

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ КРИСТАЛЛОВ ГИДРОСУЛЬФАТОВ

А.И.Баранов, В.В.Синицын, Е.Г.Понятовский

Л.А.Шувалов

Обнаружены фазовые переходы в поверхностных слоях некоторых монокристаллов щелочных гидросульфатов, которые сопровождаются значительными аномалиями поверхностной проводимости. В CsHSO_4 и CsDSO_4 эти переходы предшествуют объемному переходу в суперионное состояние, а в NH_4HSO_4 и RbHSO_4 – плавлению.

Влияние поверхностной составляющей проводимости G_s на точность определения объемной проводимости G_v ионных кристаллов, является хорошо известным экспериментальным фактом. Существенно, что различие температурных зависимостей G_s и G_v в основном является только количественным. В настоящей работе сообщается о качественном различии аномалии $G_s(T)$ и $G_v(T)$ в кристаллах щелочных гидросульфатов, указывающих на наличие фазовых переходов (ФП) в поверхностных слоях этих кристаллов.

Кристаллы гидросульфатов с общей формулой MeHSO_4 ($\text{Me} = \text{NH}_4, \text{Rb}, \text{Cs}$) являются протонными проводниками^{1, 2}. Если в NH_4HSO_4 (AHS) и RbHSO_4 (RHS) протонная проводимость не превышает $10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то в CsHSO_4 (CHS) и его дейтерированном аналоге CsDSO_4 (CDS) при $T = T_{\text{II} - \text{I}}$ имеют место суперионные фазовые переходы^{2, 3}, сопровождающиеся возрастанием проводимости до значений $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, которые практически не отличаются от значений проводимости в расплавах этих солей.

Измерение объемной проводимости G_v проводилось по схеме с охранным кольцом⁴. Полная проводимость $G_t = G_v + G_s$ определялась из измерений без охранного кольца. Проводимость, измеряемая между центральным электродом и охранным кольцом, для исследуемых образцов являлась характеристикой поверхностного слоя эффективной толщиной не более чем $10^{-4} \div 10^{-5} \text{ см}$ и принималась равной G_s . На частоте 0,01 Гц измерения G_v , G_t и G_s

проводились электрометром, а на частотах 30 Гц – 1 кГц – мостовым методом. Электроды и охранное кольцо из серебряной пасты наносились на пластинки x-, y- и z-срезов толщиной $d \approx 0,022 \pm 0,2$ см и площадью $S \approx 0,7 \pm 1$ см². Температура стабилизировалась с точностью $\pm 0,1^\circ$.

