## Диэлектрические свойства и проводимость монокристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> при малых концентрациях калия

И.А. Малышкина,<sup>1, а</sup> Е.В. Селезнева,<sup>2, б</sup> И.П. Макарова,<sup>2</sup> Н.Д. Гаврилова<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет,

кафедра физики полимеров и кристаллов. Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2.

<sup>2</sup> Институт кристаллографии имени А.В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, д. 59.

Поступила в редакцию 06.03.2019, после доработки 28.03.2019, принята к публикации 01.04.2019.

Для монокристаллов-суперпротоников ( $K_x(NH_4)_{1-x}$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x = 0.19, 0.27, 0.43) проведены исследования диэлектрических свойств и проводимости методом диэлектрической спектроскопии в интервале частот 0.1 Гц—10 МГц при 223—353 К. Анализ данных выполнен в рамках формализмов частотной зависимости проводимости и электрического модуля. Обнаружено, что при комнатной температуре величина проводимости выращенных кристаллов твердых растворов составляет ~  $10^{-5}$  (Ом·см)<sup>-1</sup>, что соответствует проводимости исходных соединений при повышенных температурах. Величины энергии активации, полученные по данным электрического модуля и проводимости, имеют близкие значения, что указывает на то, что протоны участвуют не только в процессе проводимости, но и в процессе электрической релаксации. Анализ электрического модуля показал, что спектр времен релаксации является недебаевским, а распределение времен релаксации не зависит от температуры. На температурных зависимостях проводимости обнаружены три (для x = 0.19 и 0.27) и две (для x = 0.43) температурных переходов, обусловливающих изменение механизма протонного транспорта.

*Ключевые слова*: суперпротонные монокристаллы, диэлектрическая спектроскопия. УДК: 538.956. РАСS: 77.22.-d, 77.84.-s.

#### введение

Твердые протонные проводники привлекают значительное внимание исследователей в качестве материалов для топливных элементов и разного рода сенсоров [1]. Протонная проводимость характерна для материалов, принадлежащих разным классам, включая системы с водородными связями [2–4].

В последнее время интенсивно исследуются твердые солевые протонные проводники с общей формулой  $M_m H_n (AO_4)_{(m+n)/2} \cdot y H_2O$  (M = K, Rb, Cs, NH4;  $AO_4 = SO_4$ , SeO\_4, HPO\_4, HAsO\_4). Для представителей этого класса соединений, таких как CsHSO\_4 [3], CsH<sub>2</sub>PO\_4 [5], Rb<sub>3</sub>H(SeO\_4)<sub>2</sub> [5], (NH4)<sub>3</sub>H(SO\_4)<sub>2</sub> [6], характерны высокие значения протонной проводимости порядка  $10^{-3}-10^{-2}$  (Oм·см)<sup>-1</sup> в умеренном диапазоне рабочих температур ( $120-300^{\circ}$ C). Повышенная величина проводимости наблюдается в высокотемпературных фазах этих кристаллов и является следствием динамической разупорядоченности сетки водородных связей (всей или частично), возникающей в результате структурных фазовых переходов [7].

В настоящей работе приведены результаты исследования монокристаллов, полученных в солевой системе  $K_3H(SO_4)_2-(NH_4)_3H(SO_4)_2-H_2O$ . Соединения  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ , не являющиеся кристаллогидратами, при сходстве структуры обладают принципиально различной кинетикой фазового перехода, ответственного за разупорядочение водородных связей [6, 8]. Кристаллы  $K_3H(SO_4)_2$  характеризуются аномально медленной кинетикой, тогда как в кристаллах  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ , имеющих близкие структурные параметры, формирование новой фазы происходит с обычной скоростью. Для понимания механизмов фазовых переходов представляет интерес исследование кристаллов твердых растворов этих соединений с различным соотношением компонент.

Использование растворов с различным соотношением компонент приводит к росту кристаллов, отличающихся по структурному типу [9]. Соотношение растворов  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$  от 9:1 до 7:3 приводит к росту монокристаллов, изоструктурных  $K_3H(SO_4)_2$ , 6:4–4:6 — к росту кристаллов с отличным от исходных соединений габитусом и химической формулой  $(K,NH_4)_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ , а 3:7– 1:9 — к росту монокристаллов, имеющих такой же структурный тип, как и высокотемпературная фаза  $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ .

