

ФАЗОВАЯ pT -ДИАГРАММА ПРОТОННОГО СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА CsHSO_4

Понятовский Е.Г., Ращупкин В.И., Синицын В.В.,
Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М.

Исследовано влияние гидростатического давления до 2,0 ГПа на протонную проводимость и фазовые переходы в кристалле CsHSO_4 . Обнаружен ряд фаз высокого давления, в том числе – две суперийонные.

Недавно было установлено, что ряд кристаллов семейства щелочных гидросульфатов и гидроселенатов обнаруживают фазовые переходы в суперийонное состояние¹⁻³. Ответственными за проводимость в этих кристаллах являются протоны, а резкое (на несколько порядков) увеличение ее в суперийонной фазе, по-видимому, обусловлено разупорядочением системы водородных связей, в результате чего протоны получают возможность трансляционного движения с низкой энергией активации ($\sim 0,33$ эВ)²⁻⁴. Данные оптических⁵ и нейтронографических⁶ исследований указывают на значительную лабильность структуры суперийонной и низкопроводящих фаз. В этой связи особый интерес представляют исследования влияния гидростатического давления на устойчивость суперийонного состояния и протонную проводимость в суперийонных кислых сульфатах.

В настоящей работе исследована фазовая pT -диаграмма CsHSO_4 в интервале температур $20 \div 200^\circ\text{C}$ и гидростатических давлениях до 2 ГПа. Изотермические и изобарические зависимости проводимости измерялись на пластинках a -среза на частоте 20 кГц. В качестве электродов использовалась серебряная паста "Дегусса". Фазовые переходы также регистрировались методами ГА и пьезометрии.

При атмосферном давлении и температурах $T \lesssim 60^\circ\text{C}$ в CsHSO_4 стабильной является низкопроводящая γ -фаза ($\sigma_a \sim 10^{-8} \div 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$). При $T \approx 60^\circ\text{C}$ происходит фазовый переход в другую низкопроводящую фазу β , а при $T = 139^\circ\text{C}$ – переход в суперийонную фазу α ^{1,2}. Суперийонный фазовый переход $\beta \leftrightarrow \alpha$ является переходом первого рода¹ с незначительным температурным гистерезисом (порядка 4°) и сопровождается большим изменением энтропии $\Delta S_{\beta\alpha} = 11,01$ Дж/моль · град⁷.

При давлениях $P \lesssim 1,1$ ГПа вид зависимостей $\sigma_a(T)$ практически не изменяется (рис. 1, кривая 1), а $T_{\alpha\beta}$ незначительно повышается с давлением (рис. 2) ($dT_{\alpha\beta}/dP = 5 \pm 3$ град/ГПа). Изменение объема при этом фазовом переходе рассчитанное по формуле Клайперона – Клаузиуса, оказывается необычно малым ($\Delta V_{\alpha\beta}/V_\beta \approx 0,08\%$). При $P > 1,1$ ГПа линия переходов $\alpha \leftrightarrow \beta$ расщепляется с появлением промежуточной суперийонной фазы α_1 (рис. 2) с несколько меньшей, чем в α -фазе проводимостью σ_a (рис. 1, кривая 2) и большей энергией активации. По предварительным результатам активационный объем протонов в α - и α_1 -фазах существенно различен: $0,1 \div 1$ см³/моль в α -фазе и $7 \div 9$ см³/моль в α_1 -фазе. Этот факт указывает на то, что для подвижных протонов активационный объем является

эффективной величиной и определяется не ионным радиусом, а релаксацией окружающих его ионов. При $P > 1,75$ возникает еще одна суперионная фаза α_2 , проводимость которой лишь незначительно меньше, чем α -фазы (рис. 1, кривая 3 и рис. 2).

