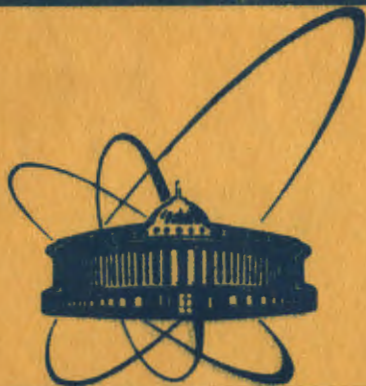


83-855

2/IV-84



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

1627/84

P14-83-855

А.В.Белушкин, Я.Вонсицки, И.Натканец,  
Н.М.Плакида, Л.А.Шувалов

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
В СУПЕРИОННОМ ПРОВОДНИКЕ  $\text{CsHSO}_4$   
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

1983

Исследование суперионных проводников - кристаллов с аномально высокой /  $10^{-1} - 1$  (Ом см) $^{-1}$  / ионной проводимостью - вызывает большой интерес как с чисто научной, так и с прикладной точек зрения /см., напр., /1/. Особенно эффективным при этом оказывается метод рассеяния нейтронов, с помощью которого удается исследовать как быструю диффузию подвижных ионов /методом квазиупругого рассеяния/, так и взаимное влияние диффузии и колебаний решетки /методом неупругого рассеяния/. Одновременное изучение дифракции нейтронов позволяет следить за изменением структуры кристалла при суперионном фазовом переходе.

В настоящей работе сообщаются результаты исследований гидросульфата цезия  $\text{CsHSO}_4$ , выполненных на реакторе ИБР-2 /2/. Это первый эксперимент по рассеянию нейтронов в суперионном проводнике с высокой проводимостью, возникающей за счет диффузии протонов, большая величина сечения рассеяния которых благоприятствует применению этого метода.

Фазовые переходы в кристалле  $\text{CsHSO}_4$  наблюдались по аномалиям диэлектрической проницаемости /3/ и проводимости /4/. Как было непосредственно показано в /4/, фазовый переход при наиболее высокой температуре  $T_1 = 414$  К связан с изменением ионной проводимости на 2-3 порядка в узком интервале температур /  $\sim 2$  К / и соответствует переходу в суперионное состояние. Выше этой температуры проводимость хорошо описывается формулой /4/:

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{V_0}{T}\right), \quad /1/$$

где  $T$  - температура,  $A = 10^4$  град/Ом.см, высота активационного барьера  $V_0 = 0,33$  эВ. Аномалии в проводимости при более низких температурах:  $T_2 = 330$  и  $T_3 = 300$  К, наблюдавшиеся в /4/, и аномалия в диэлектрической проницаемости при  $T'_2 = 373$  К /3/ возникают только при нагреве образца и, по-видимому, связаны с переходом в метастабильное состояние. Появление подобных метастабильных фаз характерно для суперионных проводников и обычно обусловлено частичным разупорядочением решетки мобильных ионов /5/. Поскольку в  $\text{CsHSO}_4$  число протонов оказывается вдвое меньше возможных мест их локализации на водородных связях О-Н-О /в отличие от кристаллов группы KDP, например  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$  /, то естественно предположить, что переходы в суперионное состояние и метастабильные фазы связаны с изменением характера упорядочения протонов в кристалле /4/. Для выяснения этих вопросов в настоящей работе проведено исследование фазовых переходов в  $\text{CsHSO}_4$  с помощью дифракции и некогерентного неупругого рассеяния нейтронов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Образец представлял собой порошок /масса 40 г/ в алюминиевой кассете размером 160x160x1 мм<sup>3</sup>. Кассета помещалась в криостат, позволяющий изменять температуру в пределах от 80 до 500 К. Стабильность поддержания температуры  $\pm 0,2$  К.

