

Б 532

На правах рукописи

14-89-706

БЕСКРОВНЫЙ
Анатолий Иванович

УДК 539.27

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ВОДОРОДНЫХ И ДЕЙТЕРИРОВАННЫХ
СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ
 CsHSO_4 , CsHSeO_4 И $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$

Специальность: 01.04.01 - экспериментальная физика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики
Объединенного института ядерных исследований.

Научные руководители:

доктор физико-математических наук,
профессор

Шувалов Л. А.

кандидат физико-математических наук

Балагуров А. М.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Нозик Ю. Э.

кандидат физико-математических наук,
старший научный сотрудник

Вахрушев С. Б.

Ведущее предприятие:

Ленинградский институт ядерной физики АН СССР
им. Б. П. Константинова, Гатчина.

Автореферат разослан "22" ноября 1989 года.

Защита диссертации состоится "26" декабря 1989 года
в 10⁰⁰ часов на заседании специализированного совета
Д 047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории
ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований
(141980, Дубна, Московская область).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Ученый секретарь

специализированного совета

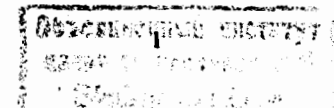
Таран Ю. В.

Актуальность темы. Суперионные проводники - твердые тела, в которых при некоторой температуре возникает состояние с высокой электрической проводимостью ($\sim 10^{-8} + 10^{-1}$ ом⁻¹ см⁻¹), обусловленной быстрым ионным транспортом. В суперионной фазе таких кристаллов соответствующие атомы (ионы) имеют подвижность близкую к подвижности атомов в жидкости, в то время как другие атомы сохраняют свое регулярное расположение в кристаллической решетке. Необычные состояние и физические свойства суперионных кристаллов, а также перспективность применения их в качестве источников и преобразователей энергии и в системах переработки информации, стимулируют поиск новых суперионных проводников и подробное исследование их физических характеристик и свойств.

В 1982 году в ИК АН СССР открыто новое семейство протонных суперионных проводников - щелочные гидросульфаты и гидроселенаты и позднее (1985г.) - семейство кристаллов щелочных гидробиселенатов. Состояние суперионной протонной проводимости в этих кристаллах возникает скачком при структурном фазовом переходе и проводимость возрастает на 4 - 5 порядков. Возникновение высокой протонной проводимости в высокотемпературных фазах этих кристаллов указывает на изменение характера упорядочения протонов на водородных связях при структурном фазовом переходе. Для понимания механизма суперионной протонной проводимости в этих кристаллах и создания теории, описывающей фазовый переход и процессы переноса, необходима экспериментальная информация о различных физических свойствах этих кристаллов.

С помощью нейтронографии можно получить информацию об особенностях фазовых переходов, пространственной симметрии и координатах атомов структуры. В случае кристаллов, содержащих водород или дейтерия, дифракция нейтронов является единственным методом, дающим надежную информацию о координатах этих атомов.

Цель и задачи работы. Цель диссертационной работы - исследование методом дифракции нейтронов структурных фазовых переходов в водородных суперионных кристаллах CsHSO_4 , CsHSeO_4 и $\text{Rb}_2\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и их дейтерированных аналогах.



В связи с этой целью были поставлены следующие задачи:

1. Для нейтронного дифрактометра по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2 разработать методику изучения фазовых переходов.

2. Методом двухкоординатной нейтронной дифрактометрии исследовать на монокристаллических образцах кристаллов CsHSO_4 , CsHSeO_4 , $\text{Rb}_2\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, CsDSO_4 и CsDSeO_4 особенности их структурных фазовых переходов в интервале температур от комнатной до температур плавления или разложения.

3. Провести анализ нейтроннограмм и определить кристаллографические параметры элементарной ячейки, пространственную симметрию, координаты атомов в ячейке, в том числе и атомов водорода, в исследованных фазах вещества.

4. Выявить структурные механизмы фазовых переходов и механизм возникновения суперионной проводимости.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые разработана методика определения основных характеристик дифрактометра по времени пролета в очень широком диапазоне длин волн нейтронов. Впервые проведены систематические нейтронографические исследования атомной структуры различных фаз гидро- и дейтеросульфатов и селенатов цезия и гидробиселената рубидия, получена информация о симметрии, параметрах решетки и координатах атомов. Впервые определена атомная структура суперионной фазы кристаллов с протонной проводимостью семейства CsHSO_4 и на ее основе предложен механизм возникновения диффузии протонов. Впервые выяснены природа и особенности структурного изменения в гидробиселенате рубидия при $T > 606 \text{ K}$.

Научная и практическая ценность. На импульсном реакторе периодического действия ИБР-2 ОИЯИ создан дифрактометр по времени пролета с широкими возможностями для исследования моно- и поликристаллических веществ.

Установленные при исследовании новых суперионных кристаллов структурные особенности фазовых переходов в них необходимы для дальнейшего изучения суперионных проводников с проводимостью по водороду и развития теории протонного транспорта в них.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на УИ (Гатчина, 1983), УИИ (Рига, 1985), IX (Свердловск-Заречный, 1987) Совещаниях по

использованию рассеяния нейтронов в физике конденсированного состояния, 4-ом (Днепропетровск, 1988) Всесоюзном семинаре по физике сегнетоэластиков, 8-ой Международной конференции по конденсированным средам (Будапешт, 1988), на Рабочем совещании по исследованиям конденсированных сред на реакторе ИБР-2 (Дубна, 1984, 1985, 1987 г. г.), на ежегодных семинарах по протонным проводникам (ОИЯИ, Дубна).