Для выяснения влияния замещения на физические свойства кристаллов нами исследованы образцы, полученные при соотношении K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>: и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> ≈ 1:9, 2:8 и 3:7. Выращенные монокристаллы относятся к пространственной группе симметрии R3 и имеют структурную формулу (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. На рис. 1 представлена модель атомной структуры кристалла (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Вершины тетраэдров SO<sub>4</sub> соединены водородной связью длиной 3.35 Å. Позиции атомов водорода на этих связях, как и ориентация водородных связей, являются динамически разупорядоченными. По тепловым и оптическим свойствам выращенных монокристаллов при температурах выше комнатной каких-либо аномалий не было зарегистрировано.

#### 1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Монокристаллы  $(K(NH_4)_{1-x})_m H_n(SO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ были выращены методом управляемого снижения растворимости в группе «Водораствор» ИК РАН.

<sup>&</sup>lt;sup>*a*</sup> E-mail: malysh@polly.phys.msu.ru

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> E-mail: msdmitricheva@yandex.ru



Рис. 1. Атомная структура кристалла (К,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Показаны позиции атомов K1/N1, K2/N2, тетраэдры SO<sub>4</sub>, соединенные водородными связями [10]

Образцы, выращенные из растворов с соотношением  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2 \approx 3:7 - 1:9$ , представляли собой прозрачные кристаллы в форме тонких пластинок. Исследования химического состава монокристаллов проведены с использованием растрового электронного микроскопа FEI Quanta 200 3D FIB с ионной пушкой (FEI, США), оборудованного приставкой EDXS для рентгеновского энергодисперсионного микроанализа (EDAX Inc., Mahwah, NJ, США) при ускоряющем напряжении 15 кВ в режиме высокого вакуума (6.95 Па). Спектры снимались с чистой и плоской поверхности свежих сколов монокристаллов. Для расчета элементного состава была использована программа расчета EDAX с поправками на атомный номер, поглощение и флюоресценцию.

По результатам исследования химического состава методом растровой электронной микроскопии установлено, что использование растворов K<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> с отношениями 1:9, 2:8 и 3:7 приводит к росту кристаллов, содержащих 4.44, 6.31 и 9.82 мол.% калия и 18.97, 17.13 и 13.61 мол.% азота соответственно. Таким образом, химические формулы кристаллов (K,NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, полученных из растворов с соотношениями 1:9, 2:8 и 3:7, можно записать как  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$ , где x = 0.19, 0.27и 0.42 соответственно. Для кристаллов с соотношением исходных компонент в растворе  $\approx 3.7$  было проведено уточнение заселенности позиций калия и азота методом рентгеноструктурного анализа по данным, полученным с использованием рентгеновского и синхротронного излучений, и уточнена химическая формула —  $(K_{0.43}(NH_4)_{0.57})_3H(SO_4)_2$  [10], т.е. x = 0.43. Можно сделать вывод, что предварительно полученные данные методом EDAX дают достаточно надежную оценку состава образцов.

Для исследований методом диэлектрической спектроскопии на плоскую поверхность подготовленных образцов (толщиной ~1 мм, площадью не менее 10 мм<sup>2</sup>) наносили электроды из серебряной пасты и, используя ее же, наклеивали медные контакты. Измерения проводили на широкополосном диэлектрическом спектрометре Novocontrol Concept 40 в интервале частот  $10^{-1}-10^7$  Гц при 223–353 К. Направление измерений соответствовало направлению оси третьего порядка.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Метод измерений электрической релаксации широко используется для изучения динамики диффузии ионов в разнообразных материалах. Он дает нам информацию о комплексной диэлектрической проницаемости  $\varepsilon^*(f) = \varepsilon'(f) - i\varepsilon''(f)$  и комплексной ACпроводимости  $\sigma^*(f) = \sigma'(f) + i\sigma''(f)$ , которые связаны между собой соотношением  $\sigma^*(f)=i\omegaarepsilon_0arepsilon''(f),$ где  $\varepsilon_0$  — диэлектрическая проницаемость вакуума,  $\omega = 2\pi f$  — круговая частота. Еще одна величина, часто используемая для анализа динамики носителей заряда, — комплексный электрический модуль, обратно пропорциональный комплексной диэлектрической проницаемости [11]  $M^*(f) \equiv 1/\varepsilon^*(f) =$ = M'(f) + iM''(f). Эти три способа представления данных эквивалентны, так как являются результатом одного эксперимента, однако несут в себе взаимодополняющую информацию.

