89-592

сообщения
объединенного
института
ядерных
исследований
дубна

Б 241

Р14-89-592

А.И.Баранов [1], А.И.Бескровный, И.Д.Датт [2],
Л.А.Шувалов [1], Н.М.Щагина [1]

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКИЕ ДАННЫЕ ПО ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДАМ В $Rb_3H(SeO_4)_2$

[1]Институт кристаллографии им.А.В.Шубникова
АН СССР, Москва
[2]Московский химико-технологический институт
им.Д.И.Менделеева

1989

1. В последнее время интенсивно исследуются структурные фазовые переходы в кристаллах с короткими водородными связями состава $MeH(AO_4)_2$ ($Me = NH_4, Rb, Cs$; $A = S, Se$) [1-3].

В [1] для кристалла $Rb_3H(SeO_4)_2$ при $T_1 = 449$ К установлен несобственный сегнетоэластический фазовый переход II рода с резким увеличением /примерно в 10^6 раз/ проводимости, обусловленный разупорядочением водородных связей низкотемпературной фазы /фазы III /.

При дальнейшем нагревании при $T_2 = 606$ К наблюдается вторая незначительная /по сравнению с первой/ аномалия проводимости: величина проводимости в этом случае составляла $\sigma \approx 10^{-2}-10^{-1}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$. Аномалия проводимости при $T_2 = 606$ К, по мнению авторов [2], связана с наличием второго структурного фазового перехода II → I.

Структура III [4] и II [1] фаз определена рентгенографически. В фазе III кристалл относится к моноклинной сингонии: $a_m = 10,475$ Å, $b_m = 6,09$ Å, $c_m = 15,418$ Å, $\beta = 102,91°$, $z = 4$, пр. гр. A2/a; в фазе II - к ромбоэдрической: $a_h = 6,118$ Å, $c_h = 22,629$ Å, $z = 3$, пр. гр. $R\bar{3}m$ /гексагональная установка/.

Цель данного исследования $Rb_3H(SeO_4)_2$: первое - нейтронографическое определение пространственных групп, описывающих структуры III и II фаз, и получение информации о кристаллографических данных соединения при $T > T_2$. Первая задача связана с принципиальной возможностью переопределения пространственной группы при нейтронографической локализации в ее структуре атомов водорода /см. [5] /. Решение второй задачи позволило бы высказать предположение о перестройке структуры при $T_2 = 606$ К. Представляет интерес при изучении этого соединения также определить влияние дейтеризации образца на структуру кристалла. С этой целью были измерены дифракционные спектры порошковых водородо- и дейтеросодержащих образцов.

2. Набор дифракционных данных получен на нейтронном дифрактометре по времени пролета ДН-2 [7] на импульсном реакторе ИБР-2. Позиционно-чувствительная детекторная система дифрактометра позволяла проводить измерение функции рассеяния в двумерных секторах обратного пространства: $0,1\ Å^{-1} \le H_{hk\ell} \le 1,5\ Å^{-1}$, $\Delta\theta = \pm 3°$, где $H_{hk\ell}$ - модуль вектора обратной решетки кристалла, $\Delta\theta$ - изменение угла Брэгга. От монокристалла в виде прямоугольного параллелепипеда 1x3x4 мм были измерены порядки от-

ражений от различных кристаллографических плоскостей, включая базовые, фазы III при комнатной температуре и фазы II при $T \simeq 480$ К. При $T \simeq 630$ К /предполагаемая фаза I/ проведено сканирование обратного пространства кристалла в плоскостях (hko), (hoℓ) и (okℓ). В дальнейшем проводилось охлаждение образца до комнатной температуры и повторное сканирование обратного пространства в указанных выше плоскостях, а также дополнительно в плоскостях (hkk). Измерения проводились при фиксированном среднем угле рассеяния $2\theta = 90°$.

