

ТЕМПЕРАТУРНЫЙ ГИСТЕРЕЗИС И СКРЫТАЯ ТЕПЛОТА ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ 208К В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ RbAg_4I_5

В.Н.Андреев, В.Г.Гоффман, А.А.Гурьянов,

Б.П.Захарченя, Ф.А.Чудновский

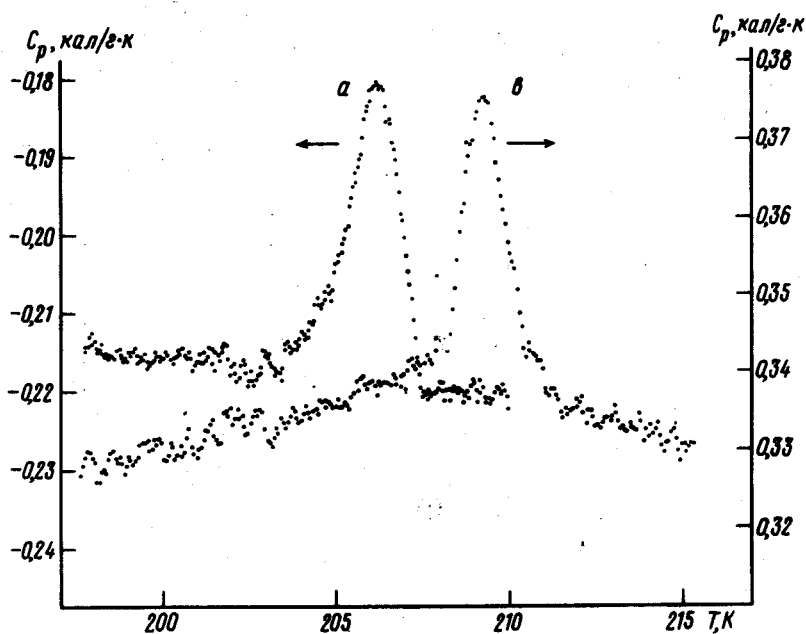
Исследована температурная зависимость теплоемкости монокристаллов RbAg_4I_5 в окрестности фазового перехода 208К. Показано, что этот переход обладает гистерезисом теплоемкости и оптических свойств кристалла и сопровождается выделением скрытой теплоты (70 кал/моль). На основании этих результатов сделан вывод о том, что фазовый переход при 208К в RbAg_4I_5 является переходом первого рода.

RbAg_4I_5 — типичный представитель семейства суперионных проводников. Этот материал всесторонне изучается в последнее время как в чисто научном плане, в связи с выяснением природы суперионного состояния и механизмов фазового перехода, так и в свете возможных применений его в технике. В зависимости от температуры окружающей среды RbAg_4I_5 находится в одной из трех фаз: α , β , γ ¹. Фазы α и β характеризуются суперионной проводимостью, тогда как фаза γ не суперионная. При $T \sim 122\text{К}$ имеет место фазовый переход (ФП) из фазы γ в фазу β . Это — переход первого рода, сопровождаемый скачкообразным изменением электропроводности более чем на два порядка и обладающий температурным гистерезисом². Второй переход (из суперионной фазы β в суперионную фазу α) происходит при $T \sim 208\text{К}$. Большинство авторов считают его фазовым переходом второго рода. В качестве экспериментальных доказательств такого подхода приводятся обычно факт плавного изменения электропроводности в окрестности перехода³, а также возможность описать температурное изменение теплоемкости и оптических свойств при переходе с помощью критических индексов в модели Изинга^{4,5}. Ряд авторов, правда, указывает на наличие в этом переходе признаков фазового перехода первого рода⁶⁻⁸.

В этой работе мы приводим экспериментальные доказательства того, что ФП ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) в RbAg_4I_5 является переходом первого рода и сопровождается выделением скрытой теплоты и температурным гистерезисом.

Монокристаллы для исследований были выращены изотермическим методом из ацетонного раствора RbI и AgI ⁹. Размеры кристаллов достигали $\sim 10 \times 12 \times 8 \text{ мм}^3$. Специальные методы очистки и примененная технология роста позволили получить монокристаллы со степенью загрязнения основными контролируруемыми примесями не выше, чем 10^{-4} вес.%. Ве-

личина ионной проводимости, которая также является характеристикой чистоты RbAg_4I_5 , составила при 298К $0,30 (\text{Ом}\cdot\text{см})^{-1}$. Дифференциальный термический анализ (ДТА) указывает на наличие ФП при (208 и 122К, причем при 122К пик ДТА в ~ 2 раза интенсивнее чем при 208К.