Публикации. Основные результаты диссертации опубликованы в 10 работах, список которых приведен в конце автореферата.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность темы, сформулированы задачи работы, рассмотрены научная новизна, научная и практическая ценность результатов.

В первой главе кратко изложены основные принципы нейтронной дифрактометрии и ее применение для решения структурных задач. Описана конструкция дифрактометра по времени пролета ДН-2 на импульсном реакторе ИБР-2, на котором проведены основные эксперименты по исследованию структурных фазовых переходов в суперионных кристаллах. Схема дифрактометра показана на рис. 1. Особенностью дифрактометра

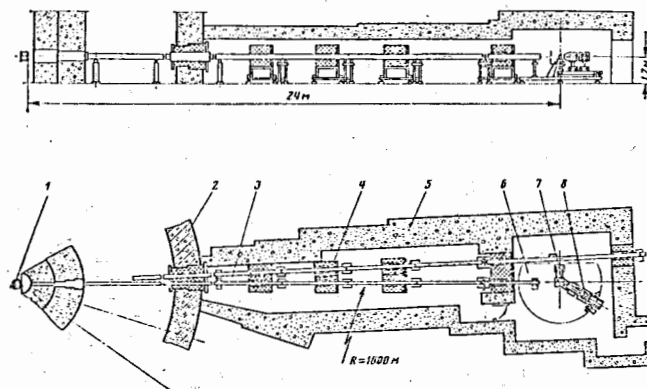


Рис. 1. Схема нейтронного дифрактометра.
1 - замедлитель; 2, 4, 5 - биологическая защита; 3 - зеркальный нейтронвод; 6 - платформа с поворотным плечом; 7 - гониометр и исследуемый образец; 8 - детекторная система.

является система формирования пучка нейтронов изогнутым зеркальным нейтроноводом и использование для регистрации рассеянных на образце нейтронов однокоординатного позиционно-чувствительного детектора. Приведена схема электронного оборудования. Анализ и сравнение дифрактометра с аналогичными установками на стационарных реакторах показали, что для ДН-2 наилучшим образом подходят задачи, требующие регистрации дифракционной функции в большом числе точек обратного пространства в области малых и средних переданных импульсов, а также задачи, требующие большого полного потока нейтронов, но умеренного разрешения.

Основные параметры дифрактометра представлены в таблице 1.

Таблица 1

Параметры ДН-2

1. Поток тепловых нейтронов на образце при $W = 1$ МВт	- $6,6 \cdot 10^9$ н/см ² · с
2. Расстояние замедлитель - образец	- 24,2 м
3. Размер пучка	- 0,5±2,0 м
4. Диапазон по длине волны по углу рассеяния	- 2 x 20 см ²
по межплоскостному расстоянию	- 1,2±20 Å
5. Ширина импульса быстрых нейтронов с $\lambda = 2 \pm 20$ Å	- 10±160°
нейтронов с $\lambda = 2 \pm 20$ Å	- 0,6±120 Å
6. Разрешение по $\Delta d/d$ при $\theta = 80^\circ$, $d = 5$ Å	- 230 мкс
при $\theta = 10^\circ$, $d = 60$ Å	- 320 мкс
7. Фон на детекторе при $\lambda \approx 3$ Å	- 1%
8. Частота импульсов мощности	- 10%
9. Телесный угол однокоординатного детектора	- 0,05 н/с/Å
	- 5 Гц
	- $6 \cdot 10^{-3}$ ср

Во второй главе описана методика измерения и результаты определения важнейших характеристик дифрактометра - эффективного спектра нейтронов и функции разрешения. Знание этих характеристик необходимо при получении кристаллографических и структурных результатов из дифракционных спектров.

Для дифрактометра ДН-2 определение эффективного спектра нейтронов связано с двумя особенностями: необходимостью определить спектр в необычно большом интервале длин волн от 0,8 до 22 Å и существенной нерегулярностью формы спектров в области малых и средних длин волн. Для определения эффективного спектра измерения проводились в той же геометрии и с тем же детектором, что и в физических экспериментах. Для того, чтобы перекрыть рабочий интервал длин волн использовались три методики: некогерентное рассеяние на ванадии, когерентное рассеяние на поликристаллическом $Fe(CN)_6K_3$ и явление полного отражения нейтронов от никелевого зеркала. Рассеяние на ванадии эффективно при определении спектра при $\lambda < 10$ Å, отражение от зеркала для $\lambda > 12$ Å. Для "сшивания" этих двух интервалов использована дифракция нейтронов на поликристалле $Fe(CN)_6K_3$, нейтронограммы от которого измерены при трех углах рассеяния.