Мы не будем приводить исходные экспериментальные данные для кристаллов всех трех составов, так как полученные кривые имеют сходный вид; а для примера на рис. 2, 3, 4 будут представлены результаты для образца с x = 0.27, полученного при соотношении  $K_3H(SO_4)_2$  и  $(NH_4)_3H(SO_4)_2 \approx 2:8$ .



Рис. 2. Частотные зависимости действительной  $\varepsilon'$  (a) и мнимой  $\varepsilon''$  (б) частей комплексной диэлектрической проницаемости для x = 0.27 в интервале 223–353 К (с шагом 10 К)



Рис. 3. Частотные зависимости действительной тангенса угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  (*a*) и AC проводимости  $\sigma'$  (*б*) для x = 0.27 в интервале 223–353 К (с шагом 10 К)



Рис. 4. Частотные зависимости мнимой части электрического модуля M''(f) для x = 0.27 в интервале 223–353 К (с шагом 10 К)

#### 2.1. Диэлектрические свойства

На рис. 2 показаны спектры действительной и мнимой частей комплексной диэлектрической проницаемости во всем исследованном интервале температур для x = 0.27. На высоких частотах  $\varepsilon'(f)$  (рис. 2, *a*) стремится к предельному значению  $\varepsilon'_{\infty} \sim 30$ , отражающему процессы высокочастотной поляризации. При понижении частоты наблюдается ступенчатое увеличение (дисперсия)  $\varepsilon'(f)$  с амплитудой  $\Delta \varepsilon \sim 3000$  и характерный максимум на зависимостях  $\varepsilon''(f)$  в том же интервале частот (рис. 2,  $\delta$ ), которые сдвигаются в высокочастотную область при повышении температуры, демонстрируя релаксационное поведение. При дальнейшем понижении частоты  $\varepsilon'(f)$  и  $\varepsilon''(f)$  интенсивно возрастают, достигая в низкочастотном пределе значений  $\sim 10^7$ . Такие высокие

значения  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$ , очевидно, не отражают диэлектрические свойства материала, а являются следствием эффектов, связанных с движением носителей заряда. В частности, дисперсия  $\varepsilon'(f)$  с высокой амплитудой, наблюдаемая в среднем интервале частот, связана с поляризацией, обусловленной движением ионов по отношению к неподвижной матрице (релаксацией проводимости), а интенсивный рост  $\varepsilon'$  в низкочастотной области — с накоплением заряда на границе между материалом и электродом (электродная поляризация, или поляризация пространственного заряда) [12].

Изменения фактора диэлектрических потерь tg  $\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$  от частоты показаны на рис. 3, *а* для различных температур. Высокие значения tg  $\delta$  подтверждают вывод о значительном вкладе проводимости в диэлектрическую проницаемость кристаллов. Ярко выраженные пики на зависимости tg  $\delta(f)$  смещаются в сторону высоких частот с ростом температуры, что говорит об их релаксационной природе.

Температурная зависимость частоты максимума пика tg  $\delta(f)$ ,  $f_{tg\delta}$  показана в аррениусовских координатах log  $f_{tg\delta}(10^3/T)$  на рис. 5 для x = 0.27. На данной зависимости можно выделить три температурные области, обозначенные как 1, 2 и 3, в каждой из которых данные хорошо описываются уравнением Аррениуса

$$f_{\mathrm{tg}\,\delta} = f_0 \exp(-E_{\mathrm{tg}\,\delta}/kT),\tag{1}$$

где  $f_0$  — предэкспоненциальный фактор,  $E_{\mathrm{tg}\,\delta}$  — энергия активации, k — постоянная Больцмана. Рассчитанные энергии активации для каждого температурного интервала, а также температуры, при которых изменяется величина энергии активации, представлены для всех трех кристаллов в таблице.

#### 2.2. АС- и DС- проводимость

Изучение электрической проводимости позволяет получить достоверную информацию о механизмах переноса заряда в материалах. Типичная частотная зависимость AC-проводимости  $\sigma'$  ионных проводников представляет собой частотно-независимый участок (плато) на низких частотах, который отражает проводимость на постоянном токе (DC-проводимость)  $\sigma_{DC}$ , и степенную зависимость на высоких частотах:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + A\omega^s, \tag{2}$$

где A — температурно-зависимая постоянная, s — показатель степени, характеризующий взаимодействие между подвижными ионами и окружением [13]. В большинстве случаев для ионных проводников s лежит в диапазоне от 0.6 до 1 [14].

