов и является близость величин КТР вдоль X_1 и X_3 . Существующее все-таки различие в величине и поведении КТР связано, по-видимому, с наличием в структуре двух типов групп $(\text{SO}_4)^{2-}$, которые отличаются друг от друга степенью деформации тетраэдров SO_4 . С повышением температуры увеличивается разница в ангармонизме колебаний типов тетраэдров, что приводит к усилению анизотропии КТР в плоскости (ac).

Характер и величина деформации решетки при повышении температуры определяются в конечном счете межионным взаимодействием в кристалле. В связи с этим следует обратить внимание на то, что нормали к плоскостям спайности двух соединений (a^* для CHS и c для RHS) одинаковым образом ориентированы относительно направления максимального расширения решетки. Это говорит о некоторой близости физических свойств кристаллов CHS и RHS в исходном состоянии.

Проведенный анализ структурных особенностей показывает, что из трех соединений гидросульфатов AHS, RHS, CHS для первых двух характерны «изотропное» расположение ионов в плоскости (ac) и стабильность исходной фазы вплоть до температуры плавления, а для третьего — резко выраженное послойное расположение ионов в плоскости (ac) и последовательность фазовых переходов (III) \rightarrow (II) \rightarrow (I), где I есть супер-

ионная фаза. Из этого можно сделать заключение о влиянии пространственного расположения ионов на существование фазы с высокой протонной проводимостью, что подтверждается при анализе структур селенатов данного семейства [12, 13]. Для всех соединений имеет место фазовый переход в суперионное состояние. Структуры кристаллов можно охарактеризовать следующим образом. Во-первых, водородная связь расположена в плоскости, перпендикулярной оси второго порядка, и образует непрерывные связанные цепочки тетраэдров SeO_4 . Во-вторых, цепочки групп SeO_4 и катионов располагаются в пространстве в шахматном порядке, т. е. каждая цепочка $\text{—SeO}_4\text{—SeO}_4\text{—}$ окружена четырьмя цепочками катионов, и наоборот. Такое расположение характерно и для кристаллов CDS, о которых выше говорилось.

В предложенной схеме взаимосвязи особенностей структуры и наличием фазового перехода кристаллы CHS занимают особое положение.

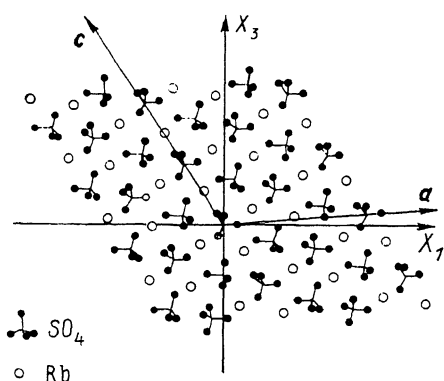


Рис. 6. Проекция структуры кристалла RbHSO_4 на плоскость (ac) .

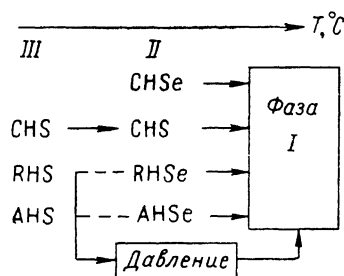


Рис. 7. Последовательность фазовых переходов соединений MeXAO_4 .

Только для этого соединения в исследуемом температурном интервале существует последовательность фазовых переходов. Резко выраженное неравномерное расположение ионов придает, по-видимому, фазе (III) в некотором смысле неустойчивость, и при температурах $\sim 60^\circ\text{C}$ кристалл переходит в более устойчивое состояние. Фазу (II) можно назвать подготовительной, так как происходит переориентация цепочек водородных связей от оси второго порядка (характерно для AHS, RHS) в плоскость, перпендикулярную винтовой оси второго порядка (характерно для CHSe, AHS, RHSe).

Наряду с рассмотренными выше структурными особенностями кристаллов CHS, RHS необходимо также указать на некоторые кристаллографические особенности, по которым можно сравнить оба соединения. Угол моноклинности у CHS и RHS $\sim 121^\circ$ в отличие, например, от CDS, где угол $\sim 111^\circ$. Далее близки значения параметра b . Это связано с расположением протонов вдоль данной оси также в противоположность CDS, где b приблизительно в 1.4 раза больше и протоны расположены вдоль c [14]. Следует добавить тот факт, что плоскости спайности у обоих соединений одинаково ориентированы относительно направления максимального КТР. Следовательно, исследуемые кристаллы можно рассматривать в единой группе, несмотря на их структурный неизоморфизм; это наводит на мысль, что имеется возможность путем ориентированной деформации свести структуру RHS или AHS к структуре CHS. Этим можно будет вызвать при некоторой температуре фазовый переход в суперионное состояние. Не исключено, что переход будет происходить через последовательность структурных превращений. Проведение такого эксперимента представляет определенный интерес.

В заключение по совокупности сказанного можно предложить единую схему последовательности фазовых переходов в кристаллах семейства

MeXAO₄ (рис. 7). Пунктиром показан описанный выше гипотетический фазовый переход в кристаллах RHS, ANS. Предложенная схема наглядно демонстрирует связь структурных и термических свойств кристаллов семейства с наличием фазового перехода в суперионное состояние.

Авторы благодарны Л. А. Шувалову и А. И. Баранову за предоставленные образцы и плодотворное обсуждение полученных результатов.

Список литературы

- [1] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. № 11. С. 381—384.
- [2] Баранов А. И., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. // Кристаллография. 1984. Т. 29. № 6. С. 1203—1205.
- [3] Москвич Ю. Н., Суховский А. А., Розанов О. В. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 38—44.
- [4] Диланян Р. А., Шехтман В. Ш. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 12. С. 3577—3580.
- [5] Баранов А. И., Понятовский Е. Г., Сяницин В. В., Федосюк Р. М., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1985. Т. 30. № 6. С. 1121—1123.
- [6] Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. // Acta Cryst. 1981. V. B37. N 10. P. 1908—1909.
- [7] Ashmore J. P., Petch H. E. // Can. J. Phys. 1975. V. 53. N 24. P. 2694—2702.
- [8] Диланян Р. А., Шехтман В. Ш., Баранов А. И., Шувалов Л. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 2. С. 587—589.
- [9] Nelmes R. J. // Acta Cryst. 1971. V. B27. N 2. P. 278—281.
- [10] Най Дж. Физические свойства кристаллов. М., 1960. 385 с.
- [11] Александров К. С., Круглик А. И., Мисюль С. В., Симонов М. А. // Кристаллография. 1980. Т. 25. № 6. С. 1142—1147.
- [12] Балагуров А. М. и др. // Кр. сообщ. ОИЯИ № 13-85. Дубна, 1985.
- [13] Czapla Z., Lis T., Sebczyk L. // Phys. St. Sol. 1979. V. 51. N 2. P. 609—612.
- [14] Меринов Б. В., Баранов А. И., Максимов Б. А., Шувалов Л. А. // Кристаллография. 1986. Т. 31. № 3. С. 450—454.

Институт физики
твёрдого тела АН СССР
Черноголовка
Московская область

Поступило в Редакцию
24 августа 1988 г.
В окончательной редакции
18 января 1989 г.