Результаты экспериментального определения эффективного спектра первичного пучка нейтронов для дифрактометра ДН-2 описываются формулой:

$$\Phi(\lambda) = \begin{cases} S(\lambda) & 0,8 \leq \lambda \leq 4,95 \text{ Å} \\ A/\lambda^{-B} & 4,95 \leq \lambda \leq 10,0 \text{ Å} \\ A/\lambda^{-B} \exp(E \ln^2(0,1\lambda)) & 10,0 \leq \lambda \leq 12,0 \text{ Å} \\ C/\lambda^{-D} & 12,0 \leq \lambda \leq 22,0 \text{ Å} \end{cases}$$

где $S(\lambda)$ означает аппроксимацию кубическими сплайнами, константы в формуле имеют значения:

$$A = (9,00 \pm 0,04) \cdot 10^3 \quad B = 3,50 \pm 0,02 \\ C = (2,216 \pm 0,02) \cdot 10^9 \quad D = 5,85 \pm 0,05 \quad E = 6,307 \pm 0,005$$

Результирующая функция $\Phi(\lambda)$ показана на рис. 2.

Далее дано описание экспериментов по измерению углового распределения первичного пучка нейтронов на образце, горизонтального разрешения позиционно-чувствительного детектора, метода анализа результатов для получения функции разрешения дифрактометра.

Корректность определения эффективного спектра и функции разрешения дифрактометра проверена обработкой по методу Ритвелда дифракционных спектров от стандартного образца Al_2O_3 и дейтерированного модельного сегнетоэлектрика KD_2PO_4 . Полученные кристаллографические и структурные параметры хорошо согласуются с литературными данными. Качество обработки иллюстрирует рис. 3.

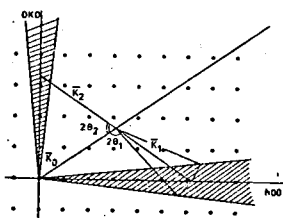


Рис. 4. Схема регистрации функции рассеяния.

эксперимента позволила непосредственно наблюдать перестройку решетки кристалла при фазовом переходе и сопровождающие ее релаксационные процессы. Получены следующие результаты:

- Переход II → I в CsDSO_4 сопровождается разбиванием кристалла на блоки и протекает в течение нескольких часов.

- При переходе III → II в CsHSO_4 , в том случае, если нагревание кристалла велось в атмосфере низкой влажности ($\Psi \approx 30\%$), дифракционная картина практически полностью исчезает.

- После охлаждения CsDSO_4 из фазы I, а CsHSO_4 - из фазы II, до комнатной температуры происходит частичное возвращение к исходному состоянию: восстанавливаются параметры и симметрия элементарной ячейки, но структурные параметры, по крайней мере некоторых атомов, изменяются, на что указывают изменения интенсивностей в дифракционных спектрах.

- После охлаждения CsHSO_4 из фазы I до комнатной температуры дифракционная картина не возникает.

- Степень влажности атмосферы Ψ , в которой происходит нагрев кристалла, оказывает существенное влияние на процесс перехода. При $\Psi \approx 100\%$ переход III → II в CsHSO_4 происходит быстро.

- Разрушение монокристаллических образцов CsDSO_4 при переходе II → I и отсутствие дифракционных пиков от CsHSO_4 в фазе I не позволили определить даже точечную группу этих кристаллов в суперионной фазе.

- Фазовый переход II → I в CsHSeO_4 и CsDSeO_4 протекает в основном так же, как в кристаллах CsDSO_4 : кинетика перехода замедлена, возникает большое число блоков с сильно

различающей ориентацией осей решетки, однако образцы не разрушаются.

Перечисленные результаты однозначно указывают на то, что оба фазовых перехода сопровождаются значительной перестройкой атомной структуры.

Раздел 3.3. При анализе нейтронных дифракционных спектров поликристаллического CsHSO_4 - III выяснилось, что, по крайней мере, три дифракционных пика с $d_{\text{изм}} = 5,0; 4,7$ и $3,7 \text{ \AA}$ не описываются параметрами решетки, определенными из рентгеновских данных (кристаллы моноклинные, пр. гр. $P2_1/m$, $a = 7,3079 \text{ \AA}$; $b = 5,8099 \text{ \AA}$; $c = 5,4908 \text{ \AA}$; $\rho = 101,51$; $z = 2$; /Itoh k. et al. Acta Cryst., 1981, 1337, p.1908/.

Эти рефлексии можно описать, если предположить, что CsHSO_4 в фазе III относится к пр. гр. $P2_1/c$ и переопределить параметры решетки:

$$\tilde{a}' = \tilde{a} + \tilde{c}, \quad \tilde{b}' = -\tilde{b}, \quad \tilde{c}' = -2\tilde{c}.$$

Здесь $\tilde{a}', \tilde{b}', \tilde{c}'$ и $\tilde{a}, \tilde{b}, \tilde{c}$ - параметры новой и старой ячейки (Рис. 5). Так как удвоение периода в направлении \tilde{c} не наблюдалось в рентгеновском эксперименте, то естественно предположить, что за удвоение ответственны атомы водорода. Уже при комнатной температуре они упорядочены в соседних по \tilde{c} ячейках таким образом, что при выборе \tilde{c} в качестве периода, наблюдавшееся в рентгеновском эксперименте. Проверка этих предположений была проверена в нейтронографическом эксперименте на монокристалле CsHSO_4 . Пики (h0l) при $l=2n$ и пики (oko) при $k=2n$ систематически отсутствовали, что однозначно приводит к пространственной группе $P2_1/c$. В то же время пики (hkl) при $k \neq 0$ и $l = 2n + 1$, запрещенные в группе $P2_1/m$, наблюдались достаточно четко (Рис. 6).