3. На основании анализа отражений от монокристалла для III и II фаз подтверждены определенные рентгенографически пространственные группы A2/a /фаза III / и $R\bar{3}m$ /фаза II /. Это следует и из дифракционных спектров порошковых образцов водородо- и дейтеросодержащих аналогов соединения в обеих фазах, что указывает тем самым на полную изоморфность $Rb_3D(SeO_4)_2$ и $Rb_3H(SeO_4)_2$ в исследуемом интервале температур. Параметры элементарных ячеек кристаллов в фазах III и II уточнялись по набору отражений от плоскостей монокристалла, а также при съемке порошковых образцов водородо- и дейтеросодержащего* аналогов при $2\theta = 135°$ при комнатной температуре и температуре $T \simeq 480$ К. Получены следующие значения параметров элементарных ячеек для III и II фаз, которые совпадают в пределах ошибок для $Rb_3H(SeO_4)_2$ и $Rb_3D(SeO_4)_2$: $a_m = 10,478(5)$ Å, $b_m = 6,086(4)$ Å, $c_m = 15,429(6)$ Å, $\beta = 102,90(9)°$, $v = 959,34$ Å^3, $z = 4$; $a_h = 6,115(4)$ Å, $c_h = 22,613(8)$ Å, $v = 732,38$, $z = 3$, что хорошо согласуется с [1,4].

4. При сканировании обратного пространства монокристалла $Rb_3H(SeO_4)_2$ вокруг одного из возможных базисных направлений /съемка при $T = 630$ К и после охлаждения при $T = 290$ К/ установлено наличие гексагональной /или псевдогексагональной/ оси в исследуемой структуре. Однако описание структуры в рамках дифракционных классов тригональной или гексагональной сингоний оказалось невозможным из-за полного или частичного несоблюдения законов систематических погасаний. Полное описание измеренного в этом случае набора дифракционных пиков было достигнуто с помощью ромбической ячейки с параметрами

$$a_0 = 7,96(2)\ \text{Å},\ b_0 = 6,20(2)\ \text{Å},\ c_0 = 10,77(3)\ \text{Å},\ v = 532,0\ \text{Å}^3.$$

Наблюдаемая от монокристалла дифракционная картина для указанных выше двух температур соответствует структуре Rb_2SeO_4, исследованной в [6] рентгенографически при комнатной температуре: $a_0 = 7,961$ Å, $b_0 = 6,161$ Å, $c_0 = 10,794$ Å, $v = 541,0$ Å, $z = 4$, пр. гр. P_{nma}*.

Набор межплоскостных расстояний, полученный из дифракционного спектра поликристаллического образца $Rb_3H(SeO_4)_2$, также указывает на то, что при $T > T_2$ исследуемое соединение полностью переходит в Rb_2SeO_4. Отметим также, что наблюдаемые изменения параметров a, b, c при охлаждении образца от $T = 630$ К до комнатной температуры связаны с термическим сжатием кристалла и составляют $\approx 0,04 \div 0,06$ Å и указывают на отсутствие структурного фазового перехода II → III. Следовательно, при $T \geq T_2$ $Rb_3H(SeO_4)_2$ разлагается, образуя соединение Rb_2SeO_4 в результате химической реакции в твердом состоянии:

$$2Rb_3H(SeO_4)_2 \rightarrow 3Rb_2SeO_4 + SeO_2\uparrow + O_2\uparrow + H_2\uparrow .$$

Существенно, что такое химическое превращение проходит без разрушения монокристаллического состояния исследуемого образца.

5. Характерные двумерные распределения интенсивности некоторых узлов обратной решетки монокристалла $Rb_3H(SeO_4)_2$ в фазах III и II, а также после перестройки структуры в Rb_2SeO_4

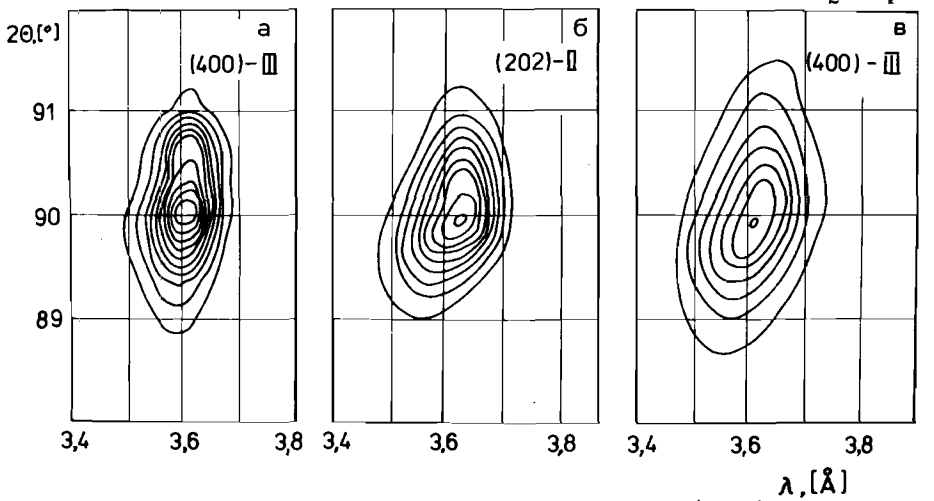


Рис.1. Распределение интенсивности в узле /400/ обратной решетки $Rb_3H(SeO_4)_2$: а – в исходном состоянии до нагрева; б – при температуре 630 К; в – после охлаждения до T=290 К.