Измерения проводились на спектрометре КДСОГ-М/6/ реактора ИБР-2 по методу времени пролета. Одновременно измерялись спектры дифракции в геометрии на пропускание для углов рассеяния 30°, 50°, 70°, 90° и спектры неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННРН/ в геометрии на отражение для углов рассеяния 80°, 100°, 120°, 140°. Для угла рассеяния 80° в качестве анализатора энергии использовался бериллиевый фильтр, охлаждаемый жидким азотом. Для остальных углов анализатором служил охлаждаемый бериллиевый фильтр в комбинации с монокристаллом Zn /002/.

Дифракционные рефлексы, наблюдаемые при 291 К, согласуются с параметрами моноклинной решетки, определенными при комнатной температуре /7/:  $a = 7,312$  Å,  $b = 5,815$  Å,  $c = 5,498$  Å,  $\beta = 101,5$  Å, пространственная группа  $P2_1/m$ ,  $Z = 2$ . Дифракционные спектры для  $2\theta = 30^\circ$ , нормированные с учетом спектра падающих на образец нейтронов, показаны на рис.1. Приведена лишь область межплоскостных расстояний, где наблюдаются отражения с самыми низкими индексами Миллера.

При нагреве кристалла в интервале температур 313–328 К происходит фазовый переход, который сопровождается появлением интенсивного отражения при  $d_{hkl} = 5$  Å. Одновременно отражение /110/ при 4,515 Å исчезает. В результате этого перехода кристалл переходит в метастабильное состояние, поскольку охлаждение кристалла от 323 до 294 К в течение 10 часов /рис.1б/ не приводит к изменению картины дифракции. Исходный спектр дифракции при  $T = 291$  К на рис.1а удалось наблюдать лишь после выдержки образца в течение двух суток при комнатной температуре. При нагреве образца в интервале от 328 до 404 К происходит еще одно изменение картины дифракции. Оно состоит в уменьшении интенсивности отражения при 5 Å. Возможно, что это связано с фазовым переходом при 373 К/3/. После суперионного перехода / $T = 414$  К/ отражение при 5 Å полностью исчезает, а около 5,25 Å наблюдается сильный одиночный пик. Измерения спектров дифракции во время охлаждения, начиная с температур, соответствующих суперионной фазе, не проводились.

Спектры ННРН при использовании бериллиевого фильтра трансформировались по формуле однофононного рассеяния во взвешенную на квадратах амплитуд колебаний атомов функцию плотности фононных состояний  $C_H(\nu)$ . Результаты для области переданных энергий ниже 200 мэВ приведены на рис.2. В низкочастотной области спектра при нагревании образца происходит сдвиг и значительное уширение пика в области  $\nu \sim 25$  мэВ. В области высоких частот при  $T = 291$  К наблюдаются три хорошо различимых пика при частоте

