

Квазиобратимый суперпротонный фазовый переход в кристалле $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$

© Е.Д. Якушкин, А.И. Баранов

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 7 февраля 2000 г.)

По измерениям теплоемкости и объемной проводимости исследованы гистерезисные явления при суперпротонном фазовом переходе в кристалле $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. Установлено, что при циклировании температуры фазовый переход обратим только для моногидратного состояния кристалла. Наблюдающаяся экспоненциальная температурная зависимость теплоемкости в переохлажденной разупорядоченной фазе имеет термоактивационную природу и обусловлена дефектами, ответственными за высокую проводимость кристалла.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 99-02-17443).

Высокая протонная проводимость ряда кристаллов кислых щелочных солей с общей формулой $A_mH_n(BO_4)_p$ ($A = K, Rb, NH_4, Cs$; $B = S, Se, P, As$) обусловлена специфическим структурным разупорядочением при фазовом переходе, при котором число подвижных протонов становится меньше числа их структурно-эквивалентных позиций, а энергетические барьеры между этими позициями относительно невысоки (менее 0.5 eV) [1]. Нами впервые получен новый суперпротонный проводник такого типа — кристалл $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ — кислый калий сульфат моногидрат (КСМ). Однако уже предварительные исследования показали, что в отличие от указанного семейства безводных солей возникающая в результате структурного фазового перехода высокопроводящая фаза кристалла КСМ легко переохлаждается до низких температур, а суперпротонный фазовый переход оказывается обратимым лишь при определенных условиях. Как удалось понять, ключевую роль при этом играют молекулы воды в структуре кристалла, а также процессы дегидратации–гидратации.

При комнатной температуре кристалл КСМ имеет псевдогексагональную решетку с моноклинным искажением (пр. гр. $P2_1/c$ — рентгеновские исследования проводились Диланяном в ИФТТ РАН). Фазовый переход в суперпротонное состояние с изменением проводимости на 3–4 порядка (до значений $10^{-3} \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) наблюдается при температуре $T_{sp} = 398 \text{ K}$ [2]. В соответствии с предполагаемой гексагональной симметрией высокотемпературной фазы в точке фазового перехода, по-видимому, происходит динамическое разупорядочение сетки кислотных водородных связей и слоев молекул кристаллизационной воды. В измерениях проводимости наблюдались своеобразные гистерезисы, зависящие от времени и цикла. Результаты ТГА и спектры ИК-поглощения указывают на потерю кристаллизационной воды в суперпротонной фазе [2]. Было установлено, что в вакууме частичная дегидратация кристалла происходит даже при температурах ниже температуры фазового перехода. Примечательно, что монокристаллическое состояние при этом сохраняется.

В настоящей работе исследуются высокотемпературная теплоемкость и объемная проводимость кристалла КСМ в режиме циклирования температуры с целью выяснения природы температурных гистерезисов и метастабильных состояний, возникающих в процессе дегидратации.

1. Методика эксперимента

Исследованные монокристаллы КСМ выращивались из водного раствора методом испарения и представляли собой бесцветные пластины. Теплоемкость измерялась методом модуляционной калориметрии при частоте модуляции теплового потока 1 Hz. Фактически измерялось относительное изменение теплоемкости. Образцы представляли собой пластинки размерами $2 \times 2 \text{ mm}$ и толщиной около $150 \mu\text{m}$. Для увеличения поглощения модулированного тепла образцы зачернялись сажей. Выбранная частота модуляции при данных размерах образцов обеспечивала выполнение условий квазиadiaбатичности измерений во всем температурном интервале. Это важное обстоятельство контролировалось предварительными измерениями частотной зависимости амплитуды тепловых волн (подробнее об этом см., например, в описании используемой методики [3]). Все измерения проведены в режиме стабилизации средней температуры образцов.

Объемная проводимость измерялась с помощью моста переменного тока на частоте 1 MHz. Скорость циклирования температуры варьировалась в разных экспериментах. В качестве электродов использовалось термически напыленное серебро и серебряная паста "Degussa".