Температурное поведение степенного параметра *s* позволяет определить природу механизма проводимости. Для изучения характера проводимости предлагается ряд теоретических моделей, которые основаны на прыжковом механизме транспорта носителей заряда: квантово-механическое туннелирование (QMT) [15], модель согласованных прыжков зарядов через энергетический барьер (CBH) [16], туннелирование перекрывающихся поляронов большого



Рис. 5. Диаграммы Аррениуса для частот максимумов tg  $\delta(f)$ , M'' и величины DC проводимости  $\sigma_{DC}$  для x = 0.27 (a) и сравнительная диаграмма  $\log \sigma_{DC}(10^3/T)$  для кристаллов (K<sub>x</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> разного состава (б)

Таблица. Значения энергии активации для трех температурных областей (1, 2, 3), полученные по данным tg  $\delta(f)$  ( $E_{tg \delta}$ ), DC-проводимости  $\sigma_{DC}$  ( $E_{DC}$ ) и электрического модуля ( $E_M$ ), температуры границ между областями ( $T_{12}$ ,  $T_{23}$ ), а также значения параметра  $\beta$  для кристаллов ( $K_x(NH_4)_{1-x}$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> разного состава

x	$E_{\mathrm{tg}\delta},$ эВ			$E_{DC}$ , эВ			<i>Е</i> <sub><i>M</i></sub> , эВ		<i>T</i> <sub>12</sub> , K	T <sub>23</sub> , K	β
	1	2	3	1	2	3	1	2			
0.19	0.57	0.46	0.35	0.56	0.45	0.4	0.57	0.46	260	311	0.86
0.27	0.6	0.48	0.37	0.6	0.48	0.4	0.6	0.5	260	308	0.77
0.43	0.69	0.46	_	0.69	0.49	_	0.7	0.6	287*	_	0.57

\*Для x = 0.43 была обнаружена только одна температура изменения величины энергии активации, обозначенная на рис. 5, 6 как  $T^*$ 

радиуса (OLPT) [17] или неперекрывающихся поляронов малого радиуса (NSPT) [18]. Для каждой из этих моделей характерно различное поведение s(T). Так, согласно модели QMT,  $s \sim 0.8$  и не зависит (или слабо зависит) от температуры; для модели CBH s(T) уменьшается с ростом температуры; согласно модели NSPT, s(T) растет с увеличением температуры, а OLPT предсказывает зависимость s как от температуры, так и от частоты.

На рис. 3,  $\delta$  показаны частотные зависимости проводимости  $\sigma'$  при различных температурах. Из рисунка видно, что можно выделить три характерные области: область плато и возрастающий участок кривой, описываемые уравнением (2), а также частотный диапазон слева от области плато, в котором проводимость падает с понижением частоты. Наличие такого участка свидетельствует о формировании электродной поляризации [19].

При комнатной температуре величина проводимости  $\sigma_{DC} \sim 10^{-5} (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$  для x = 0.19 и 0.29 и чуть ниже (~ 5 · 10<sup>-6</sup> (Ом·см)<sup>-1</sup>) для x = 0.43. Это почти на два порядка выше, чем у исходного соединения (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(HSO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> [6].

Полученные экспериментальные данные были проанализированы при помощи уравнения (2). Температурные зависимости  $\sigma_{DC}$  в координатах Аррениуса показаны на рис. 5, a - для x = 0.27,  $\delta - сравне$ ние для трех образцов), температурная зависимостьпараметра <math>s - на рис. 6. Из рис. 5, a видно, что зависимость  $\log \sigma_{DC}(10^3/T)$  полностью повторя-



Рис. 6. Температурные зависимости степенного параметра s (2) для кристаллов ( $K_x(NH_4)_{1-x}$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> разного состава

ет температурную зависимость частоты максимумов  $\lg \delta(f)$ ; а каждый прямолинейный участок описывается аррениусовским соотношением, аналогичным уравнению (1):

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp(-E_{DC}/kT). \tag{3}$$

Соответствующие энергии активации  $E_{DC}$  представлены в таблице. Здесь необходимо отметить, что, в отличие от образцов x = 0.19 и x = 0.27,

для x = 0.43 были выделены только две температурные области с различными энергиями активации, температурная граница между которыми обозначена как  $T^*$ .