Координаты атомов водорода были определены из анализа интенсивностей дифракционных пиков от монокристалла CsHSO_4 . Из-за сильного влияния экстинкции анализировались только сверхструктурные (в решетке $P2_1/m$) и слабые основные пики. Анализ модулей структурных факторов методом наименьших квадратов дал следующие координаты атомов:

$$x' = -0,029(6); \quad y' = 0,020(8); \quad z' = 0,780(10).$$

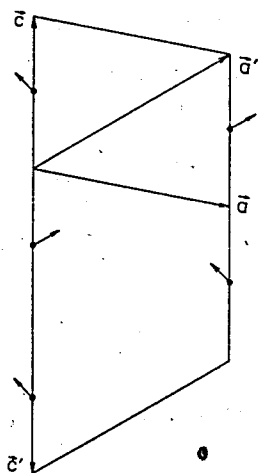


Рис. 5. Базовая плоскость элементарной ячейки CsHSO_4 III. Выход атомов водорода из частных позиций (стрелки) приводит к необходимости выбора новой ячейки: исчезает период \vec{a} появляется период \vec{a}' , удваивается период \vec{c} .

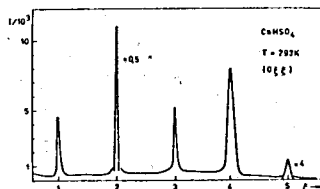


Рис. 6. Сканирование обратного пространства кристалла CsHSO_4 . Направление Oz . Рефлексы с $l = 2n + 1$ запрещены в пр. гр. $P2_1/m$.

Раздел 3.4 посвящен исследованию и анализу структур в фазе II. Измерения дифракционных спектров, как на поликристаллах, так и на монокристаллах CsHSeO_4 и CsDSeO_4 подтвердили приведенные в литературе значения рентгеновских параметров ячеек /Yokota S. J.Phys.Soc.Japan, 1982, 51, p.199/. Однако рефлексы око с $k = 2n+1$ систематически отсутствовали и, следовательно, двойная ось в структуре является винтовой. Таким образом, истинной пространственной группой CsHSeO_4 -II и CsDSeO_4 -II является $P2_1/c$, а не $P2/c$ - определенная по рентгеновским данным. Сравнение нейтрограмм поликристаллов показывает, что все четыре соединения CsHSO_4 , CsDSO_4 , CsHSeO_4 и CsDSeO_4 изоморфны в фазе II.

У кристаллов CsDSO_4 при дейтерировании свыше 70% отсутствует переход II \rightarrow III и кристаллы при комнатной температуре находятся в фазе II. Причем при понижении температуры до 5 К никакие фазовые переходы не наблюдаются. Таким образом в CsDSO_4 проявляется изотопический неизоморфизм. Сравнение дифракционных спектров от порошков

$\text{CsH}_x\text{D}_{1-x}\text{SO}_4$ при $x = 0,4$ и $0,6$ показало, что при комнатной температуре $\text{CsH}_{0,4}\text{D}_{0,6}\text{SO}_4$ находится в фазе III, а $\text{CsH}_{0,6}\text{D}_{0,4}\text{SO}_4$ - в фазе II. Таким образом, морфотропная граница между фазами III и II лежит вблизи 50% концентрации дейтерия.

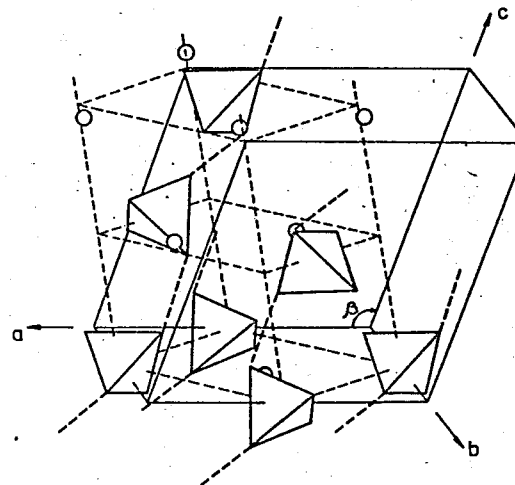


Рис. 7. Водородные связи в фазе CsDSO_4 - II. Объемноцентрированная ячейка фазы I показана прерывистыми линиями.

С целью нейтрографического определения структуры и локализации атомов водорода выполнены дифракционные исследования поликристаллических дейтерированных гидросульфатов и гидроселенатов цезия. Результаты обработки для CsDSO_4 и CsDSeO_4 приведены в таблице 2. Для структуры CsDSO_4 позиции атомов Cs, S и O в пределах экспериментальных ошибок согласуются с рентгеновскими данными. /Меринов Б.В. и др., Кристаллография, 1986, т.31, с.450/. На рис. 7 показана структура фазы II. Водородная связь образуется между кислородами O_2 и O_1' , принадлежащими тетраэдрам, расположенным вдоль направления \vec{c} . Из наших результатов следует, что протон занимает позицию ближе к O_2 , отстоящую от него на расстоянии - 1 \AA , т.е. образуется OH

Таблица 2

Параметры решетки, координаты атомов и геометрия водородной связи в фазе II (расстояния в Å, пр. гр. $P2_1/c$)