* Процент дейтеризации образца составлял ~80%.

* В [6] выбрана установка кристаллографических осей, соответствующая пространственной группе P_{nam}.

представлены на рис.1а,б,в. Из распределений интенсивности в узле /400/ видно, что при фазовом переходе III → II [h00] направление низкотемпературной фазы III переходит в [h0h̄h] направление фазы II /рис.1б/. При дальнейшем нагревании образца до температур, превышающих T_2, и последующем охлаждении до комнатной температуры узел /400/ фазы III сохраняется, и наблюдается его размытие /рис.1в/. Отсутствие в этом направлении каких-либо узлов кристалла Rb_2SeO_4 свидетельствует о том, что [h00] направление обратной решетки фазы III не является главным направлением обратной решетки Rb_2SeO_4. Уширение распределения интенсивности в узле /400/ /рис.1в/ после охлаждения происходит из-за расщепления узла в результате образования доменной структуры [1] при фазовом переходе II → III, так как при повторном нагреве выше T_1 уширение исчезает.

Иная картина наблюдается вдоль [00ℓ] направления обратной решетки фазы III. Как видно из рис.2а,б,в, это направление остается осевым в процессе всего цикла нагрева и охлаждения образца. Сосуществование фаз примерно в равных объемах достигается контролируемым временем выдержки образца при $T > T_2$ и составляет для монокристаллического образца объемом около 0,25 см^3 примерно 20 минут. При охлаждении образца до комнатной температуры наблюдается дифракционная картина, свидетельствующая о сосуществовании в образце в монокристаллическом состоянии структур $Rb_3H(SeO_4)_2$ и Rb_2SeO_4, возникающей при тем-

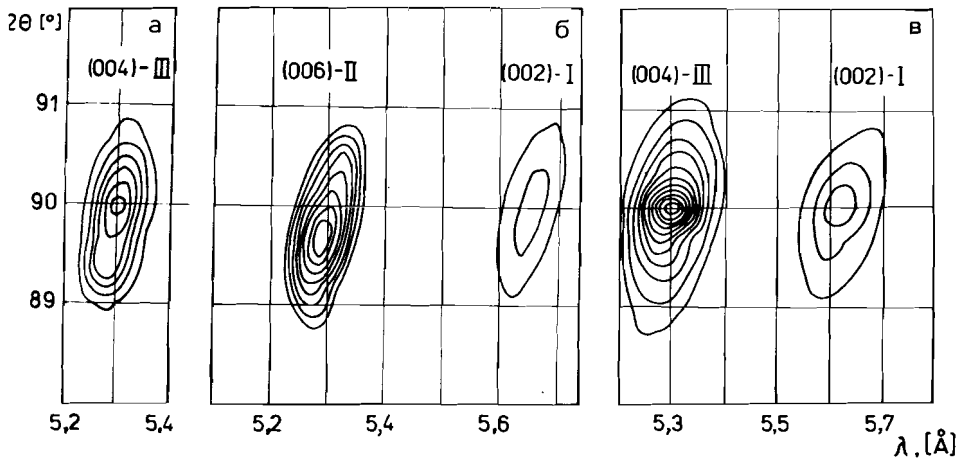


Рис.2. Распределение интенсивности в узле /004/ обратной решетки $Rb_3H(SeO_4)_2$: а – исходное состояние до нагрева; б – при температуре 630 К; в – после охлаждения до T=290 К.