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Температурная зависимость теплоемкости свежевыращенного кристалла КСМ для первого цикла нагревание–охлаждение приведена на рис. 1. Скачок теплоемко-

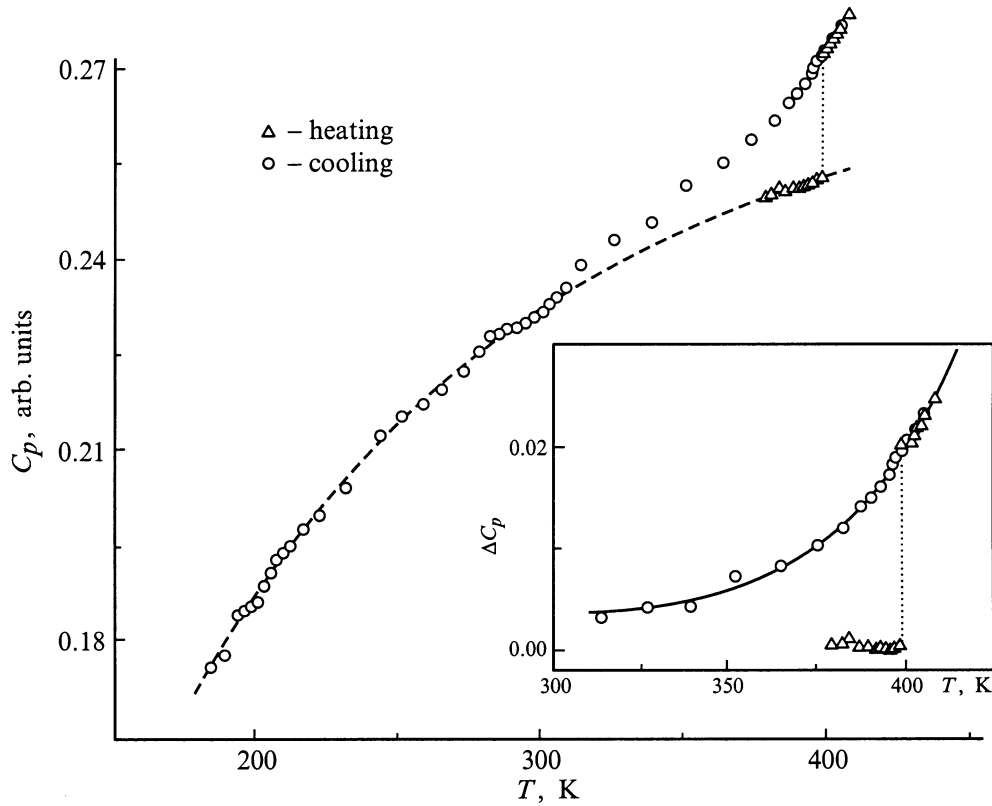


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристалла КСМ в первом цикле нагревание–охлаждение (штриховая линия — см. текст). На вставке показано экспоненциальное изменение избыточной теплоемкости (сплошная линия).

сти соответствует фазовому переходу первого рода в суперпротонное состояние ($T_{sp} = 398$ К). В самой точке такого фазового перехода упомянутые выше условия квазиadiaбатичности измерений, естественно, могут и не выполняться. Однако это может сказаться лишь на наблюдаемой величине скачка теплоемкости, но не на характере зависимостей $C_p(T)$ выше и ниже точки фазового перехода, что в данном случае и представляет наибольший интерес. Скачок теплоемкости наблюдается только в режиме нагревания, тогда как при охлаждении теплоемкость монотонно падает. Из рис. 1 ясно видно совпадение температурных зависимостей теплоемкости в режимах нагревание–охлаждение выше температуры фазового перехода и значительное их различие ниже этой температуры.

На рис. 2 приведена температурная зависимость проводимости кристалла КСМ в двух циклах нагревание–охлаждение. Видно, что проводимость следует зависимости $\sigma(T) \sim (1/T) \exp[-H/kT]$. Для энthalпии активации проводимости в разупорядоченной фазе из приведенных результатов получаем: $H \approx 0.47$ eV, т.е. обычное для протонных проводников значение. Видно также, что, как и для теплоемкости, наблюдается значительное несовпадение кривых ниже T_{sp} для обоих температурных циклов.

