

СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛАХ CsHSO_4 И CsHSeO_4

А.И.Баранов, Л.А.Шувалов, Н.М.Щагина

Установлено, что фазовые переходы при $T_{\text{tr}_1} = 414\text{K}$ и $T_{\text{tr}_1} = 397\text{K}$ для CsHSO_4 и CsHSeO_4 соответственно, являются переходами в состояние с аномально высокой ионной проводимостью: $\sigma_a \approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. В низкотемпературной фазе обнаружена широкая критическая область $2^\circ \lesssim T - T_{\text{tr}_1} \lesssim 50^\circ$, в которой $\sigma_a \sim (T - T_{\text{tr}_1})^{-\gamma}$ с $\gamma \approx 1,3 \div 1,65$.

Кристаллы щелочных гидросульфатов и гидроселенатов с общими формулами MeHSO_4 и MeHSeO_4 активно изучаются в связи с их сегнетоэлектрическими и сегнетоэластическими свойствами. С другой стороны благодаря их структурным особенностям (только два из четырех атомов кислорода на молекулу участвуют в образовании H -связей^{1, 2} и, следовательно, число протонов оказывается вдвое меньше возможных мест их локализации), эти кристаллы, в принципе, могут быть также хорошими протонными проводниками. Согласно^{3, 4} проводимость кристаллов CsHSO_4 и CsHSeO_4 при комнатной температуре действительно достаточно высока: $10^{-8} \div 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

В данном сообщении приводятся результаты измерения проводимости кристаллов CsHSO_4 и CsHSeO_4 в интервале температур 290 – 480K и в диапазоне частот 30 Гц – 1 МГц. Измерения проводились на пластинках $6 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$, ориентированных перпендикулярно оси a . Электродами служила серебряная паста "Degussa".

Измерения показали, что фазовый переход в CsHSO_4 при $T_{\text{tr}_1} = 414\text{K}$, является переходом в суперионное состояние (рис. 1), характеризующееся аномально высокой ионной проводимостью. Значения σ_a на частоте 10 кГц при $T_{\text{tr}_1} < T \lesssim 470\text{K}$ были в пределах $10^{-3} \div 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а диэлектрическая проницаемость $\epsilon_a \approx 5 \cdot 10^4 \div 10^4$ ед. CGSE. При $T = 293\text{K}$ на этой частоте $\sigma_a \approx 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, $\epsilon_a \approx 10$ ед. CGSE. Частотные зависимости σ_a и ϵ_a в диапазоне $30 \div 10^6$ Гц типичны для ионных проводников с практически необратимыми по основным носителям электродами: при повышении частоты σ_a возрастает, а ϵ_a уменьшается. Кроме того, в суперионной фазе на частотах выше 300 кГц ϵ_a становится отрицательной, что ранее уже наблюдалось в ряде суперионных кристаллов⁵. Как отмечалось выше, основной вклад в наблюдаемую проводимость, по-видимому, вносят протоны. Вклад электронов в данном случае должен быть пренебрежимо мал даже при $T < T_{\text{tr}_1}$, так в кристаллах, прозрачных в видимой части спектра, ширина запрещенной зоны обычно оказывается больше 4 – 5 эВ.