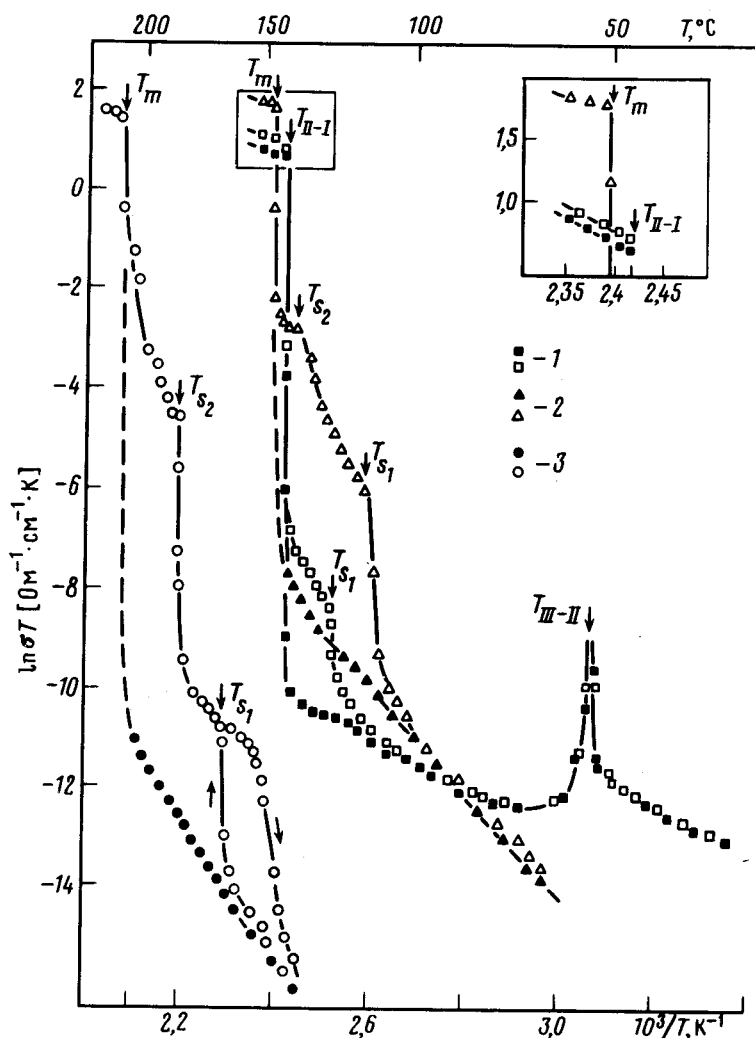


Рис. 1. Зависимости $\sigma_v = f(1/T)$ (зачерненные знаки) и $\sigma_t = f(1/T)$ (светлые знаки), измеренные на частоте 1 кГц, в атмосфере воздуха: 1 – CHS x-срез, 2 – AHS z-срез, 3 – RHS z-срез. Температурный гистерезис показан только для RHS

Как видно из рис. 1, 2, при температурах выше некоторой характерной T_{s_1} для каждого кристалла температурные зависимости G_t становятся качественно отличными от зависимости удельной объемной проводимости $\sigma_v = G_v d/S$, причем очевидно, что аномалию в окрестности T_{s_1}, T_{s_2} испытывает только поверхностная составляющая G_s . В данной работе более детально исследовались аномалии проводимости в окрестности T_{s_1} . В пределах точности ($\pm 1^\circ$), T_{s_1} не зависит от индексов главных граней образца, окружающей его атмосферы и давления ($10^{-5} \leq P \leq 5$ атм), а также толщины и качества обработки поверхности. Последний фактор, однако, оказывает существенное влияние на величину аномалий $G_s(T)$ и $G_t(T)$. Эти аномалии наиболее резко выражены на свежвыколотых по плоскости спайности образцах. Из рис. 2 видно, что в CDS при $T = T_{s_1}^+$ G_s возрастает более чем на три порядка. При-

мерно на такую же величину возрастает и G_v при объемных суперионных ФП в CDS и CHS или при плавлении в AHS и RHS ². Для всех исследованных кристаллов при охлаждении на температурных зависимостях $G_s(T)$ наблюдается температурный гистерезис $T_{s_1}^+ - T_{s_1}^- \approx 20$ К. Значения $T_{s_1}^+$, $T_{s_2}^+$, T_{I-II} и температур плавления T_m приведены в таблице.

Кристаллы	$T_{s_1}^+$, К	$T_{s_2}^+$, К	T_{I-II}	T_m , К
RbHSO ₄ (RHS)	434	455	—	481
NH ₄ HSO ₄ (AHS)	386	412	—	420
CsHSO ₄ (CHS)	395	468	414	486
CsDSO ₄ (CDS)	395	468	412	478

Исследования зависимостей $G_s(T)$ для CDS, проведенные в атмосфере воздуха, аргона и в вакууме ($P \approx 10^{-4}$ атм), показали, что ниже $T = 373$ К величина G_s от типа атмосферы практически не зависит, однако является чувствительной к содержанию в ней влаги. Из рис. 2 (кривая 1, 2) видно, что образец, находившийся после выкальвания во влажной атмосфере в течение нескольких часов при $T < 373$ К, имеет значения G_s существенно более высокие, чем образец, находившийся после выкальвания в атмосфере сухого воздуха. При $T \approx 373$ К G_s первого из них резко уменьшается и в дальнейшем совпадает с ходом $G_s(T)$