Существенно, что различия зависимостей $C_p(T)$ и $\sigma(T)$ в режимах нагревание–охлаждение не есть характерный для фазовых переходов первого рода гистерезис, т.е. фазовый переход в упорядоченную фазу за время измерений (несколько часов) при охлаждении кристалла не наблюдается. Отсутствие аномалий теплоемкости и проводимости при охлаждении до низких температур и высокая, на несколько порядков большая, чем при нагревании, проводимость указывают на стабилизацию высокопроводящей разупорядоченной фазы. Более того, характер зависимостей $C_p(T)$ и $\sigma(T)$ ниже T_{sp} соответствует этим же зависимостям в высокотемпературной разупорядоченной фазе.

Обращает на себя внимание значительная нелинейность температурной зависимости теплоемкости при охлаждении в первом температурном цикле. Наиболее адекватным для высокотемпературной части теплоемкости оказалось выражение с экспоненциальным членом

$$C_p = A + B \cdot T + C(1/T^2) \exp[-H/kT]. \quad (1)$$

Здесь последний член есть следствие известных соотношений для термоактивационного изменения концентрации дефектов — $N \sim \exp[-H/kT]$, для изменения энthalпии, вызванного дефектами, — $\Delta H \sim N$ и для соответствующей избыточной теплоемкости — $\Delta C_p \sim d/dT(\Delta H)$. Первый член в (1) отвечает фонному вкладу. Этот

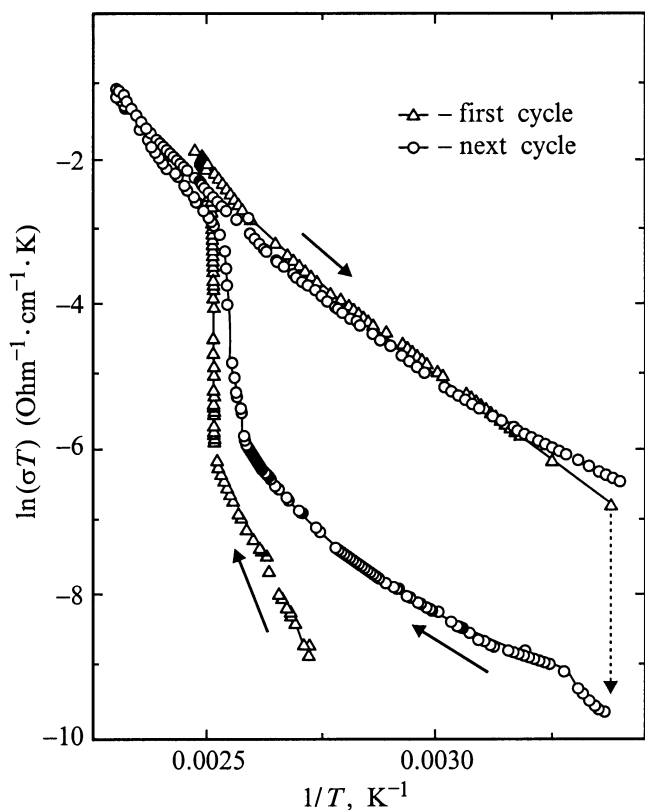


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости кристалла КСМ в первых двух циклах нагревание–охлаждение. Штриховая стрелка указывает на изменение проводимости в течение четырех суток при комнатной температуре после первого температурного цикла.

вклад оценивался по низкотемпературным экспериментальным точкам экстраполяцией суммы модельных эйнштейновской и дебаевской функций (точность этой оценки невысока в силу того, что низкотемпературная теплоемкость имеет особенности, связанные со специфическими релаксационными явлениями, отчасти рассмотренными ранее [4]). Линейный по температуре член — учет ангармонизма. Фононный вклад (первый и второй члены в правой части выражения (1)) показан на рис. 1 штриховой линией.