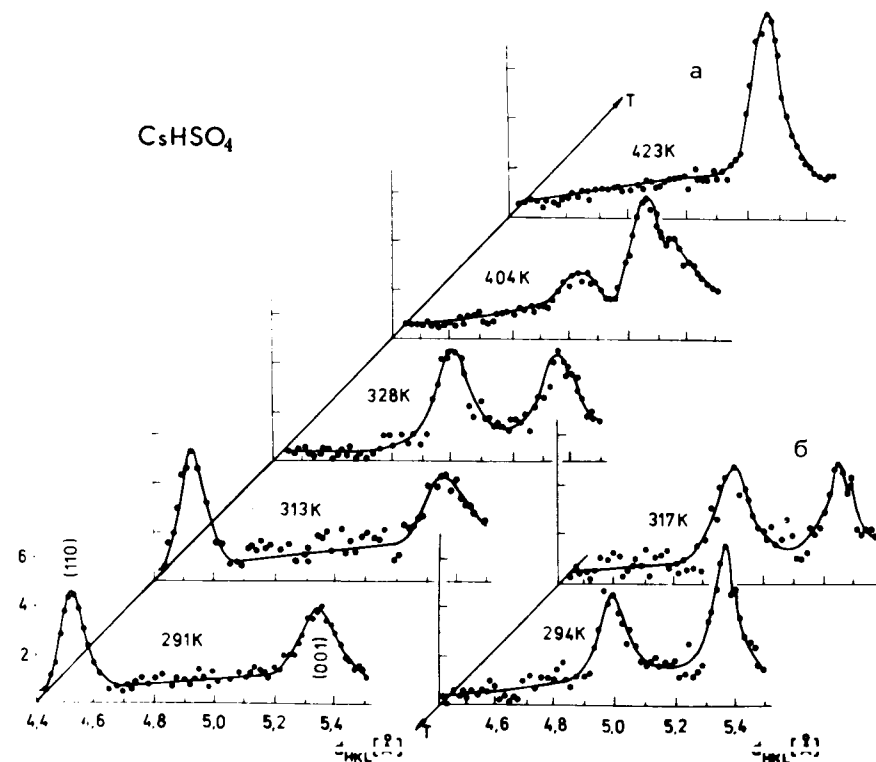


Рис.1. Дифракционные спектры для угла рассеяния  $2\theta = 30^\circ$ : при нагреве /а/ и охлаждении /б/ образца.

$\nu_1 \approx 50$  мэВ,  $\nu_2 \approx 100$  мэВ и  $\nu_3 \approx 150$  мэВ. Ввиду большой интенсивности второго пика естественно приписать его колебаниям ОН на связи S–ОН, поскольку эту область частот обычно связывают с растяжением или изгибом связей в кислородном тетраэдре<sup>8/</sup>. С ростом температуры происходит значительное уширение этого пика и заметное "смягчение". Наиболее сильное изменение пик испытывает при нагревании образца до 328 К. Это, по-видимому, связано с соответствующим структурным переходом в интервале температур 313–328 К, обнаруженным по изменению дифракционного спектра. Значительное уширение соответствующих пиков при высоких температурах / $T = 404, 423$  К/ указывает на сильный ангармонизм колебаний в этой области частот.

Спектры квазиупругого рассеяния при углах рассеяния 100°, 120°, 140° /соответствующих импульсу передачи  $Q \approx 2,4 \div 3$  Å<sup>-1</sup> / изменялись с температурой незначительно. Ввиду низкого энергетического разрешения,  $\Delta E \approx 0,4$  мэВ, нам не удалось обнаружить диффузионное уширение квазиупругого пика при температуре  $T = 423$  К, то есть выше температуры суперионного перехода.

