

Структурные изменения с температурой в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$

© И.П. Макарова, Т.С. Черная, И.А. Верин, А.А. Симонов, В.В. Гребенев, В.В. Долбинина

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

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

Рентгенодифракционным методом с использованием дифрактометров Xcalibur S и Bruker исследованы монокристаллы $K_3H(SO_4)_2$. Уточнена структура низкотемпературной фазы с моноклинной симметрией пр. гр. $C2/c$, $z = 4$, $a = 14.698(1) \text{ \AA}$, $b = 5.683(1) \text{ \AA}$, $c = 9.783(1) \text{ \AA}$, $\beta = 103.01(1)^\circ$ ($T = 293 \text{ K}$, дифрактометр Bruker), обнаружен структурный фазовый переход и определена структура высокотемпературной фазы с тригональной симметрией пр. гр. $R\bar{3}m$, $z = 3$, $a = 5.73(1) \text{ \AA}$, $c = 21.51(1) \text{ \AA}$ ($T = 458 \text{ K}$, дифрактометр Xcalibur).

Работа выполнена при поддержке Роснауки (госконтракт № 2.513.11.3355).

PACS: 61.50.Ks, 61.66.Fn

Кристаллы $K_3H(SO_4)_2$ относятся к семейству $M_mH_n(XO_4)_{(m+n)/2}$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $X = S, Se$), для которого характерно наличие высокотемпературных сегнетоэластических фазовых переходов, представляющему интерес как с точки зрения фундаментальных исследований структурных механизмов суперпротонной проводимости, так и для создания перспективных материалов для топливных элементов. На образцах $K_3H(SO_4)_2$ выполнены исследования диэлектрических, оптических свойств [1]. Проведенные измерения в интервале температур 290–500 К выявили аномалии проводимости при $T \approx 463$ и $T \approx 480 \text{ K}$, в результате которых происходит увеличение проводимости более чем на три порядка [1]. Задачей нашего исследования было определение структурных изменений в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$, происходящих при повышении температуры.

Для выращивания кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ использовалась кристаллизация медленным снижением температуры насыщенного нестехиометрического ($K:H:SO_4 = 4:6:5$) раствора. Кристаллизации проводятся на затравочных кристаллах и позволяют управлять такими параметрами кристаллизации, как скорость роста монокристалла, наличие примесей, и получать чистые и крупные монокристаллы. В процессе выращивания кристаллов $K_3H(SO_4)_2$ наблюдается существенная анизотропия скоростей роста: скорость роста граней (100) \gg скорости роста (001).

Исследования ряда образцов $K_3H(SO_4)_2$ в интервале температур 293–473 К были проведены на дифрактометре Xcalibur S фирмы Oxford Diffraction с двумерным CCD-детектором, оснащенный температурной приставкой Cryojet фирмы Oxford Instruments. Также был собран набор интегральных интенсивностей от образца $K_3H(SO_4)_2$ на дифрактометре Bruker с точечным детектором, который был использован для уточнения модели атомной структуры при температуре 293 К (табл. 1).

Проведенные исследования монокристаллических образцов при повышении температуры выявили нали-

чие структурного фазового перехода при температуре $T \approx 458 \text{ K}$. Наблюдаемое различие температуры фазового перехода в суперпротонную фазу в сравнении с работой [1] объясняется аномально медленной кинетикой перестройки структуры.

В табл. 1 приведены основные кристаллографические данные и условия рентгеновских дифракционных экспериментов. Для получения данных об атомной структуре низкотемпературной и высокотемпературной фаз был использован один и тот же монокристаллический образец сферической формы. Интенсивности дифракционных отражений были пересчитаны в модули структурных амплитуд с учетом кинематического, поляризационного факторов и поглощения рентгеновского излучения в образце. Все вычисления выполнялись с помощью кристаллографического комплекса программ JANA 2000. Уточнения структурных параметров кристалла проводились методом наименьших квадратов в полноматричном варианте. При введении поправок на вторичную экстинкцию использовался формализм Беккера–Коппенса.

В качестве исходных для уточнения модели структуры $K_3H(SO_4)_2$ при 293 К были взяты координаты базисных атомов из работы [2]. Локализация атомов водорода по разностным синтезам Фурье при 293 К позволила снизить R -фактор недоверности структурной модели с 1.87 до 1.6%. В табл. 2 и 3 приведены заключительные координаты и изотропные эффективные параметры тепловых колебаний базисных атомов. Полученные экспериментальные данные при 293 К подтвердили моноклинную группу симметрии $C2/c$ кристаллов, а также изоструктурность $K_3H(SO_4)_2$ соединению $Rb_3H(SeO_4)_2$ [3].