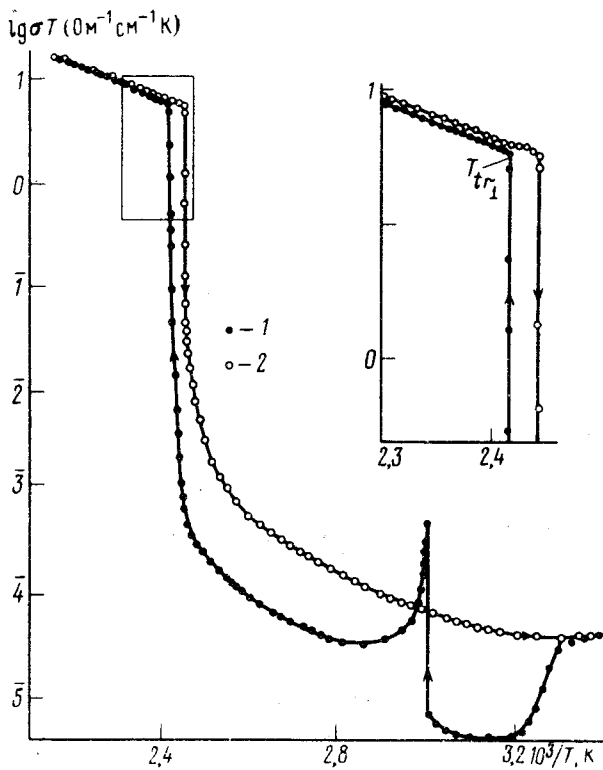


Рис. 1

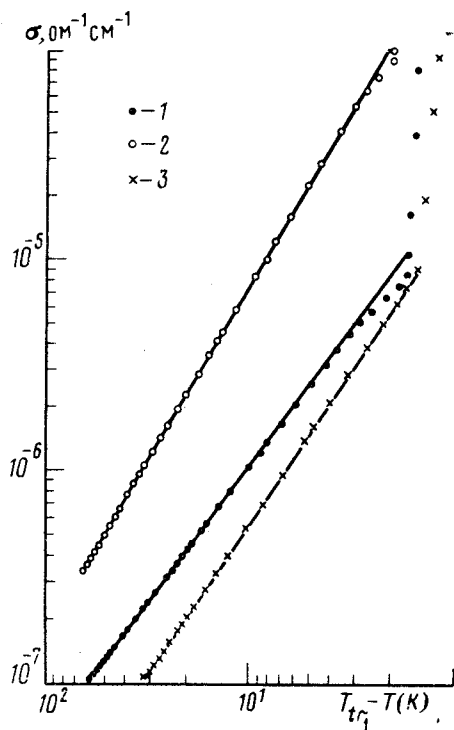


Рис. 2.

Рис. 1. Зависимости $\lg(\sigma_a T)$ от обратной температуры для кристалла CsHSO_4 , измеренные на частоте 10 кГц: 1 – нагревание, 2 – охлаждение

Рис. 2. Зависимости $\lg \sigma_a$ от $\lg(T - T_{tr1})$ для CsHSO_4 (кривые 1, 2) и CsHSeO_4 (кривая 3), измеренные на частоте 10 кГц: 1, 3 – нагревание, 2 – охлаждение

Из рис. 1 видно, что, кроме фазового перехода в суперионное состояние, при нагревании в CsHSO_4 также наблюдаются два структурных фазовых перехода при $T_{tr1} = 300\text{K}$ и $T_{tr2} = 330\text{K}$, сопровождающихся относительно небольшими изменениями σ_a . Однако фазовый переход при $T = 373\text{K}$, указанный в ³, нами не обнаружен.

В суперионной фазе зависимость $\sigma_a(T)$ хорошо описывается уравнением

$$\sigma_a T = A_a \exp\left(-\frac{V}{T}\right) \quad (1)$$

со значениями $V_a = 0,33 \pm 0,01$ эВ и $A_a = 10^4$ Ом⁻¹·см⁻¹·град. Однако ниже T_{tr1} в интервале $2^\circ \lesssim T_{tr1} - T \lesssim 60^\circ$ зависимость $\sigma_a(T)$ не экспоненциальная, а степенная (рис. 2):

$$\sigma_a \sim (T_{tr1} - T)^{-\gamma}. \quad (2)$$

Значения $\gamma = 1,65$, полученные при охлаждении, и 1,34, полученные при нагревании, достаточно близки к значениям критического индекса для обобщенной восприимчивости в системах с близкодействием ⁶.

В непосредственной окрестности T_{tr1} ($T - T_{tr1} \lesssim 2^\circ$) σ_a изменяется на два порядка, но так как для этого фазового перехода характерна замедленная кинетика, то отделить скачок $\Delta\sigma_a$ в T_{tr1} от критического изменения $\sigma_a(T - T_{tr1})$ не удастся. Тем не менее можно утверждать, что разность между T_{tr1} , выбранной, как показано на вставке рис. 1, и температурой абсолютной потери устойчивости низкотемпературной фазы не превышает $1,5 \pm 2^\circ$. На бли-

зость данного фазового перехода к переходу второго рода указывает также небольшая величина температурного гистерезиса: $\Delta T \approx 5^\circ$.