Как видно из рис. 6, зависимость степенного параметра s от температуры немонотонная для всех трех составов: вплоть до определенной температуры s(T) уменьшается, а затем растет. Температуры, при которых наблюдаются минимальные значения s(T), составили 253, 245 и 267 К для x = 0.19, 0.27 и 0.43 соответственно, что на несколько градусов ниже, чем температуры  $T_{12}$  и  $T^*$ , при которых меняется наклон активационных зависимостей проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь (см. таблицу, рис. 5). Смена характера температурной зависимости s(T) свидетельствует о том, что при данных температурах происходит смена механизма проводимости от СВН к NSPT (согласно упомянутым выше моделям).

#### 2.3. Формализм электрического модуля

С целью более детального исследования механизмов проводимости часто используют формализм электрического модуля. Основное преимущество этого метода — то, что в нем подавляется вклад от электродной поляризации, который доминирует в формализме диэлектрической проницаемости. Комплексный электрический модуль определяется как преобразование Фурье функции электрической релаксации  $\phi(t)$ , которая описывает временную зависимость электрического поля внутри материала [20]

$$M^* = M' + iM'' = M_{\infty} \left[ 1 - \int_0^\infty e^{-i\omega t} \left( -\frac{d\phi(t)}{dt} \right) dt \right],$$
(4)

где  $M_{\infty} = \lim_{\omega \to \infty} M' = 1/\lim_{\omega \to \infty} \varepsilon' = 1/\varepsilon_{\infty}.$ 

Релаксация электрического поля, происходящая из-за движений ионов, обычно хорошо описывается эмпирической функцией Кольрауша—Вильямса— Уоттса (KWW)  $\phi(t) = \exp\left[-(t/\tau_m)^{\beta}\right]$  (0 <  $\beta$  < 1), где  $\tau_m$  и  $\beta$  — время релаксации проводимости и степенной параметр Кольрауша соответственно. Параметр  $\beta$  характеризует отклонение от дебаевской зависимости ( $\beta = 1$ ), т.е. чем ниже  $\beta$ , тем более уширено распределение времен релаксации.

В эксперименте комплексный электрический модуль определяется как обратная величина к комплексной диэлектрической проницаемости [11]:

$$M^{*}(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^{*}(\omega)} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^{2} + \varepsilon''^{2}} + i\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^{2} + \varepsilon''^{2}}.$$
 (5)

В общем случае при наличии процесса проводимости на частотной зависимости мнимой части модуля M'' будет наблюдаться пик, в то время как на соответствующей зависимости  $\varepsilon''$  он отсутствует. Однако для случая диэлектрических релаксационных процессов пик будет наблюдаться и на зависимостях  $\varepsilon''(f)$ , и на M''(f). Таким образом, сравнение экспериментальных данных в формализмах  $\varepsilon^*$  и  $M^*$  позволяет отделить диэлектрические релаксационные процессов провессов проводимости [21].

На рис. 4 показаны частотные зависимости M''(f)для ряда температур для x = 0.27. На графике наблюдается интенсивный пик M''(f), который сдвигается в сторону высоких частот при повышении температуры. Данный пик указывает на переход (при понижении частоты) от локализованных к направленным движениям носителей заряда. На частотах слева от частоты пика заряды способны перемещаться на дальние расстояния, т. е. совершать успешные прыжки между центрами локализации, тогда как на частотах выше частоты пика подвижность зарядов ограничена их потенциальными ямами.

Чтобы получить характерные параметры носителей заряда, такие как энергия активации и частота релаксации, необходимо численно аппроксимировать спектры электрического модуля. Для анализа экспериментальных данных в частотной области использовали модификацию функции KWW, предложенную Бергманом [22]:

$$M''(f) = \frac{M''_{\max}}{1 - \beta + \frac{\beta}{1 + \beta} \left[\beta \left(\frac{f}{f_M}\right) + \left(\frac{f}{f_M}\right)^{-\beta}\right]}, \quad (6)$$

где  $M''_{\rm max}$  — максимальное значение мнимой части модуля,  $f_M = 1/(2\pi\tau_m)$  — частота пика M''(f). Полученные в результате аппроксимации температурные зависимости частоты пика  $f_M$  показаны на рис. 5, для x = 0.27, а величины параметра  $\beta$ для всех составов — в таблице. Величина  $\beta$  от температуры не зависит и понижается с увеличением концентрации калия. Чем ниже  $\beta$ , тем выше концентрация ионов или сильнее их взаимодействие с окружающей матрицей.