$CsH_{1-x}D_xSO_4$				
x		0.67(3)		
a, b, c, β	7.771(3)	8.136(3)	7.714(3)	110.82(2) $^\circ$
	x	y	z	
Cs	0.2157	0.8709	0.2064 ^{x)}	
S(Se)	0.2478	0.3727	0.2205	
O1	0.3340	0.4289	0.0923	
O2	0.4102	0.2793	0.3685	
O3	0.1928	0.5047	0.3131	
O4	0.1039	0.2546	0.1409	
H, D	0.360(3)	0.212(3)	0.459(4)	
O2-O1'		2.636 ^{x)}		
O2-H, D		1.06(5)		
H, D-O1'		1.60(5)		
O2-H, D-O1'		162(7) $^\circ$		

$CsH_{1-x}D_xSeO_4$				
x		0.70(3)		
a, b, c, β	8.018(4)	8.477(5)	7.853(3)	111.32(3) $^\circ$
	x	y	z	
Cs	0.211(3)	0.876(3)	0.182(4)	
S(Se)	0.279(3)	0.368(3)	0.233(3)	
O1	0.342(4)	0.445(4)	0.065(4)	
O2	0.412(6)	0.273(5)	0.407(5)	
O3	0.194(4)	0.520(3)	0.302(4)	
O4	0.095(4)	0.276(4)	0.134(4)	
H, D	0.359(8)	0.206(7)	0.442(10)	
O2-O1'		2.41(7)		
O2-H, D		0.82(15)		
H, D-O1'		1.64(14)		
O2-H, D-O1'		155(18) $^\circ$		

x) Из рентгеноструктурных данных.

группа. Поэтому, как и ожидается в этом случае, расстояние S-O2, равное 1,57 Å, наиболее длинное в тетраэдре: Три других S-O расстояния ~ 1,44 Å. Расстояния O-O в SO_4 тетраэдре близки друг к другу (от 2,34 до 2,43 Å), так что образуется довольно симметричный тетраэдр.

Из нейтронных данных для $CsDSeO_4$, приведенных в таблице 2 следует, что длина водородной связи 2,41 Å довольно мала. Расстояние Se-O изменяется от 1,60 Å (Se-O4) до 1,70 Å (Se-O1), а разница находится в пределах ошибок измерений. Длина O-O в тетраэдре SeO_4 изменяется от 2,42 Å (O3-O4) до 2,92 Å для кислорода, образующего водородную связь O2-O1'. Анализ всех позиций и расстояний в структуре фазы II показывает, что положение протона между ионами кислорода O2-O1' является единственно возможным.

Рис. 8. Предполагаемая структурная модель перехода III \rightarrow II в $CsHSO_4$.

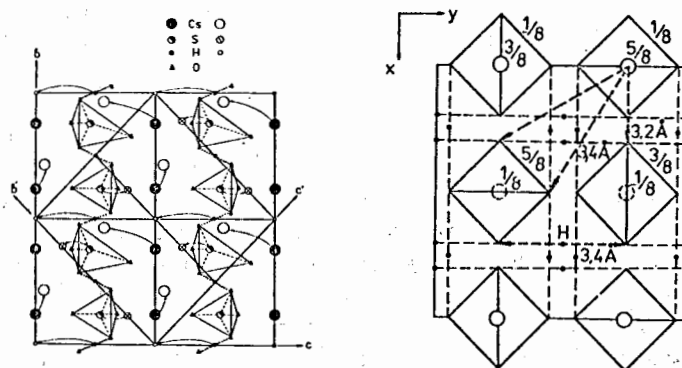


Рис. 9. Идеализированная модель фазы I.

Сравнивая кристаллографические данные фазы III $GsHSO_4$ и фазы II $CsDSO_4$, можно предложить модель перестройки атомной структуры при переходе III \rightarrow II в $CsHSO_4$. Она заключается в развороте тетраэдров SO_4 и переходе атомов Cs и H таким образом, что координатные оси b и c новой ячейки оказываются направленными почти по диагоналям старой (Рис. 8). Сохранение

винтовой оси 2_1 требует довольно больших перемещений атомов Cs ($\approx 2,5 \text{ \AA}$) и разворота тетраэдров SO_4 . Процесс, по-видимому, носит диффузионный характер, что и определяет наблюдающуюся в эксперименте замедленную кинетику и другие особенности фазового перехода $\text{III} \rightarrow \text{II}$ в CsHSO_4 . Предложенная модель в дальнейшем была подтверждена в прямом рентгеновском эксперименте.

В разделе 3.5 представлены результаты для суперионной фазы. Проведен анализ данных, полученных на монокристаллах и поликристаллах. По рентгенографическим данным фазы I CsHSO_4 тетрагональная с параметрами ячейки $a = b = 4,18 \text{ \AA}$, $c = 7,20 \text{ \AA}$, $z = 1$ /Yokota S., J.Phys.Soc.Jap., 1982, 51, p.1884/. Наблюдаемые в нейтронном эксперименте сильные рефлексы с $d_{\text{изм}} = 5,46; 3,76$ и $2,59 \text{ \AA}$ не могут быть описаны в рамках этой ячейки. Тем не менее, сравнение дифракционных спектров в фазе II и I указывает на резкое уменьшение числа дифракционных пиков при переходе в суперионную фазу, что свидетельствует о повышении симметрии решетки.