Фазовый переход в суперионное состояние происходит также и в кристалле CsHSeO_4 при $T_{\text{tr}} = 398\text{K}$ (рис. 3, кривые 1, 2). Выше T_{tr} зависимость $\sigma_a(T)$ экспоненциальная, типа (1) с $V_a = 0,35 \pm 0,02$ эВ и $A_a = 1,4 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}$. Ниже T_{tr} зависимость $\sigma_a(T)$ при $1,5 < T_{\text{tr}} - T \lesssim 35^\circ$ описывается степенным законом (2) (рис. 2) со значениями $\gamma = 1,42$ и $\gamma = 1,57$, полученными при нагревании и охлаждении соответственно. При $T_{\text{tr}} - T > 35^\circ$ зависимость $\sigma_a(1/T)$ можно аппроксимировать экспонентой (1) с константами $V = 0,60 \pm 0,02$ эВ и $A_a = 1 \cdot 10^4 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}$. В некоторых случаях при нагревании в CsHSeO_4 наблюдается еще один фазовый переход при $T_{\text{tr}2} = 370\text{K}$ (кривая 3, рис. 3).

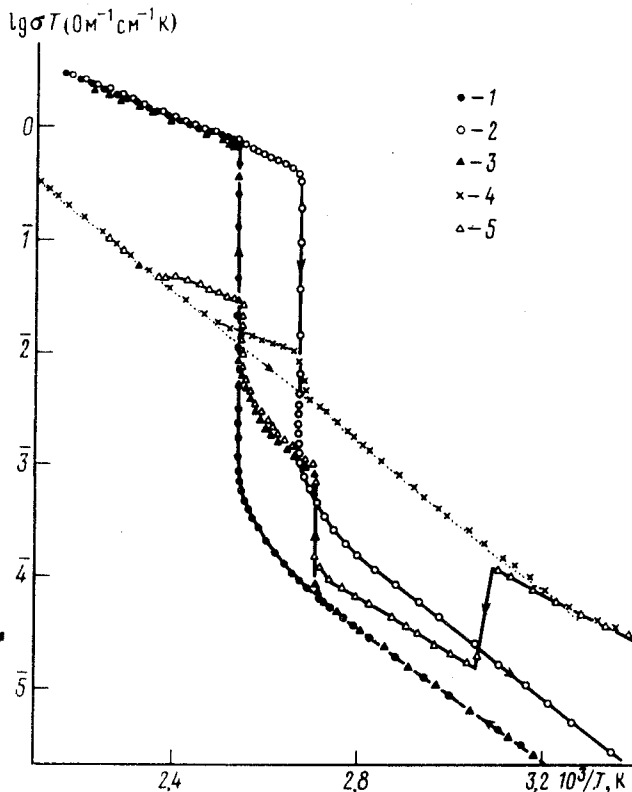


Рис. 3. Зависимость $\lg(\sigma_a T)$ от обратной температуры для кристалла CsHSeO_4 , не подвергнутого термическому разложению (кривые 1-3) и после частичного термического разложения (кривые 4, 5). 1, 3, 5 - нагревание; 2, 4 - охлаждение. Частота измерений 10 кГц

Отметим также интересный эффект, возникающий после частичного термического разложения CsHSeO_4 , начинающегося при $T \gtrsim 480\text{K}$. Как видно из рис. 3 (кривые 4, 5), вид кривых $\sigma_a(1/T)$, измеренных после частичного разложения образцов, оказывается иным, но температура T_{tr} практически не изменяется. По мере увеличения степени разложения образцов зависимости $\sigma_a(1/T)$, измеряемые при охлаждении, вырождаются в экспоненту (1) со значением $V = 0,67 \pm 0,02$ эВ. Для пунктирной прямой на рис. 3 $A_a = 6 \cdot 10^6 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}$. Эту экспоненциальную зависимость естественно было бы связывать с поврежденной при разложении частью образца. Однако принципиальные различия зависимостей $\sigma_a(1/T)$ при охлаждении и нагревании, наблюдаемые ниже (рис. 3, кривые 4, 5) указывают, что измеряемую в этих случаях σ_a нельзя представить просто как сумму вкладов проводимостей поврежденной и неповрежденной частей образца.

Литература

1. Itoh B.K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, 1908.
2. Bradley R.S., Grace J.D., Muntro D.C., Zeit. Krist., 1964, 120, 349.
3. Komukae M., Osaka T., Makita Y., Ozaki T., Itoh B.K., Nakamura E. Journ. Phys. Soc. Japan, 1981, 50, 3187.

4. *Wolak J. Czapla Z.* Phys. Stat. Sol., 1981, a, 67, K171.

5. *Funke K.* Solid. St. Chemistry, 1976, 11, 345.

6. *Паташинский А.З., Покровский В.Л.* Флуктуационная теория фазовых переходов, М.: Наука, 1982, стр. 62.

Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступила в редакцию
13 октября 1982г.