Значения избыточной теплоемкости ΔC_p получаются вычитанием из измеренных значений теплоемкости аппроксимирующей зависимости фононного вклада. Температурная зависимость этих значений приведена на вставке к рис. 1, где сплошная линия соответствует третьему члену в выражении (1). Видно, что избыточная теплоемкость кристалла КСМ достаточно хорошо следует экспоненциальной температурной зависимости. Эта аппроксимация по методу наименьших квадратов дает для энthalпии активации значение 0.50 ± 0.03 eV, что в пределах ошибки совпадает со значением H , полученным из измерений проводимости. Это же значение получается и из наклона прямой в координатах $\ln(\Delta C_p T^2)$ — $1/T$. Естественно, что соответствие экспериментальных

данных экспоненте лучше в области высоких температур, а с понижением температуры становятся все более существенны ошибки в аппроксимации фононной части. По этой же причине фактически может быть больше и ошибка в определении значения энthalпии активации.

Чем обусловлена наблюдающаяся в режиме охлаждения экспоненциальная температурная зависимость теплоемкости? Ясно, что тепловое равновесие в фононной системе устанавливается за времена, много меньшие по сравнению со временем измерения, а вклад ангармонизма не может быть велик при не слишком высоких температурах (температура плавления кристалла КСМ ~ 500 K). Об этом свидетельствует и отсутствие заметной нелинейности зависимости $C_p(T)$ в упорядоченной фазе в режиме нагревания. Учитывая имеющиеся данные о дегидратации кристалла КСМ и данные структурных исследований подобных соединений, можно заключить, что экспоненциальная нелинейность температурной зависимости теплоемкости связана с термоактивационным изменением концентрации подвижных дефектов, образовавшихся в результате фазового перехода и дегидратации в разупорядоченной фазе. Об этом же свидетельствует и совпадение в пределах ошибки значений энthalпии активации, полученных из измерений теплоемкости и из измерений проводимости. Можно предполагать, однако что вклад в температурную зависимость теплоемкости вносят как подвижные "кислотные" протоны, так и другие, связанные с ними дефекты структуры. Действительно, в суперпротонной фазе кислотные протоны разупорядочены по нормальным узлам решетки и, строго говоря, не являются дефектами. Однако благодаря такому типу разупорядочения кислотных протонов не только возникает высокая проводимость кристалла, но и повышается вероятность обмена протонов с молекулами кристаллизационной воды, что стимулирует процесс дегидратации кристалла, связанный как с диффузией электронейтральных молекул воды к поверхности кристалла, так и с образованием и диссоциацией ионов оксония H_3O^+ . Вклад в проводимость разупорядоченной фазы таких термоактивированных дефектов или пренебрежимо мал (H_3O^+), или вообще отсутствует (H_2O). В теплоемкость же кристалла при достаточно высоких температурах эти дефекты могут вносить значительный вклад. Можно отметить, что экспоненциальная зависимость теплоемкости от температуры наблюдалась в металлах в области предплавления вследствие термоактивационного образования вакансий [5], а также в суперионных проводниках, где имеются большие концентрации подвижных ионов [6].

Образовавшееся в результате фазового перехода и сохраняющееся при охлаждении кристалла состояние метастабильно. Экспоненциальное падение теплоемкости с понижением температуры наблюдается только при реальных временах измерения (несколько часов) и скорости изменения температуры от одной измеряемой точки до другой (~ 1 K/min). После охлаждения кристалла

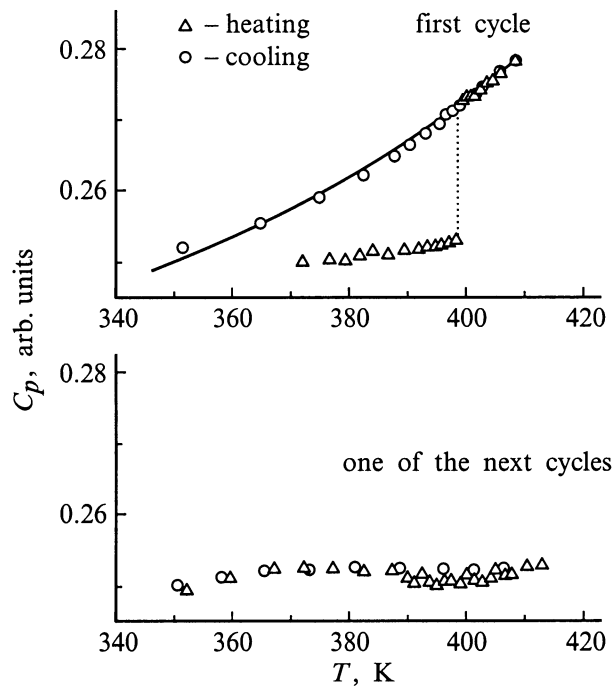


Рис. 3. Изменение высокотемпературной части теплоемкости кристалла КСМ в двух циклах нагревание–охлаждение. Сплошная кривая — аппроксимация выражением (1).