Для описания измеренного в фазе I набора межплоскостных расстояний в тетрагональной сингонии необходимо выбрать $\vec{a}' = |\vec{b}'| = \vec{a} + \vec{b}$, $\vec{c}' = 2\vec{c}$. Наилучшее соответствие наблюдаемых и вычисленных рефлексов достигается для пр.гр. $I4_1/a$ и $I4_1/amd$. Но группа $I4_1/a$ противоречит наблюдавшейся ориентации границ сегнетоэластических доменов.

Таким образом, совокупность экспериментальных данных дает основание предположить, что в суперионной фазе семейство кристаллов CsHSO_4 характеризуется объемноцентрированной тетрагональной ячейкой с параметрами $a = b = 5,906 \text{ \AA}$; $c = 14,43 \text{ \AA}$. Кристаллографические требования и данные о числе формульных единиц в элементарной ячейке позволяют предложить модель структуры фазы I на основе группы $I4_1/amd$.

В идеализированном виде модель показана на рис. 9. Штриховыми линиями показаны связи между тетраэдрами. Имеется 8 связей ($3,4 \text{ \AA}$) в плоскости (001) и 4 связи ($3,2 \text{ \AA}$) с другими четырьмя тетраэдрами, ближайшими к (001). Наиболее вероятное положение атомов водорода - находиться между атомами кислорода, разнесенными на $3,4 \text{ \AA}$. Так как это расстояние слишком велико, то должен происходить поворот тетраэдров из их идеальных позиций. Возникающие при этом две конфигурации ориентаций тетраэдров и водородных связей приведены на

рис.10. Они характеризуются цепями тетраэдров, связанных водородными связями вдоль $(1\bar{1}1)$ и $(\bar{1}11)$ направлений соответственно. Средняя структура, наблюдаемая в дифракционном эксперименте, проявляет симметрию $I4_1/amd$ и является суперпозицией двух ориентаций тетраэдров с заселенностью $1/2$. Одна система тетраэдров развернута против, а другая по часовой стрелке. Обработка дифракционных спектров от поликристаллического CsHSO_4 по методу Ритвельда подтвердила предлагаемую модель. Разворот тетраэдров вокруг оси с приводит к длине водородной связи $2,78 \text{ \AA}$. Протоны располагаются в (16f) - позициях с заселенностью $1/4$. Протоны либо осцилируют около одной пары тетраэдров, совершая прыжки на $2,2 \text{ \AA}$, либо мигрируют по позициям, разнесенным на $2,85 \text{ \AA}$ и $3,60 \text{ \AA}$ вдоль направления (100), (010) и (001) соответственно. Возможность миграции вдоль двух направлений отражает экспериментальный факт малой анизотропии протонной проводимости в этом семействе кристаллов. Кристаллографические и структурные данные для фазы I CsHSO_4 приведены в табл. 3.

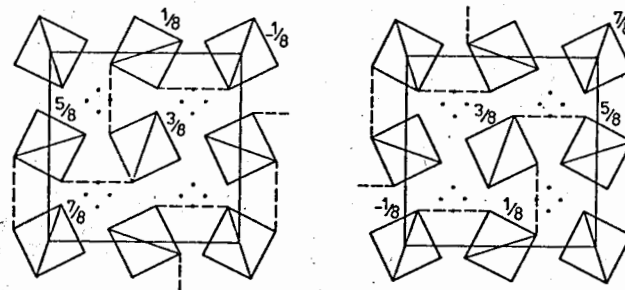


Рис.10. Две конфигурации водородных связей, реализующие при переходе $\text{II} \rightarrow \text{I}$.

Таблица 3

Постоянные решетки, координаты и некоторые расстояния в структуре фазы I CsHSO_4 (пр. гр. $I4_1/amd$, $T \geq 414 \text{ K}$)
 $a = 5,718(3) \text{ \AA}$, $c = 14,232(9) \text{ \AA}$

Атом	Позиция	Фактор заполнения	x/a	y/a	z/c
Cs	4b	I	0,5	0,25	0,125
S	4a	I	0,0	0,75	0,125
O	32i	I/2	0,201(3)	0,678(8)	0,067(1)
H	16f	1/4	0,19(1)	0,5	0,0
SO_4 - тетраэдр			4x1, 48Å		
		O-O	2x2, 44Å		
			4x2, 40Å		
$\text{Cs-O}_{1,2}$ - полиэдр		Cs-O	4x3, 24Å		
			4x3, 10Å		
			4x3, 78Å		

Глава 4 посвящена изучению суперионного кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, в котором при $T_1 = 449 \text{ K}$ происходит несобственный сегнетоэластический фазовый переход II рода с увеличением в 10^5 раз протонной проводимости. Второй скачок проводимости наблюдается при $T_2 = 606 \text{ K}$. По рентгеноструктурным данным в фазе III ($T < 449 \text{ K}$) кристалл моноклинный: $a_m = 10,475 \text{ \AA}$; $b_m = 6,09 \text{ \AA}$; $c_m = 15,418 \text{ \AA}$; $\beta = 102,91^\circ$; $z = 4$, пр. гр. $A2/a$ /Макарова И.П. и др., Кристаллография, 1986, т.31, с.178/. Выше T_1 - ромбоэдрический: $a_h = 6,118 \text{ \AA}$; $c_h = 22,226 \text{ \AA}$; $z = 4$, пр. гр. $R\bar{3}m$ (гексагональная установка) /Баранов А.И. и др., Кристаллография, 1987, т.32, с.682/.