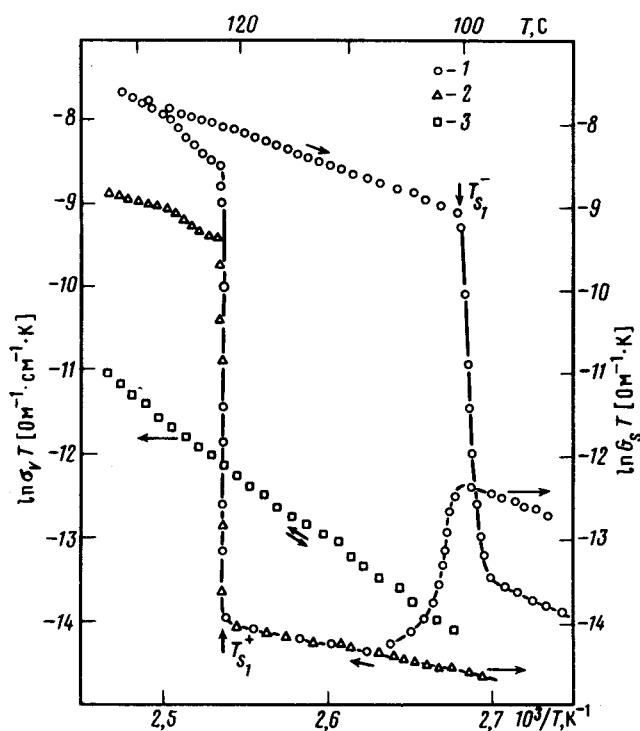


Рис. 2. Зависимости $G_s = f(1/T)$ (1, 2) и $\sigma_v = f(1/T)$ (3) для образцов x-среза CDS, измеренные на частоте 0,1 Гц, в атмосфере аргона: 1 — для образца, находившегося перед измерениями в атмосфере сухого воздуха ~ 30 мин, 2 — для того же образца, после его пребывания в воздухе с влажностью $\sim 30\%$ в течение суток

второго образца. Эти факты свидетельствуют об адсорбции воды на поверхности при $T < 373$ К и ее резкой десорбции при $T \approx 373$ К. Поэтому аномалии зависимости $G_s(T)$ при $T = T_{s_1}$, следует связывать не с адсорбированным слоем, а скорее с фазовым превращением в поверхностных слоях кристаллов. Следует заметить, что более высокая проводимость G_s при $T > T_{s_1}$ (рис. 2) для образцов, имевших первоначально адсорбированный

слой воды, по-видимому, связана с неполной ее десорбцией при $T > 373$ К. Аналогичные особенности поведения $G_s(T)$ наблюдаются и в остальных кристаллах.

Наличие ФП в поверхностных слоях кристалла также подтверждается характерной для объемных суперионных фазовых переходов (или плавления) аномалий $G_s(T)$ в T_{s_1} , наличием температурного гистерезиса ($T_{s_1}^+ \neq T_{s_1}^-$) и воспроизводимостью этой аномалии при повторных циклах охлаждения-нагревания. Как показывают предварительные оптические исследования увеличение G_s при T_{s_2} сопровождается возникновением на поверхности образцов макроскопической пленки расплава толщиной $> 10^{-5}$ см. Возможно, что и поверхностные ФП при $T = T_{s_1}$ также являются переходами типа плавление — отвердевание. Так как проводимость расплавов этих солей находится в пределах $10^{-2} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, то оценка толщины поверхностного слоя, в котором происходят эти поверхностные ФП, дает значение порядка нескольких постоянных решетки.

Авторы благодарят Щагину Н.М., Федосюк Р.М., Боброву З.В. и Редина С.В. за предоставленные кристаллы, а также Трегубченко А.В. за помощь в проведении некоторых экспериментов.

Литература

1. Reddy A.D., Sathyanarayan S.G., Sastry G.S. Phys. Stat. Sol., 1982, a73, K41.
2. Baranov A.I., Fedosyuk R.M., Schagina N.M., Shuvalov L.A. Ferroelectrics Lett., 1984, 2, 25.
3. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, 381.
4. Harris L.B. J. Appl. Phys., 1970, 41, 1883.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Институт физики твердого тела
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
8 июля 1986 г.