Как видно из рис. 5, *a*, зависимость  $\log f_M(10^3/T)$ , аналогично  $\log \sigma_{DC}(10^3/T)$  и  $\log f_{\mathrm{tg}\,\delta}(10^3/T)$ , описывается прямолинейными участками, каждый из которых удовлетворяет уравнению Аррениуса

$$f_M = f_0 \exp(-E_M/kT). \tag{7}$$

Полученные значения энергии активации  $E_M$  и температуры ее изменения указаны в таблице (здесь следует отметить, что, поскольку для одной и той же температуры пик M''(f) расположен выше по частоте, чем пик  $\operatorname{tg} \delta$  и область плато на зависимости  $\sigma'(f)$ , то при высоких температурах он покидает частотный интервал, поэтому данные для области 3 отсутствуют).

#### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Как было отмечено выше, выращенные кристаллы имеют такой же структурный тип, как и высокотемпературная фаза (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Известно, что кристалл (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> претерпевает несколько фазовых переходов: при повышении температуры от комнатной наблюдается фазовый переход при ~413 К из сегнетоэластической фазы II в суперионную фазу I [23], а при понижении температуры — структурные переходы при 265 и 133 К [24]. ЯМР-исследования показали [25], что фазовые переходы в кристалле сопровождаются изменениями характера молекулярных движений ионов NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. В данном кристалле присутствуют два типа протонов: «аммонийные» протоны, релаксация которых в основном определяется затрудненными вращательными движениями NH<sub>4</sub>-групп, и протоны, формирующие водородные связи между группами SO<sub>4</sub> и релаксация которых в основном определяется движениями сульфат-иона.

Принято считать, что высокая протонная проводимость в суперионной фазе проходит по механизму Гротгуса, имеющего две стадии [26]. Первая стадия — движение протона в пределах одной водородной связи и формирование группы H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (движение протона внутри связи), а вторая стадия включает в себя разрыв водородной связи одновременно с переориентированием целой группы и формированием новой водородной связи (движение протона между связями). В результате протоны приобретают способность к направленной диффузии. Однако каждый отдельный процесс переноса протона (прыжки внутри связи или перенос между связями, обусловленный динамикой сульфат-иона) может давать свой вклад в проводимость с различными энергиями активации [27]. Необходимо отметить отличие реализации механизма Гротгуса, например в воде, от механизма в суперионных фазах, в которых существенную роль играет динамическое разупорядочение атомов О в группах АО<sub>4</sub>, что и обусловливает при суперпротонном фазовом переходе изменение системы водородных связей в принципиально новую динамически разупорядоченную систему с увеличенным числом симметрично-эквивалентных, значит и энергетически эквивалентных позиций протонов [7].

Полученные нами экспериментальные данные указывают на следующие особенности температурного поведения проводимости изученных кристаллов. Вопервых, это наличие двух критических температур для x = 0.19 и 0.27, при которых происходит изменение величины энергии активации,  $-T_{12} \sim 260~{
m K}$ и  $T_{23} \sim 311$  К, в то время как для x = 0.43наблюдалась только одна такая температура (290 К). И во-вторых, наличие минимума на температурной зависимости степенного параметра s, указывающего на смену механизмов проводимости от согласованных прыжков протонов через энергетический барьер к туннелированию неперекрывающихся поляронов малого радиуса. Доказано, что поляронный механизм может относиться не только к электронам, но и к протонам [28]. При этом подвижность протона может быть рассмотрена как серия сопровождающихся фононами прыжков [2, 29], по аналогии с поляронной электропроводностью в оксидах металлов.

Обращает на себя внимание близость температуры  $T_{12}$  и температуры структурного фазового перехода в кристалле (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (265 K), сопровождающегося небольшими поворотами групп NH<sub>4</sub> и SO<sub>4</sub>. Оптическими и тепловыми методами в исследуемых кристаллах при температурах выше комнатной никаких фазовых переходов обнаружено не было, и можно предположить существование перехода с понижением симметрии при понижении температуры (из тригональной в более низкую симметрию). При этом возможно изменение положения протона на водородной связи и его взаимодействия с окружающими ионами кристаллической решетки. Вторая критическая температура ( $T_{23} \sim 311$  K) может быть связана с изменением характера молекулярного движения группы NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Методом ЯМР было показано [25], что в этой области температур в кристалле (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> наблюдается молекулярное движение группы NH<sub>4</sub><sup>+</sup> с энергией активации 0.37 эВ, которая близка к полученному нами значению в области 3 (0.4 эВ).