Нейтроннографические исследования проводились на водородсодержащих монокристаллах и на водородных и дейтерированных (80%D) поликристаллах в интервале температур $290 + 650 \text{ K}$. Анализ дифракционных отражений от монокристаллов и поликристаллов, находящихся в III и II фазах, подтвердил определенные рентгенографически пространственные группы для этих фаз. Параметры элементарных ячеек в пределах экспериментальных ошибок совпадают с рентгеновскими данными. Дифракционные спектры водородных и дейтерированных образцов оказались идентичными в обеих фазах, указывая тем самым на полный изотопический изоморфизм $\text{Rb}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$ и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в исследованном интервале температур (в отличие от кристаллов CsDSO_4 и CsHSO_4).

При нагреве моно- и поликристаллических образцов выше 606 K происходит изменение дифракционной картины. Однако, при охлаждении до $T = 290 \text{ K}$ исходная дифракционная картина не восстанавливается. Проведенным сканированием обратного пространства монокристалла выявлено наличие гексагональной (или псевдогексагональной) оси в исследуемой структуре. Но, тем не менее, описание структуры в рамках дифракционных классов тригональной или гексагональной сингоний оказалось невозможным из-за несоблюдения законов систематических погасаний.

Полное описание наблюдаемых дифракционных пиков было достигнуто с помощью ромбической ячейки с параметрами:

$$a = 7,91 \text{ \AA}; \quad b = 6,12; \quad c = 10,72; \quad z = 4; \quad \text{пр. гр. } P_{nma}$$

Наблюдаемая дифракционная картина и параметры структуры соответствуют недавно исследованной рентгенографически структуре Rb_2SeO_4 /Takahashi I. et al. Acta Cryst., 1987, с43, 179/. Следовательно, при $T > T_2$ $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ превращается в Rb_2SeO_4 в результате химической реакции в твердом состоянии:



Существенно, что такое химическое превращение происходит без разрушения монокристаллического состояния исходного образца.

Контролируемым временем выдержки образца при $T > T_2$ можно достичь сосуществования в фазе II исходного $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и образующегося в результате реакции Rb_2SeO_4 примерно в равных объемах. Время выдержки для монокристаллического образца объемом около $0,25 \text{ см}^3$ составляет примерно 20 минут. После охлаждения до комнатной температуры совместно наблюдаются дифракционные рефлексы от $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в фазе III и Rb_2SeO_4 . Наличие такого состояния в кристалле позволило непосредственно определить взаимную пространственную ориентацию осей элементарных ячеек $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в фазах III и II, а также сосуществующего с ним кристалла Rb_2SeO_4 (рис.11). На рис.12 показана проекция структур Rb_2SeO_4 и $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в фазе II. Видно, что при перестройке структуры $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ в процессе разложения разрушается нитевидный характер группировок $\text{Rb} + \text{SeO}_4$, существующих в фазе II вдоль направления \vec{c}_h и связанных между собой водородными связями.

Рис. 11. Взаимосвязь элементарных ячеек фаз III, II $Rb_3H(SeO_4)_2$ и сосуществующего с ним Rb_2SeO_4 .

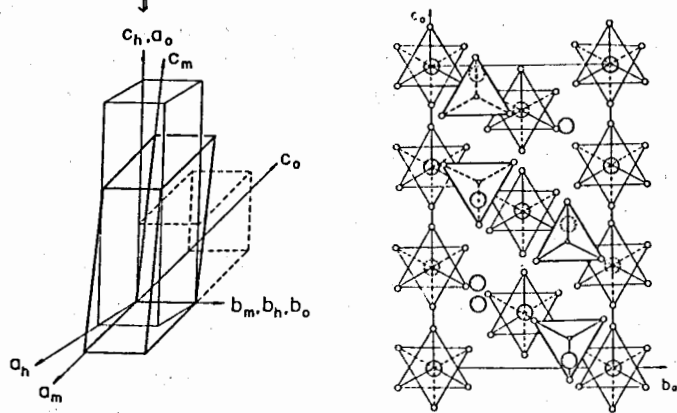


Рис. 12. Проекция структуры $Rb_3H(SeO_4)_2$ в фазе II и Rb_2SeO_4 (тетраэдры Rb_2SeO_4 показаны толстыми линиями).

В результате разложения $Rb_3H(SeO_4)_2$ образуется стабильный каркас анионных групп SeO_4^{2-} и катионов Rb^+ . При этом каждая пара анионов стремится занять близлежащие собственные позиции в структуре Rb_2SeO_4 .

В Заключении изложены основные результаты диссертационной работы, состоящие в следующем:

1. На импульсном реакторе ИБР-2 создан нейтронный дифрактометр по времени пролета с зеркальным нейтронным водородом. Для широкого диапазона длин волн $1 \div 20 \text{ \AA}$ определены основные характеристики дифрактометра - эффективный спектр и функция разрешения, выполнены тестовые эксперименты на моно- и поликристаллах.

2. Методом двухкоординатной нейтронной дифрактометрии проведены систематические исследования фазовых переходов в гидро- и дейтеросульфатов и селенатов цезия и гидробиселената рубидия.