и выдерживания, его, например, в течение суток при комнатной температуре теплоемкость в следующих циклах измерений уже не следует экспоненциальной зависимости от температуры, а повторяет кривую нагревания в первом цикле измерений (рис. 3). Более того, на этом этапе и фазовый переход уже не наблюдается, а также отсутствует температурный гистерезис. Очевидно, что это соответствует завершению процесса дегидратации кристалла уже к моменту начала второго температурного цикла и соответственно отсутствию структурных дефектов, ответственных за диффузию H_2O и H_3O^+ . Важно, что после охлаждения кристалл даже при комнатной температуре находился в разупорядоченной фазе и процесс дегидратации происходил значительно быстрее, чем в свежеприготовленном образце, изначально находящемся в упорядоченной фазе.

Причины такого поведения кристалла заключаются, по-видимому, в достаточно сложных многоступенчатых твердофазных реакциях. Ключевую роль при этом играют процессы дегидратации–гидратации. Это особенно ясно видно по соответствующим изменениям с температурой спектров ИК-поглощения [2]. В результате дегидратации охлажденный кристалл, очевидно, представляет собой некоторую новую фазу (или смесь двух фаз), отличную от исходной структуры моногидрата с содержанием кристаллизационной воды $x \cdot H_2O$, $x \ll 1$ (монокристаллическое состояние при этом сохраняется). Структурный фазовый переход может наблюдаться только в равновесной структуре моногидрата. Обра-

зовавшееся состояние также метастабильно, поскольку возможен обратный процесс гидратации и восстановление исходной структуры кристалла с воспроизведением фазового перехода и т.д. Эта твердофазная реакция восстановления моногидрата идет достаточно медленно, и наблюдать ее результат при измерениях теплоемкости не удастся, во всяком случае в данном временном масштабе проведения экспериментов. Однако это оказывается возможно в циклах измерения объемной проводимости: после первого температурного цикла и выдерживания кристалла в умеренно влажной атмосфере (60%) в течение нескольких суток соответствующие температурные зависимости воспроизводятся, т.е. наблюдается квазиобратимость суперпротонного фазового перехода (рис. 2). Из этого рисунка видно, что при фиксированной температуре проводимость уменьшается со временем до значения, указанного пунктирной стрелкой, а при последующем нагревании аномалия на зависимости $\sigma(T)$ в точке фазового перехода воспроизводится, хотя и меньшая по величине, чем в первом цикле. Очевидно, что кажущееся несоответствие двух экспериментов связано с различными экспериментальными условиями. Большая скорость реакции в случае измерения проводимости объясняется наличием металлических электродов на измеряемом образце. В этом случае исходный моногидрат может восстанавливаться достаточно быстро благодаря

