

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
Дубна

14-84-536

А.М.Балагуров, А.В.Белушкин, Я.Вонсицкий,
И.Д.Датт¹, И.Натканец, Н.М.Плакида,
Б.Н.Савенко, Л.А.Шувалов², Н.М.Щагина²

НОВЫЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ
О ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
В ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСУЛЬФАТЕ ЦЕЗИЯ

¹ Московский химико-технологический институт
им. Д.И. Менделеева

² Институт кристаллографии АН СССР
им. А.В. Шубникова

1. Установлено^{/1,2/}, что при нагревании кристаллы $\text{CsHSO}_4(\text{CHS})$ испытывают фазовые переходы при $T_2 \approx 330\text{K}$ и $T_1 = 414\text{K}$, причем, как показано в^{/2/}, выше T_1 кристалл находится в суперинионном состоянии с проводимостью, на 3-4 порядка превышающей проводимость при комнатной температуре. В работе^{/3/} методами упругого и неупругого рассеяния нейтронов подтверждено, что оба перехода являются структурными и, следовательно, у кристалла CHS имеются три фазы: высокотемпературная /I/, низкотемпературная /III/ и промежуточная /II/. Исследование ионной проводимости кристаллов $\text{CsDSO}_4(\text{CDS})$ показало, что они, так же, как и CHS , испытывают суперинионный переход при $T = 412\text{K}$, но фазовый переход в районе 330K у CDS отсутствует. В настоящем сообщении приводятся результаты сравнительного изучения кристаллографических особенностей фаз CHS и CDS в широком температурном интервале от 123 до 420K .

2. Кристаллы CsHSO_4 и CsDSO_4 были выращены в статическом режиме медленным испарением растворителя. Синтез вещества проводился следующим образом: $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CsHSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$. В случае CDS использовались дейтерированная серная кислота, затем вещество перекристаллизовывалось /однократно/ в D_2O . Кристаллы CDS были дейтерированы на 70%. Исследовались монокристаллические образцы: объем монокристаллов составлял от $0,01$ до $0,03 \text{ см}^3$, масса поликристаллов - 40 г .

Эксперименты на монокристаллах были выполнены на нейтронном дифрактометре ДН-2^{/4/}, а поликристаллические образцы исследовались на нейтронном спектрометре КДСОГ-М^{/5/}.

3. Измерения дифракционных спектров от поликристаллов CHS и CDS в указанном выше интервале температур позволили установить следующие факты. В исходном состоянии при комнатной температуре /фаза III/ набор измеренных межплоскостных расстояний в CHS соответствует рентгеновским кристаллографическим данным, приведенным в^{/6/}, а именно: кристаллы моноклинные, параметры элементарной ячейки - $a = 7,304\text{Å}$; $b = 5,810\text{Å}$; $c = 5,491\text{Å}$; $\beta = 101,5^\circ$; $V = 228,31\text{Å}^3$; $z = 2$, пространственная группа - $\text{P}2_1/\text{m}$. При нагревании кристалла происходит структурный фазовый переход в промежуточную фазу II. Температура T_2 перехода III \rightarrow II лежит в интервале $330 \div 370\text{K}$. Она зависит от скорости нагрева образца и от его предыстории. При температуре $T_1 = 414\text{K}$ наблюдается суперинионный переход, который сопровождается еще одной перестройкой решетки с повышением симметрии, по-видимому, до ромбической или тетраго-

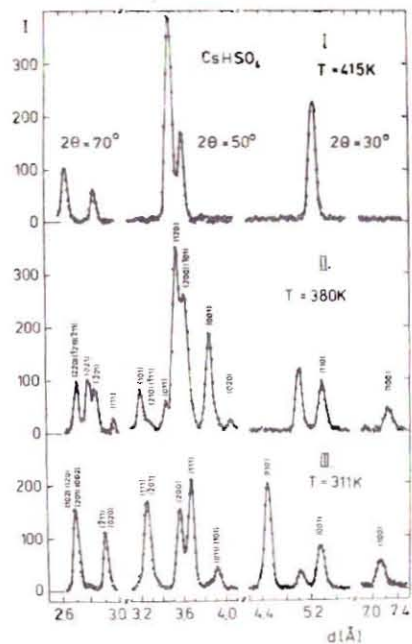


Рис.1. Дифракционные спектры от поликристалла CsHSO_4 при $T = 415, 380, 311\text{K}$ /фазы I, II, III соответственно/.