Нужно отметить, что по характеру температурной зависимости образец состава (K<sub>0.43</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>0.57</sub>)<sub>3</sub>× ×H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (выращенный из раствора при соотношении 3:7) отличается от остальных. Для него обнаружена только одна температура изменения энергии активации, которую можно соотнести с температурой  $T_{12}$ . Возможно, соответствующая температура T<sub>23</sub> для этого состава лежит выше изученного интервала температур. Кроме того, при температуре ниже комнатной величина проводимости для данного образца почти на порядок ниже, чем для остальных составов. Это может указывать на то, что в направлении оси c «аммонийные» протоны играют значительную роль в проводимости, которая при низких температурах падает из-за уменьшения их концентрации.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом диэлектрической спектроскопии изучены диэлектрические свойства и проводимость кристаллов-суперпротоников ( $K_x(NH_4)_{1-x}$ )<sub>3</sub>H(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (x = 0.19, 0.27, 0.43) в диапазоне температур 223–353 К. Вид диэлектрических спектров указывает на то, что диэлектрические свойства в основном обуславливаются подвижностью носителей заряда (протонов).

Анализ температурного поведения DC-проводимости показал наличие трех (x = 0.19, 0.27) или двух (x = 0.43) температурных интервалов с различными энергиями активации, что предполагает наличие структурных фазовых переходов. Изменение механизмов проводимости в области  $260 \pm 20$  К (от коррелированных прыжков через барьер к поляронному туннелированию) также было обнаружено при анализе AC-проводимости, частотная зависимость которой была описана при помощи универсального степенного закона с температурно-зависимым степенным параметром.

Релаксация проводимости подвижных ионов была изучена в рамках формализма электрического модуля. Анализ спектров электрического модуля при помощи функции KWW показал, что процесс релаксации имеет недебаевскую природу. Значения энергии активации электрического модуля, проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь во всем интервале температур оказались близкими, что указывает на то, что протоны участвуют не только в процессе проводимости, но и в процессе электрической релаксации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 17-53-45107). Кристаллические материалы были получены в рамках темы НИР «Развитие и применение методов диагностики неорганических, органических материалов с использованием рентгеновского и синхротронного излучений электронов и нейтронов».

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Norby T. // Sold State Ionics. 1999. 125. P. 1.
- 2. Kreuer K.-D. // Chem. Mater. 1996. 8, N 3. P. 610.
- 3. Баранов А. И., Шувалов Л. А., Щагина Н. М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. **36**, № 11. С. 381. (Baranov A. I., Shuvalov L. A., Schagina N. M. // JETP Lett. 1982, **36**, N 11. P. 459.)
- 4. *Макарова И. П.* // Физика твердого тела. 2015. **57**, № 3. С. 432 (*Makarova I. P.* // Phys. Solid State. 2015. **57**, N 3. P. 442.)
- Haile S. M., Chisholm C. R. I., Sasaki K. et al. // Faraday Discuss. 2007. 134. P. 17.
- Sohn Y. J., Sparta K. M., Meven M. et al. // Solid State Ionics, 2013. 252. P. 116.
- Баранов А.И., Макарова И.П., Мурадян Л.А., Трегубченко А.В. и др. // Кристаллография. 1987. 32, № 3. С. 682.
- Макарова И.П., Черная Т.С., Филаретов А.А. и др. // Кристаллография. 2010. 55, № 3. С. 429. (Makarova I. P., Chernaya T. S., Filaretov A. A. et al. // Crystallogr. Rep. 2010. 55, N 3. P. 393.)
- 9. Dmitricheva E. V., Makarova I. P., Grebenev V. V. et al. // Solid State Ionics. 2014. 268, Part A. P. 68.
- Selezneva E. V., Makarova I. P. Malyshkina I. A. et al. // Acta Cryst. 2017. B73, P. 1105.
- Majhi K., Vaish R., Paramesh G., Varma K. B. R. // Ionics 2013. 19, N 1. P. 99.