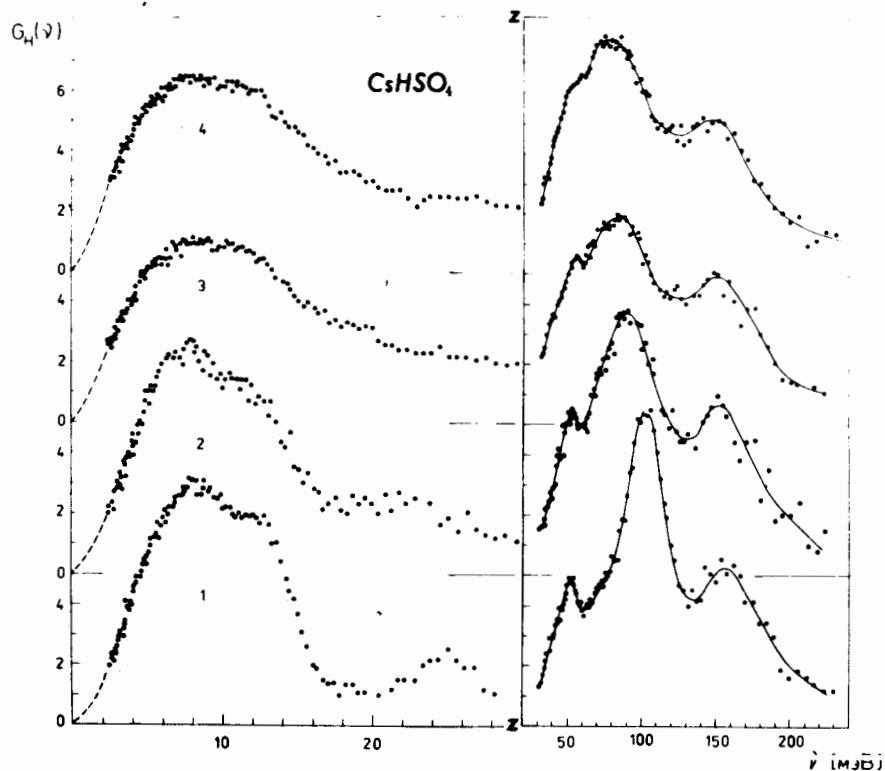


Рис.2. Плотность фононных состояний  $G_H(\nu)$ : 1/  $T = 291$  К, 2/  $T = 328$  К, 3/  $T = 404$  К, 4/  $T = 423$  К.

#### ОБСУЖДЕНИЕ

Отмеченные выше особенности дифракционного спектра при нагревании и охлаждении образца указывают на проявление метастабильной фазы в интервале температур 313–328 К. Наблюдавшиеся при нагревании образца до  $T_2 = 373$  К<sup>3/</sup> аномалии диэлектрической проницаемости и теплоемкости, по-видимому, соответствуют фазовому переходу, ответственному за изменение дифракционного спектра между 328 и 404 К. Эта аномалия, не обнаруженная в<sup>4/</sup>, а также аномалии в проводимости при нагревании до  $T_2 = 330$  К и  $T_3 = 300$  К<sup>4/</sup>, которые не наблюдались в наших измерениях, связаны с переходом в метастабильное состояние, обусловленное частичным перераспределением протонов на водородных связях. Возможно, что этот разброс температур переходов связан с технологией изготовления образца.

Косвенное указание на активную роль протонов в переходе между 313 и 328 К дает значительное "смягчение" пика при  $\nu_2 \approx 100$  мэВ, который мы связываем с динамикой протона в кристалле. Для подтверждения этого предположения в дальнейшем предпола-

гается провести измерения спектра НРН на дейтерированных образцах и исследовать область частот 200–300 мэВ, которую обычно связывают с динамикой протона на водородной связи<sup>8/</sup>. Значительный интерес представляет также более последовательное измерение дифракционного спектра при охлаждении образца от температуры, соответствующей суперинной фазе, и исследование кинетики метастабильного состояния в этом случае.

В заключение оценим возможность наблюдения диффузии протонов при суперинном переходе, обнаружение которой однозначно указывало бы на протонный характер ионной проводимости. Согласно<sup>4/</sup> для полной ширины квазиупругого пика можно получить оценку

$$2\Gamma \leq 4\nu_0 \exp\left(-\frac{V_0}{T}\right) \approx 0,04 \text{ мэВ} \quad /2/$$

при  $T = 423$  К и частоте колебаний протона  $\nu_0 = 100$  мэВ. Соответствующий коэффициент диффузии при этом равен

$$D = \frac{1}{6\tau} \ell^2 \approx \frac{2\pi\nu_0}{6h} \ell^2 \exp\left(-\frac{V_0}{T}\right) \approx 2,7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с} \quad /3/$$

при средней длине скачка протона  $\ell \approx b/2 \approx 3 \text{ \AA}$ . Полученные оценки примерно на порядок ниже наблюдавшихся ширин квазиупругого пика и коэффициента диффузии для протона в переходных металлах, но мало отличаются от характерных величин в других суперинных проводниках. Так, например, при измерении диффузии ионов  $\text{Cl}^-$  в суперинном проводнике  $\text{SrCl}_2$ <sup>9/</sup> ширина квазиупругого пика при  $T = 1053$  К достигала значения  $2\Gamma \approx 0,06$  мэВ при коэффициенте диффузии  $D \approx 7 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ . Поэтому можно рассчитывать, что наблюдение диффузии протонов в кристалле  $\text{CsHSO}_4$  при температуре, соответствующей суперинной фазе, будет возможно при использовании спектрометра с разрешением  $\Delta E \leq 0,02$  мэВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Физика суперинных проводников /под ред. М.Б.Саламона/ /пер. с англ./ "Зинатне", Рига, 1982.
2. Ananiev V.D. et al. In: Inst.Phys.Conf. Ser., 1983, No. 64, Sect. 9, p. 497.
3. Komukae M. et al. J.Phys.Soc.Japan, 1981, 50, p. 3187.
4. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Цагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с. 381.
5. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. УФН, 1982, 136, с. 693.
6. Parlinski K. et al. In: Research Applications of Nuclear Pulsed Systems. IAEA, 1967, p. 179.