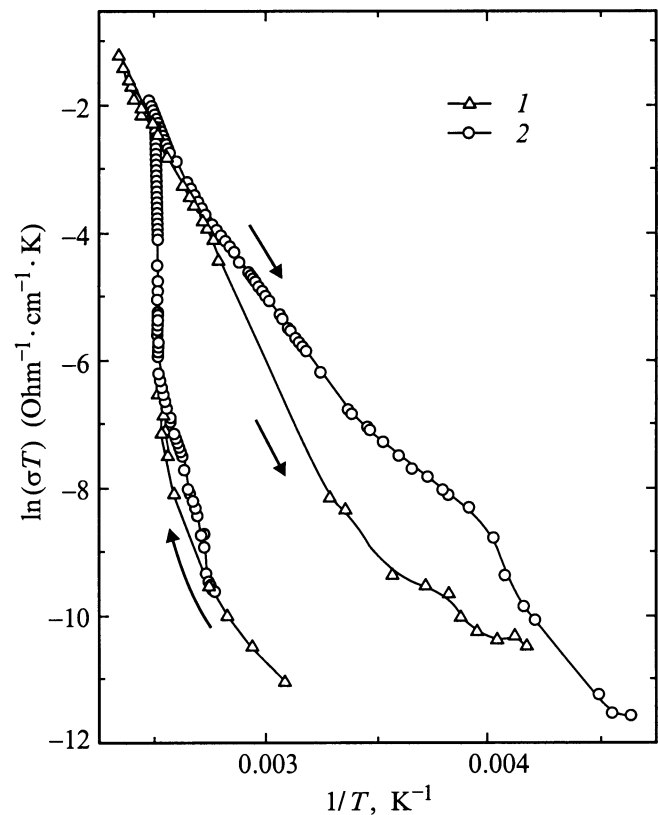


Рис. 4. Температурные зависимости проводимости кристалла КСМ в первом цикле нагревание–охлаждение для образцов в различных условиях (см. текст).

электрохимической реакции $2e + 2H^+ + 1/2O_2 \rightarrow H_2O$ и последующей диффузии молекул воды в объем. Электроды при этом играют роль катализаторов. Отдельный вопрос — кинетика всех указанных процессов.

Примечательны измерения проводимости кристалла КСМ в различных условиях: образец с термически напыленными серебряными электродами, на котором измерения проводились после 30-минутной стабилизации температуры (полное время температурного цикла 40 часов), и образец с электродами из серебряной пасты Degussa, на котором измерения проводились в режиме непрерывного изменения температуры со скоростью 0.1 К/мин (полное время температурного цикла 8 часов) — кривые 1 и 2 на рис. 4 соответственно. Видно, что при первом нагревании кривые для этих образцов практически не различаются как ниже, так и выше T_{sp} . Однако в разупорядоченной фазе при охлаждении ниже температуры ~ 350 К проводимость первого образца становится меньше, чем проводимость второго, что можно объяснить различной степенью гидратации, достигаемой в этих двух образцах в процессе охлаждения. Слабая аномалия проводимости при $T \approx 250$ К для второго образца и подобная, но размытая аномалия при значительно более высокой температуре (≈ 350 К) для первого образца свидетельствуют о том, что в условиях измерения проводимости кинетика обратного перехода в упорядоченную низкопроводящую фазу определяется скоростью восстановления исходного гидратированного состояния, которая зависит и от электрических условий, и от скорости изменения температуры. Ниже температур этих аномалий кристалл находится в двухфазном состоянии. На это указывают и более низкая, чем в переохлажденной разупорядоченной фазе, проводимость при одном и том же значении энтальпии, и неизменное значение T_{sp} при циклировании температуры.

Таким образом, авторами показано, что в отличие от известных безводных солей щелочных гидросульфатов суперпротонный фазовый переход в кристалле КСМ квазиобратим, а возникающая в результате структурного фазового перехода высокопроводящая фаза легко переохлаждается до очень низких температур. Причиной столь необычного поведения кристалла оказывается частичная или полная потеря структурной кристаллизационной воды в результате фазового превращения и циклирования температуры, что зависит от условий эксперимента. В переохлажденной разупорядоченной фазе обнаружена экспоненциальная температурная зависимость теплоемкости, обусловленная подвижными дефектами термоактивационной природы. Установлены соответствие результатов измерений теплоемкости и проводимости в одном случае и причины различия в другом.

Список литературы

- [1] A.I. Baranov, B.V. Merinov, A.V. Tregubchenko, V.P. Khiznichenko, L.A. Shuvalov, N.M. Schagina. *Solid State Ionics* **36**, 279 (1989).
- [2] A.I. Baranov, V.V. Sinitsyn, V.Y. Vinnichenko, D.J. Jones, B. Bonnet. *Solid State Ionics* **97**, 153 (1998).
- [3] Е.Д. Якушкин, В.Н. Анисимова. ПТЭ **3**, 228 (1993).
- [4] A.I. Baranov, T.D. Yakushkin, D.J. Jones, J. Roziere. *Solid State Ionics* **125**, 99 (1999).
- [5] Y. Kraftmakher. *Eur. J. Phys.* **15**, 329 (1994).
- [6] E. Gmelin. *Thermochimica Acta* **29**, 1 (1979).