- 12. Sidebottom D. L., Roling B., Funke K. // Phys. Rev. B. 2000. 63. 024301.
- 13. Jonscher A. K. // Nature. 1977. 267. P. 673.
- Dyre J. C., Schrøder T.B. // Rev. Mod. Phys. 2000. 72, N 3. P. 873.
- 15. Ghosh A. // Phys. Rev. B. 1990. 41, N 3. P. 1479.
- 16. Pike G. E. // Phys. Rev. B. 1972. 6, N 4. P. 1572.
- 17. Long A. R. // Adv. Phys. 1982. 31, N 5. P. 553.
- 18. Ghosh A. // Phys. Rev. B. 1990. 42, N 9. P. 5665.
- Emmert S., Wolf M., Gulich R. et al. // Eur. Phys. J. B. 2011. 83. P. 157.
- 20. Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R. // Phys. Chem. Glasses. 1972. 12, N 6. P. 171.
- 21. Gerhardt R. // J. Phys. Chem. Solids. 1994. 55, N 12. P. 1491.
- 22. Bergman R. // J. Appl. Phys. 2000. 88, N 3. P. 1356.
- 23. Gesi K. // J. Phys. Soc. Japan. 1976. 41, N 4. P. 1437.
- 24. Gesi K. // Phys Status Solidi a. 1976. 33, N 2. P. 479.
- Lim A. R., Jeong S.-Y. // J Phys: Condens Matter. 2006.
   18. P. 6759.
- 26. Belushkin A. V., Carlile C.J., Shuvalov L.A. // Ferroelectrics. 1995. 167, N 1. P. 21.
- Pavlenko N. I., Statsyuk I. // J. Phys.: Condens. Matter, 2001. 13, N 18, P. 4081.
- Braun A., Chen Q. // Nature Communications. 2017. 8. P. 15830.
- Krasnoholovets V. V., Tomchuk P. M., Lukyanets S. P. // Advances in Chemical Physics. 2003. 125. P. 351.

# Dielectric Properties and Conductivity of $(K,NH_4)_3H(SO_4)_2$ Single Crystals at Low Potassium Concentrations

## I. A. Malyshkina<sup>1,a</sup>, E. V. Celezneva<sup>2,b</sup>, I. P. Makarova<sup>2</sup>, N. D. Gavrilova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of polymers and crystals physics, Faculty of Physics, Lomonosov Moscow State University. Moscow 119991, Russia.

<sup>2</sup>Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre "Crystallography and Photonics", Russian Academy of Sciences. Moscow 119333, Russia.

E-mail: <sup>a</sup>malysh@polly.phys.msu.ru, <sup>b</sup>msdmitricheva@yandex.ru.

The dielectric spectro scopymethod was used to study the dielectric properties and conductivity of superprotonic single crystals  $(K_x(NH_4)_{1-x})_3H(SO_4)_2$  (x = 0.19, 0.27, 0.43) in the 0.1 Hz-10 MHz frequency range and the 223–353 K temperature interval. An analysis of experimental data was carried out using the formalisms of AC conductivity and the electric modulus. The room temperature value of DC conductivity of the studied crystals obtained from solid solutions was approximately  $\sim 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ , which corresponds to the conductivity values of the initial compounds at high temperatures. The comparable values of the activation energy of both DC conductivity and modulus spectrum suggest that protons are involved not only in the conductivity, but also in the process of electric relaxation. Modulus analysis indicated the temperature independent distribution of relaxation times and the non-Debye behavior in these materials. The temperature dependence of DC conductivity exhibits three (for x = 0.19 and 0.27) and two (for x = 0.43) temperature intervals with different activation energies, which indicates the presence of structural transitions that cause a change in the mechanism of proton transport.

*Keywords*: superprotonic single crystals, dielectric spectroscopy. PACS: 77.22.-d, 77.84.-s. *Received 06 March 2019*.

English version: Moscow University Physics Bulletin. 2019. 74, No. 4. Pp. 392–399.

#### Сведения об авторах

- 1. Малышкина Инна Александровна канд. физ.-мат. наук, доцент, ст. науч. сотрудник; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: malysh@polly.phys.msu.ru.
- 2. Селезнева Елена Вячеславовна канд. физ.-мат. наук, мл. науч. сотрудник, тел.: (499) 135-24-20, e-mail: msdmitricheva@yandex.ru.
- 3. Макарова Ирина Павловна доктор физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник, тел.: (499) 135-24-20, e-mail: makarova@crys.ras.ru.
- 4. Гаврилова Надежда Дмитриевна доктор физ.-мат. наук, профессор, вед. инженер; тел.: (495) 939-44-08, e-mail: gavril@polly.phys.msu.ru.