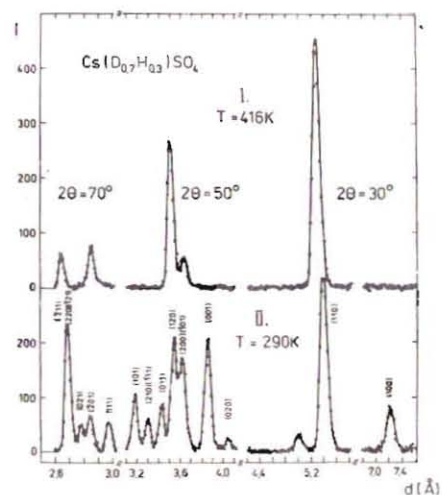


Рис.2. Дифракционные спектры от поликристалла $\text{Cs}(\text{D}_{0,7}\text{H}_{0,3})\text{SO}_4$ при $T = 416, 290\text{K}$ /фазы I и II соответственно/.

нальной. Дифракционные спектры при нагревании поликристалла, соответствующие этим трем фазам /I, II, III/ CHS , приведены на рис.1.

Измерения, выполненные на поликристалле CDS , показали, что при комнатной температуре структура этого соединения близка к структуре CHS в фазе II, и при нагревании CDS перестройки решетки не наблюдается вплоть до температуры суперионного перехода $T = 412\text{K}$ /в фазу I/. Охлаждение CDS до 123K не выявило существования новых структурных переходов. Таким образом, в отличие от CHS в дейтерированном кристалле этого соединения мы наблюдаем только две фазы: I и II /рис.2/.

Поскольку для CDS отсутствуют рентгеновские кристаллографические данные, последние определялись нейтронографически. По набору 64 отражений от монокристалла CDS , измеренных в сечениях (hko) и (hol) , обработанных методом наименьших квадратов и прокалиброванных по параметрам ячейки поликристаллического германия, установлено, что в фазе II кристаллы CDS - моноклинные с параметрами /при 293K /: $a = 7,302/5\text{Å}$, $b = 8,092/5\text{Å}$, $c = 3,834/5\text{Å}$, $\beta = 98,5/1^\circ$, $V = 224,05\text{Å}^3$, $z = 2$. Систематические погасания отражений указывают на возможные пространственные группы $P2_1$

или $P2_1/\text{ш}$. На нейтронограммах от поликристаллов обоих соединений /кроме фазы I/ присутствует один дифракционный пик, не индицирующийся по указанным для CHS и CDS наборам параметров элементарных ячеек. Установлено, что интенсивность этого пика сильно зависит от влажности образца, однако точное его происхождение остается невыясненным.

4. Как уже отмечалось в работах /1-3/, фазовые переходы в CHS имеют ряд особенностей, обнаруживающих метастабильный характер промежуточной фазы II. Кратко обсудим основные результаты, полученные нами при исследовании кинетики фазовых переходов /более подробные данные для монокристаллов CHS и CDS будут опубликованы позднее/.

При охлаждении поликристаллов фазовый переход $I \rightarrow II$ происходит без заметного гистерезиса как для CHS , так и для CDS . Процесс перехода CHS в фазу III сильно зависит от внешних условий: для порошка, предварительно прогретого и хранящегося в вакууме, фаза III при охлаждении не возникает вплоть до 123K , тогда как во влажной атмосфере переход $II \rightarrow III$ происходит быстро уже при комнатной температуре. Присутствие воды существенно влияет на кинетику перехода $III \rightarrow II$ и в монокристалле CHS . Нагревание в "сухой" атмосфере с относительной влажностью $\psi \approx 30\%$ приводит к образованию новой фазы II только в незначительной части объема кристалла, в большей же части объема структура становится разупорядоченной, причем интенсивность дифракционных пиков фазы III спадает до нуля только при $T = 360\text{K}$. Если же нагревание ведется при $\psi \approx 100\%$, то фазовый переход полностью завершается при $T \approx 330\text{K}$ практически во всем объеме кристалла, но и в таком случае монокристаллическое состояние разрушается и кристалл разбивается на блоки /рис.3/.

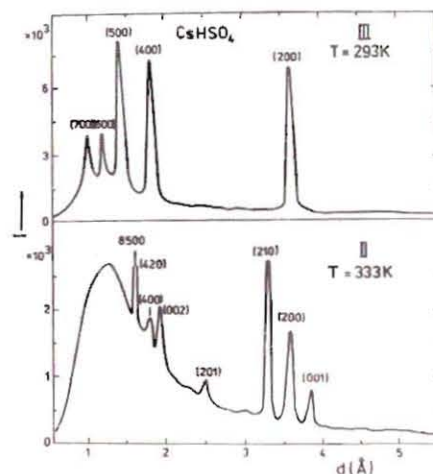


Рис.3. Дифракционные спектры от кристалла CsHSO_4 . Вверху: исходное монокристаллическое состояние /фаза III/, отражение от плоскости (hoo) . Внизу: кристалл после перехода в фазу II при $\psi \approx 100\%$, произошло разбиение кристалла на блоки с произвольной ориентацией. При нагревании в "сухой" атмосфере дифракционная картина практически отсутствует.