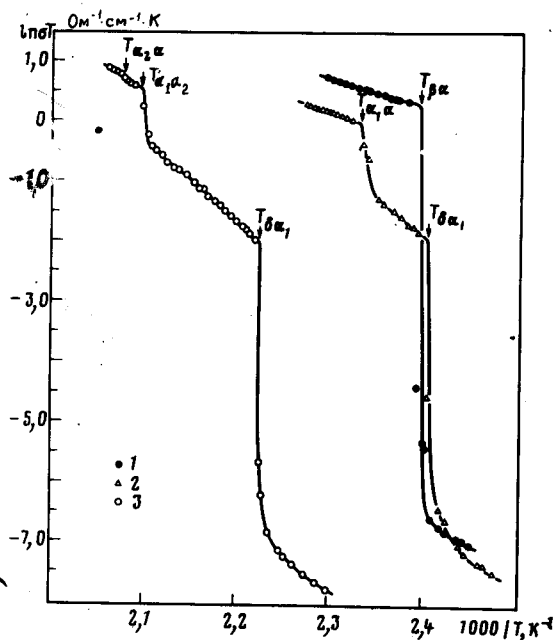


Рис. 1

Рис. 1. Изобарические зависимости $\ln \sigma_a T = f(1/T)$ в кристалле CsHSO_4 : 1 – $P = 0,39$ ГПа; 2 – $P = 1,21$ ГПа; 3 – $P = 1,79$ ГПа

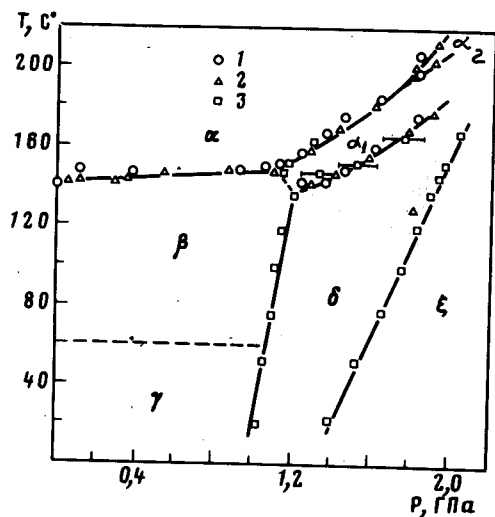


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая PT -диаграмма кристалла CsHSO_4 , построенная по данным: 1 – проводимости, 2 – ДТА, 3 – пьезометрии

Давления $P \gg 1$ ГПа индуцируют также новые полиморфные модификации (фазы δ , ξ на рис. 2) с низкой проводимостью $\sigma_a < 10^{-7} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Фазовые переходы $\beta \leftrightarrow \delta$ и $\delta \leftrightarrow \xi$ сопровождаются значительно большими изменениями объема ($\Delta V_{\beta\delta} / V_\beta = 2,0 \pm 0,1\%$ и $\Delta V_{\delta\xi} / V_\xi = 0,9 \pm 0,1\%$); но более слабыми тепловыми эффектами, чем при суперионном $\beta \leftrightarrow \alpha$ переходе. Как уже указывалось ранее ^{1, 6}, фазовый переход $\gamma \leftrightarrow \beta$ характеризуется замедленной кинетикой. Поэтому повторные циклы нагревания и охлаждения не позволяли надежно определить смещение этого перехода с давлением. Предполагаемая линия переходов $\gamma \leftrightarrow \beta$ дана на PT -диаграмме штриховой линией (рис. 2).

Многообразие фаз с различной протонной проводимостью по-видимому можно объяснить открытой структурой CsHSO_4 , в которой возможно не только упорядочение протонов на коротких водородных связях, но и перестройкой или разупорядочением самой системы этих связей. Учитывая, что все кристаллы группы с общей формулой MeHAO_4 ($\text{Me} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \dots \text{Pb}$, $\text{A} = \text{S}, \text{Se}, \dots \text{P}$) имеют подобные структурные мотивы, наличие полиморфизма в суперионном состоянии можно ожидать и в остальных кристаллах этой группы.

Литература

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 381.
2. Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Schagina N.M., Shuvalov L.A. Ferroelectrics Lett., 1984, 2, 25.
3. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, 26, 38.
4. Blinc R., Dolinsek J., Lahajnar G., Zupancic I., Shuvalov L.A., Baranov A.I. Phys. Stat. Sol., b 1984, 123, K83.

5. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, 1113.

6. Белушкин А.В., Вонсицки Я., Натконец И., Плакида Н.М., Шувалов Л.А. "Объединенный ин-т ядерн. исслед. Дубна, Сообщ." № P14-83855, 1983.

7. Kotikae M., Osako T., Makita Y., Ozaki T., Itoh K., Nakamura E. J. Phys. Soc. J., 1981, 50, 3187.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
29 декабря 1984 г