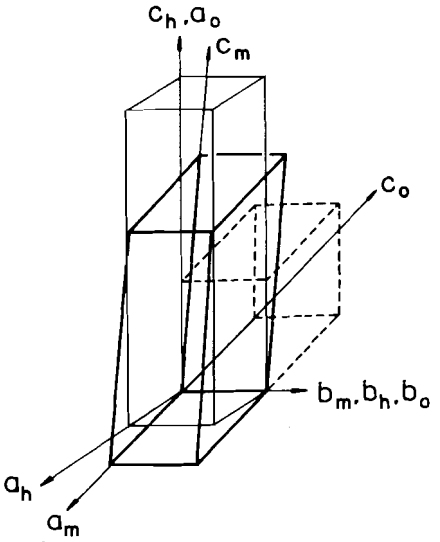
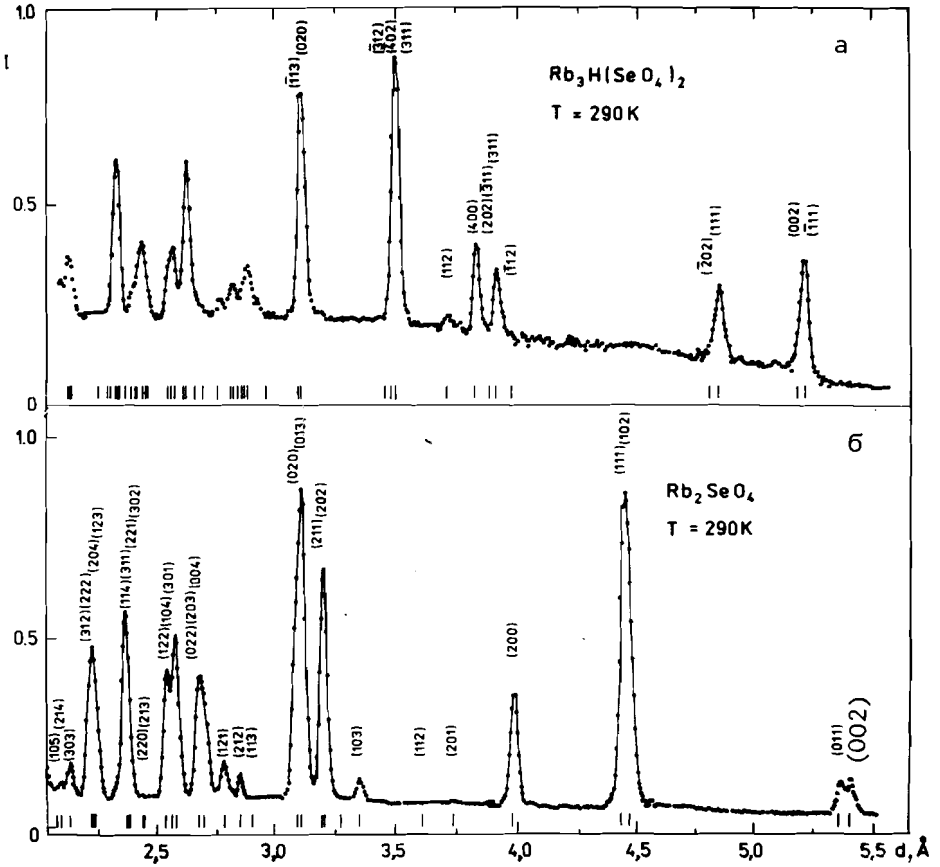


Рис.3. Взаимосвязь элементарных ячеек фаз III, II – $Rb_3H(SeO_4)_2$ и сосуществующего с ним Rb_2SeO_4.

Рис.4. Дифракционные спектры: а – исходного поликристаллического $Rb_3H(SeO_4)_2$, пр.гр. C2/c; б – после нагревания до 620 К и охлаждения до 290 К, пр.гр. P_{nma}.



пературах выше T_2. Схема взаимной пространственной ориентации осей элементарных ячеек $Rb_3H(SeO_4)_2$ в фазах III и II, а также сосуществующего с ним кристалла Rb_2SeO_4 приведена на рис.3.

Вывод о необратимом превращении структуры $Rb_3H(SeO_4)_2$ в Rb_2SeO_4 при нагреве образца нашел подтверждение и при съемке нейтронограммы поликристаллического $Rb_3H(SeO_4)_2$ при комнатной температуре после его охлаждения от $T = 620$ К /рис.4/. Наблюдаемые дифракционные максимумы индицируются расчетными межплоскостными расстояниями ячейки Rb_2SeO_4.