Фазовые переходы в суперионное состояние как в CH_3S , так и в CDS приводят, по крайней мере, к частичному разрушению решетки монокристаллов - интенсивность дифракционных пиков фазы I незначительна, при охлаждении кристаллы разбиваются на мелкие блоки с произвольной ориентацией кристаллографических осей.

5. Проведенные в настоящей работе нейтронографические исследования показали следующее. Кристаллы CH_3S при нагревании /начиная с комнатной температуры/ испытывают два структурных перехода $\text{III} \rightarrow \text{II} \rightarrow \text{I}$, последний из которых при $T_1 = 414\text{K}$ является переходом в суперионное состояние ^{1/2}. Кристаллы CDS имеют в температурном интервале $123 \div 420\text{K}$ только один структурный переход при $T = 412\text{K}$.

Кристаллографические данные фаз II CH_3S и CDS идентичны, т.е. суперионный переход в обоих кристаллах происходит из одного состояния. Элементарные ячейки фаз III и II CH_3S и фаз II и I CH_3S и CDS сильно отличаются друг от друга, и для осуществления соответствующих фазовых переходов требуются значительные смещения атомов. На кинетику фазовых переходов существенное влияние оказывает адсорбированная вода.

Авторы благодарны А.И.Баранову и Ю.М.Останевичу за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комикае М. et al. J.Phys.Soc.Jap., 1981, 50, p.3187.
2. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с.381.
3. Балушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-83-855, Дубна, 1983.
4. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 3-84-291, Дубна, 1984.
5. Балука Г. и др. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
6. Itoh K., Ozaki I., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p.1908.

Рукопись поступила в издательский отдел
20 июля 1984 года.

Балагуров А.М. и др.
Новые кристаллографические данные о фазовых переходах
в гидро- и дейтеросульфате цезия

14-84-536

Методом дифракции нейтронов /времяпролетная методика съемки моно- и поликристаллических образцов, спектрометр КДСОГ-М и дифрактометр ДН-2, установленные на реакторе ИБР-2 Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ/ исследованы фазовые переходы в кристаллах CsHSO_4 и CsDSO_4 . В диапазоне температур $123 \div 420\text{K}$ установлено существование трех /I, II и III/ фаз CsHSO_4 и двух /I, II/ фаз CsDSO_4 /I - высокотемпературная суперионная, II - промежуточная, III - низкотемпературная/. Дифракционные спектры указывают на возможную идентичность кристаллических структур фаз II для обоих соединений. Определены кристаллографические данные фазы II для CsDSO_4 : $a = 7,302/5/$, $b = 8,092/5/$, $c = 3,834/5/$, $\beta = 98,5/1/^\circ$, $z = 2$, возможные пространственные группы - $P2_1/m$ или $P2_1$ /моноклинные/. В CsHSO_4 фаза II - метастабильная. Установлена сильная зависимость кинетики перехода III \rightarrow II от количества адсорбированной образцом воды.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Balagurov A.M. et al.
New Crystallographic Data on Phase Transitions in Hydro-
and Deuteriosulphate of Cesium

14-84-536

The phase transitions in the crystalline compounds CsHSO_4 and CsDSO_4 were investigated by the neutron diffraction method (making use of the time-of-flight spectrometer DN-2 installed at the IBR-2 reactor of LNP, JINR). The existence is established of three (I, II, III) phases in CsHSO_4 and two in CsDSO_4 in the $123-420\text{K}$ temperature range (I - superionic, high-temperature; II - intermediate; III - low temperature phases). The diffraction diagrams point to a possible identity of crystal structure in the phases II for the both compounds. The unit cell parameters are determined for the phase II of CsDSO_4 : $a = 7.302/5/$, $b = 8.092/5/$, $c = 3.834/5/$, $\beta = 98.5/1/^\circ$, $z = 2$; the space group is $P2_1/m$ or $P2_1$. In CsHSO_4 the phase II is metastable. A strong correlation between the kinetics of the transition III \rightarrow II and the quantity of the adsorbed water is established.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984