Температурная зависимость теплоемкости монокристалла RbAg_4I_5 в окрестности фазового перехода 208К. *a* — при охлаждении, *b* — при нагревании

Исследования температурной зависимости теплоемкости в области фазового перехода ($\alpha \rightleftharpoons \beta$) проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-111 фирмы SETARAM в режиме непрерывного изменения температуры (скорость изменения температуры равнялась 1К/мин). Суть метода состоит в сравнении параметров тепловых потоков, прошедших через два одинаковых объема, в одном из которых находился исследуемый образец (в нашем случае в виде одиночного монокристалла весом $\sim 0,4$ г). Метод не является абсолютным, поэтому величины теплоемкости определяются с точностью до константы. На рис. 1 представлены температурные зависимости при нагреве и охлаждении. Видно, что в области перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ теплоемкость резко меняется в интервале температур ~ 2 К. При сравнении зависимостей $C_p(T)$, полученных при охлаждении ($\alpha \rightarrow \beta$) и нагревании ($\beta \rightarrow \alpha$), видно, что положение пиков теплоемкости отличается \sim на 3К, что указывает на наличие температурного гистерезиса. При таком сравнении необходимо учитывать абсолютную погрешность измерения температуры, которая на используемом приборе не превышает ± 1 К (погрешность измерения разности температур на одной кривой не превышает $\pm 0,1$ К). Это означает, что все кривые $C_p(T)$ могут быть смещены вправо или влево по оси температур не более, чем на 1° , и, следовательно, ширина гистерезиса ΔT равна $(3 \pm 2)^\circ$. Естественно предположить, что в пределах указанной погрешности температура при нагреве несколько завышена, а при охлаждении занижена. Поэтому мы считаем, что ширина температурного гистерезиса теплоемкости RbAg_4I_5 при фазовом переходе 208К лежит в пределах $1\text{К} < \Delta T < 3\text{К}$. Наличие столь узких пиков в температурной зависимости теплоемкости (~ 2 К), а также факт существования температурного гистерезиса позволяют утверждать, что переход $\alpha \rightleftharpoons \beta$ является переходом первого рода. Из кривых $C_p(T)$ можно оценить скрытую теплоту этого перехода $\Delta H = \int_{\Delta T} C_p(T) dT$. Она получилась равной 55 кал/моль для перехода $\beta \rightarrow \alpha$ и 72 кал/моль для перехода $\alpha \rightarrow \beta$. Погрешность в определении абсолютной величины ΔH не превышала 30%.

Независимым доказательством того, что в RbAg_4I_5 при 208К происходит фазовый переход первого рода, является обнаруженный нами температурный гистерезис оптических свойств кристалла. Этот эксперимент проводился следующим образом. Монокристаллическая пластинка RbAg_4I_5 толщиной $\sim 0,4$ мм помещалась в оптический криостат. К ней крепились тонкая термопара медь-констант, спай которой находился в хорошем тепловом контакте с поверхностью образца. При этом термопара фиксировала температуру кристалла в точке казания. Вдоль образца создавался градиент температуры ~ 1 К/см. В таких случаях при достижении температуры ФП кристалл переходит в новую фазу не весь сразу, а постепенно. При этом в нем образуется и перемещается граница между высоко- и низкотемпературной фазами. Из-за различия оптических свойств RbAg_4I_5 в фазах α и β такую границу легко обнаружить с помощью поляризационного микроскопа. В окрестности точки перехода $\alpha \rightleftharpoons \beta$ нами наблюдалась резкая граница фаз. При ее прохождении через точку контакта термопары с образцом фиксировалась температура ФП прямой и обратной ветвей гистерезиса. Полученная таким образом ширина гистерезиса составила $1,0 \pm 0,2$ К, что согласуется с результатом, приведенным выше.

Эти результаты однозначно свидетельствуют о том, что фазовый переход при 208К в RbAg_4I_5 является переходом первого рода с температурным гистерезисом $\Delta T \sim 1$ К и скрытой теплотой $\Delta H \sim 70$ кал/моль. Следует отметить, что наши результаты находятся в противоречии с данными работ ^{4, 5}, в которых наблюдалось скейлинговое поведение теплоемкости и оптических свойств вблизи фазового перехода 208К. Причина такого расхождения может быть связана с недостаточно высоким качеством кристаллов, исследованных в ^{4, 5}. Известно, что неоднородность образца (даже в рамках самосогласованного поля) вблизи точки фазового перехода второго рода приводит к скейлинговому поведению теплоемкости и оптических свойств образца ¹⁰. Мы полагаем, что качественные выводы ¹⁰ могут быть распространены также и на фазовый переход первого рода, что могли бы объяснить результаты экспериментов ^{4, 5}.

В заключение авторы выражают благодарность И.А.Меркулову и Б.З.Спиваку за обсуждение результатов, а также И.А.Белицкому и В.А.Дребушаку за помощь в измерении теплоемкости.

Литература

1. Geller S. Phys. Rev. 1976, В 14, 4345.
2. Owens B.B., Arque G.R. Science, 1967, 157, 308.
3. Vargas R.A., Salamon M.B., Flynn C.P. Phys. Rev., 1977, В 17, 262.
4. Lederman F.L., Salamon M.B., Peisl H. Solid State Comm., 1976, 19, 147.
5. Salamon M.B., Huang C.C. Phys. Rev. 1979, В 19, 494.
6. Brinkmann D., Freudenheich W., Arend H., Roos J. Solid State Comm., 1978, 27, 133.
7. Shapiro S.M., Semmingsen D., Salamon M. Proc. Intern. Conf. on Lattice Dynamics, Edited by M. Balkanski (Flammarion, Paris, 1978), p. 538.
8. Genossar J., Gordon A., Steinitz M.O., Weil R. Solid State Comm., 1981, 40, 253.
9. Гофман В.Г., Букун Н.К., Укше Е.А. Электрохимия, 1981, 17, 1098.
10. Леванюк А.П., Осипов В.В., Сигов А.С., Собянин А.А. ЖЭТФ, 1979, 76, 345.