6. Возможная схема перехода фазы II в Rb_2SeO_4 может быть представлена следующим образом /рис.5/. Фазу II в ромбических осях с параметрами $a_0 = c_h = 22{,}61$ Å, $b_0 = b_h = 6{,}12$ Å, $c_0 = 2a_h\cos 30° = 10{,}60$ Å, $z = 6$ сопоставим с элементарной ячейкой структуры Rb_2SeO_4. В выбранных ячейках содержится 18 Rb, 6H, 12 SeO_4 и 8 Rb, 4 SeO_4 соответственно для структур $Rb_3H(SeO_4)_2$ и Rb_2SeO_4. Кристаллографическое описание перестройки фазы II $Rb_3H(SeO_4)_2$ в структуру Rb_2SeO_4 в процессе химической реакции, указанной выше, необходимо проводить с учетом равенства числа атомов Rb в выбранных объемах. Такой баланс достигается для структуры $Rb_3H(SeO_4)_2$ в объеме четырех выбранных ромбических ячеек. В этом объеме при химической реакции образуется девять элементарных ячеек Rb_2SeO_4 с потерей 12 групп SeO_4 и 24 атомов H.

На рис.5 показано пространственное размещение атомов Rb и тетраэдров SeO_4 в Rb_2SeO_4 и в ячейке фазы II $Rb_3H(SeO_4)_2$. Видно, что при перестройке структуры $Rb_3H(SeO_4)_2$ в процессе разложения "нитевидный характер" группировок $3Rb + 2(SeO_4)$, существовавший в фазе II вдоль направления $\vec{c}_h$, соединенных водородными связями между собой, разрушается, и образуется стабильный каркас анионных групп SeO_4^{2-} и катионов Rb^+. При этом каждая пара анионов из группы $3Rb + 2(SeO_4)$ стремится занять близлежащие "собственные" позиции в структуре $Rb_2(SeO_4)$. Эквивалентность пространственного размещения групп $3Rb + 2(SeO_4)$ в структуре Rb_2SeO_4 приводит к тому, что при разложении $Rb_3H(SeO_4)_2$ избыточные группы SeO_4 покидают элементарную ячейку случайным образом.

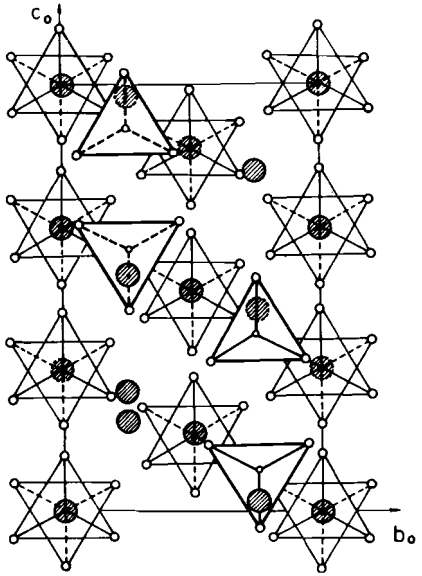


Рис.5. Проекция кристаллической структуры $Rb_3H(SeO_4)_2$ в фазе II и Rb_2SeO_4 /тетраэдры Rb_2SeO_4 показаны толстыми линиями/.

7. Согласно приведенным выше результатам нейтронографического анализа изменение структуры при $T > T_2$ вызвано химическим превращением $Rb_3H(SeO_4)_2 \rightarrow Rb_2SeO_4$. Однако вид аномалий температурных зависимостей проводимости в окрестности $T > T_2$ [1] указывает, что при нагревании $Rb_3H(SeO_4)_2$ до начала разложения, по всей видимости, происходит структурный фазовый переход. В дальнейшем с течением времени наблюдается уменьшение протонной проводимости, вызванное термическим разложением кристалла. В то же время отсутствие изменений в дифракционной картине при T_2 не подтверждает наличия структурного фазового перехода, и аномалия в проводимости в этом случае может быть вызвана диффузией водорода, покидающего кристалл при разложении.

Авторы благодарны А.М.Балагурову и Б.В.Меринову за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И. и др. - Кристаллография, 1987, т.32, с.682.
2. Баранов А.И. и др. - ФТТ, 1987, т.29, в.8, с.2513.
3. Baranov A.I. et al. - Ferroelectrics, 1988, Proceedings of 6-EMF.
4. Макарова И.П., Верин И.А., Щагина Н.М. - Кристаллография, 1986, т.31, в.1, с.178.
5. Балагуров А.М. и др. - ОИЯИ, Р14-86-55, Дубна, 1986.
6. Takahashi I., Onodera A., Shiozaki Y. - Acta Cryst., 1987, c 43, p.179.

Рукопись поступила в издательский отдел
9 августа 1989 года.