Модель исследуемой структуры при 293 К представлена на рис. 1. В независимой области элементарной ячейки содержатся два неэквивалентных атома калия, один из которых расположен в частной, а другой в общей позициях, и один тетраэдр SO_4 . В тетраэдре SO_4 имеются три почти разные связи S–O (1.463(1), 1.458(1), 1.466(1) Å) и одна удлиненная (1.538(1) Å),

Таблица 1. Основные кристаллографические данные и условия рентгеновских дифракционных экспериментов для образца $K_3H(SO_4)_2$ диаметром 0.28 mm (поглощение $\mu = 2.26 \text{ mm}^{-1}$)

	Дифрактометр *	
	Bruker	Xcalibur S
Область измерений	$-20 < h < 20, -7 < k < 7, -13 < l < 13$	$-9 < h < 6, -7 < k < 9, -28 < l < 30$
Тип сканирования	$\omega/2\theta$	ω
T, K	293	458
Число измеренных отражений	5202	19700
Число независимых отражений ($I > 3\sigma_i$)	2556	296
Число формульных единиц (Z)	4	3
Пространственная группа	$C2/c$	$R\bar{3}m$
$a, \text{Å}$	14.698(1)	5.73(1)
$b, \text{Å}$	5.683(1)	5.73(1)
$c, \text{Å}$	9.783(1)	21.51(1)
$\beta(\gamma)$	103.00(1)	120.00(1)
$V, \text{Å}^3$	796.18	611.62
$R_{av}(F), \%$	1.16	2.29
$R_w/R, \%$	1.67/1.97	4.3/4.5
$\Delta\rho_{\max}/\Delta\rho_{\min}, e/\text{Å}^3$	0.18/-0.19	0.14/-0.14
GOF, %	1.38	1.15

* $MoK\alpha$ -излучение, $\lambda = 0.7106 \text{ Å}$.**Таблица 2.** Координаты ($x/a, y/b, z/c$), заселенность позиции, позиция, эффективные изотропные параметры тепловых колебаний (B) базисных атомов структуры при 293 K

Атом	Заселенность позиции	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B, \text{Å}^2$
K1	1	4e	0	0.7560(1)	0.25	0.021(1)
K2	1	8f	0.3059(1)	0.7318(1)	0.3481(1)	0.024(1)
S	1	8f	0.3839(1)	0.7733(1)	0.0380(1)	0.014(1)
O1	1	8f	0.3466(1)	0.9775(1)	0.0983(1)	0.022(1)
O2	1	8f	0.3699(1)	0.5545(1)	0.1083(1)	0.024(1)
O3	1	8f	0.3476(1)	0.7605(1)	-0.1142(1)	0.022(1)
O4	1	8f	0.4899(1)	0.8122(1)	0.0612(1)	0.025(1)
H	1	4a	0.5	0	0	0.14(1)

Таблица 3. Координаты ($x/a, y/b, z/c$), заселенность позиции, позиция, эффективные изотропные параметры тепловых колебаний (B) базисных атомов структуры при 458 K

Атом	Заселенность позиции	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B, \text{Å}^2$
K1	1	3a	0	0	0	0.049(1)
K2	1	6c	0	0	0.2440(1)	0.057(1)
S	1	6c	0	0	0.4099(1)	0.038(1)
O1	1	18h	0.1411(1)	0.8589(1)	0.5633(1)	0.058(1)
O2	0.33	18h	0.0342(1)	-0.0342(1)	0.3406(1)	0.062(1)
H	0.33	9e	0	0.5	0	0.04(1)

что обусловлено наличием попарно соединяющих тетраэдров SO_4 водородных связей $O4 \dots H \dots O4'$ с длиной $2.497(1) \text{ \AA}$.

Полученные структурные данные при 458 К показали, что высокотемпературная фаза $K_3H(SO_4)_2$ имеет тригональную симметрию $R\bar{3}m$. На рис. 2 представлены

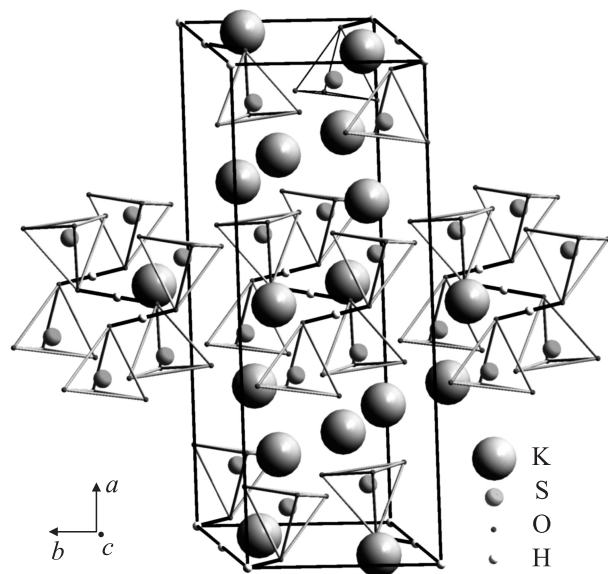


Рис. 1. Атомная структура моноклинной фазы соединения $K_3H(SO_4)_2$. Выделены тетраэдры SO_4 .