3. В координатах (x, T) изучены фазовые диаграммы кристаллов $Cs(H_{1-x}D_x)SO_4$ и $Cs(H_{1-x}D_x)SeO_4$. Установлено, что в диапазоне от комнатной температуры до -450 K $CsHSO_4$ имеет три фазы (III, II, I), а $CsDSO_4$ и $Cs(H_{1-x}D_x)SeO_4$ только две (II и I). Морфотропная граница перехода $Cs(H_{1-x}D_x)SO_4$ из фазы III в I.

II находится при $x \approx 0.5$. Фазы II и I всех этих кристаллов изоструктурны.

4. На моно- и поликристаллических образцах проведены нейтронографические исследования структуры фазы III $CsHSO_4$, $CsDSO_4$ и $CsDSeO_4$ в фазе II. Установлено, что истинная симметрия этих фаз (в отличие от предшествующих рентгеноструктурных данных) $P2_1/c$. Определены координаты протонов и геометрия водородной связи в структуре.

5. Исследование монокристаллов семейства $CsHSO_4$ показало, что переход в суперионную фазу I обладает замедленной кинетикой и сопровождается разбиением кристаллов на блоки с почти произвольной ориентацией осей.

6. Исследование атомной структуры суперионной фазы I семейства проведено на поликристаллическом $CsHSO_4$. Определены пространственная симметрия и параметры решетки: пр. гр. $I4_1/amd$, $a = b = 5,718(3) \text{ \AA}$; $c = 14,232(9) \text{ \AA}$. Методом Ритвельда установлены координаты всех атомов структуры.

7. На основе установленной структуры фазы I предложен атомный механизм суперионной протонной проводимости, основанный на динамическом беспорядке системы тетраэдров SO_4 и протонов. Симметрия структуры обеспечивает число эквивалентных позиций для тетраэдров в два раза, а протонов в четыре раза превышающее их фактическое количество, что обеспечивает высокий коэффициент диффузии протонов по вакантным позициям.

8. Исследованиями на моно- и поликристаллах водородного и дейтерированного суперионного кристалла $Rb_3H(SeO_4)_2$ в диапазоне $290 \div 650 \text{ K}$ подтверждены наличие структурного фазового перехода при $T = 449 \text{ K}$ и симметрия фаз.

9. Установлено, что при $T \approx 606 \text{ K}$, ранее интерпретировавшаяся как температура структурного фазового перехода, в водородном и дейтерированном $Rb_3H(SeO_4)_2$ происходит химическая реакция разложения в твердом состоянии, в результате которой образуется Rb_2SeO_4 с сохранением монокристаллического состояния образца.

Основные результаты опубликованы в следующих работах:

1. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Горделли В. И., Датт И. Д., Домославский Я., Ле Тхи Кат Тьонг, Миронова Г. М., Назаров В. М., Попа Н., Савенко Б. Н., Шибав В. Д. Нейтронный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2. Конструкция и параметры. - Дубна, 1984, ОИЯИ, 3-84-291. - 12. с.

2. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Датт Н. Д., Савенко Б. Н., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. Особенности фазовых переходов в кристаллах CsHSO_4 и CsDSO_4 по данным дифракции нейтронов. - Дубна, 1984, ОИЯИ, Р14-84-684. - 8 с.
3. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Попа Н. Нейтронный дифрактометр на импульсном реакторе ИБР-2. Определение эффективного спектра нейтронов. - Дубна, 1984, ОИЯИ, Р3-84-765. - 9 с.
4. Балагуров А. М., Белушкин А. В., Бескровный А. И., Вратислав С., Вонсицки Я., Датт И. Д., Длоуга М., Ирак З., Натканец И., Савенко Б. Н., Шувалов Л. А. Кристаллографические данные и симметрия фаз гидросульфатов и гидроселенатов цезия //Краткие сообщения ОИЯИ. Дубна. - 1985. - №13-85. - С.18-28.
5. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Датт И. Д., Сангаа Д. Нейтронографическое уточнение структуры CsHSO_4 при комнатной температуре. - Дубна, 1986, ОИЯИ, Р14-86-555. - 6 с.
6. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Датт И. Д., Шувалов Л. А., Шагина Н. М. Нейтронографическое исследование суперионного фазового перехода в гидро- и дейтероселенатах цезия //Кристаллография. - 1986. - т.31, Вып.6. - С.1087-1094.
7. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Попа Н. Функция разрешения нейтронного дифрактометра на импульсном реакторе ИБР-2. - Дубна, 1987, ОИЯИ, Р3-87-531. - 13 с.
8. Балагуров А. М., Бескровный А. И., Попа Н., Сангаа Д. Определение и анализ структурных факторов поликристаллов на нейтронном дифрактометре ДН-2. - Дубна, 1987, ОИЯИ, Р14-87-744. - 11 с.
9. Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Savenko B.N., Merinov V.V., Dlouha M., Vratislav S., Jirak Z. The room temperature structure of deuterated CsHSO_4 and CsHSeO_4 //phys.stat.sol.(a). - 1987. - v.100.-p. K3-K7.
10. Jirak Z., Dlouha M., Vratislav S., Balagurov A.M., Beskrovnyi A.I., Gordelii V.I., Datt I.D., Shuvalov L.A. A neutron diffraction study of the superionic phase in CsHSO_4 //phys.stat.sol.(a). - 1987.- v.100.-p. K117-K122.

Рукопись поступила в издательский отдел

10 октября 1989 года.