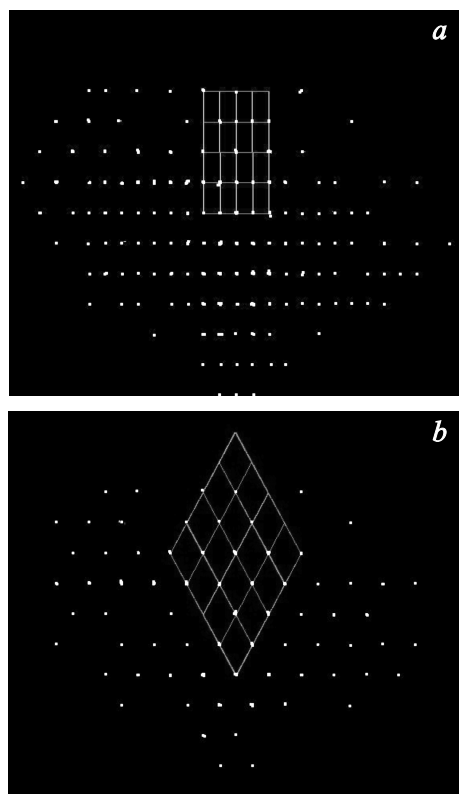


Рис. 2. Проекция части обратного пространства кристалла $K_3H(SO_4)_2$ вдоль оси c^* при температурах 293 (a) и 458 К (b).

фотографии части обратного пространства кристалла, полученные в ходе проведения эксперимента на дифрактометре Xcalibur S, из которых видно изменение симметрии решетки от моноклинной (293 К) к тригональной (458 К). Полученная модель структуры высокотемпературной фазы $K_3H(SO_4)_2$ (рис. 3) является изоструктурной модели высокотемпературной фазы соединения $Rb_3H(SeO_4)_2$ [4].

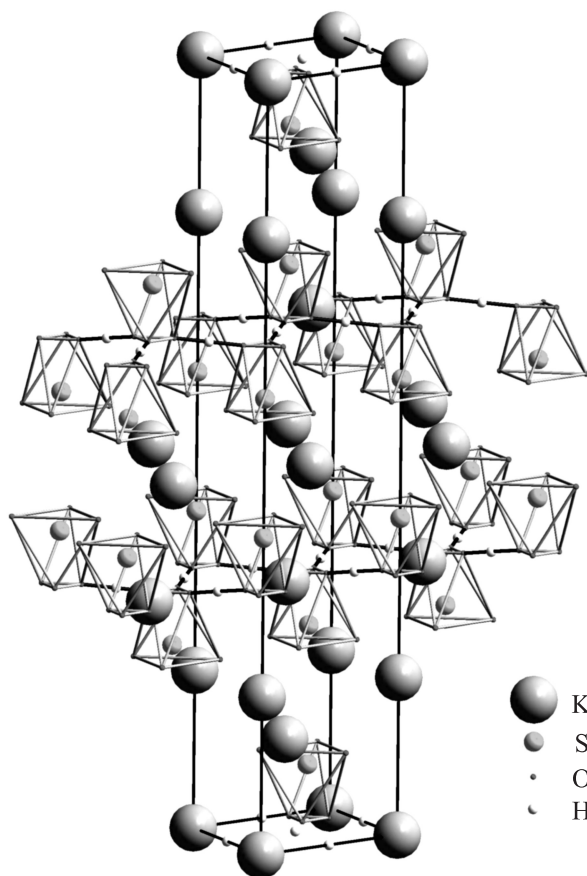


Рис. 3. Атомная структура тригональной фазы соединения $K_3H(SO_4)_2$.

Структурный фазовый переход в суперпротонную фазу обусловлен формированием качественно другой системы водородных связей. При 293 К тетраэдры SO_4 соединены попарно водородными связями, и атом $O4$, участвующий в водородной связи, наиболее удален от атома S. При фазовом переходе именно этот атом O занимает разупорядоченную позицию, временно смещаясь из равновесных положений в позиции, между которыми устанавливаются связи $O \dots H \dots O'$ длиной $2.515(16) \text{ \AA}$, в результате чего формируется система динамически разупорядоченных водородных связей.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные исследования показали наличие в кристаллах $K_3H(SO_4)_2$ структурного фазового перехода из моноклинной в тригональную суперпротонную фазу $C2/c \rightarrow R\bar{3}m$, а также под-

твердили обнаруженный ранее структурный механизм проводимости: появление высокой протонной проводимости в высокотемпературных фазах кристаллов этого семейства обусловлено формированием динамически разупорядоченной сетки водородных связей, в которой как положения протонов на водородных связях, так и ориентация связей динамически разупорядочены.

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

Список литературы

- [1] A.I. Baranov, V.V. Grebenev, U. Bismaer, J. Ludwig. *Ferroelectrics* **369**, 108 (2008).
- [2] Y. Noda, S. Uchiyama, K. Kaffuku, H. Kasatani, H. Terauchi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2804 (1990).
- [3] И.П. Макарова, И.А. Верин, Н.М. Шагина. *Кристаллография* **31**, 178 (1986).
- [4] А.И. Баранов, И.П. Макарова, Л.А. Мурадян, А.В. Трегубченко, Л.А. Шувалова, В.И. Симонов. *Кристаллография* **32**, 682 (1987).