7. Itoh B.K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p. 1908.
8. Ti S.S., Rumble S., Ninio F. Solid State Comm., 1982, 44, p. 129.
9. Dickens M.H. et al. J.Phys.C, 1983, 16, p. L1.

## НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

Вы можете получить по почте перечисленные ниже книги, если они не были заказаны ранее.

	Труды VI Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1978 /2 тома/	7 р. 40 к.
	Труды VII Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц, Дубна, 1980 /2 тома/	8 р. 00 к.
Д11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
Д4-80-271	Труды Международной конференции по проблемам нескольких тел в ядерной физике. Дубна, 1979.	3 р. 00 к.
Д4-80-385	Труды Международной школы по структуре ядра. Алушта, 1980.	5 р. 00 к.
Д2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
Д10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
Д1,2-81-728	Труды VI Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 60 к.
Д17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
Д1,2-82-27	Труды Международного симпозиума по поляризационным явлениям в физике высоких энергий. Дубна, 1981.	3 р. 20 к.
Р18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
Д2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
Д9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
Д3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
Д2,4-83-179	Труды XV Международной школы молодых ученых по физике высоких энергий. Дубна, 1982.	4 р. 80 к.
	Труды УШ Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Протвино, 1982 /2 тома/	11 р. 40 к.
Д11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
Д7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
Д2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.

Рукопись поступила в издательский отдел  
15 декабря 1983 года.

Заказы на упомянутые книги могут быть направлены по адресу:  
101000 Москва, Главпочтамт, п/я 79  
Издательский отдел Объединенного института ядерных исследований

**ТЕМАТИЧЕСКИЕ КАТЕГОРИИ ПУБЛИКАЦИЙ  
ОБЪЕДИНЕННОГО ИНСТИТУТА ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ**

Индекс	Тематика
1.	Экспериментальная физика высоких энергий
2.	Теоретическая физика высоких энергий
3.	Экспериментальная нейтронная физика
4.	Теоретическая физика низких энергий
5.	Математика
6.	Ядерная спектроскопия и радиохимия
7.	Физика тяжелых ионов
8.	Криогеника
9.	Ускорители
10.	Автоматизация обработки экспериментальных данных
11.	Вычислительная математика и техника
12.	Химия
13.	Техника физического эксперимента
14.	Исследования твердых тел и жидкостей ядерными методами
15.	Экспериментальная физика ядерных реакций при низких энергиях
16.	Дозиметрия и физика защиты
17.	Теория конденсированного состояния
18.	Использование результатов и методов фундаментальных физических исследований в смежных областях науки и техники
19.	Биофизика

Белушкин А.В. и др.

P14-83-855

Исследование фазовых переходов в суперионном проводнике  $\text{CaHSO}_4$  методом рассеяния нейтронов

Сообщаются результаты исследований гидросульфата цезия  $\text{CaHSO}_4$ , выполненных на реакторе ИБР-2. Это первый эксперимент по рассеянию нейтронов в суперионном проводнике с высокой проводимостью, обусловленной диффузией протонов. Обнаружен фазовый переход в метастабильную фазу вблизи 328 К, фазовые переходы между 328-404 К и 404-423 К. Спектры неупругого рассеяния измерены при температурах 291, 328, 404 и 423 К, соответствующих различным фазам  $\text{CaHSO}_4$ . Проведен анализ данных, оценены коэффициент диффузии протонов и разрешение спектрометра, необходимое для наблюдения процесса диффузии в этом образце.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1983

Belushkin A.V. et al.

P14-83-855

Investigation of Phase Transitions in a Superionic Conductor Using the Neutron Scattering Method

The results of investigations of cesium hydrosulfate  $\text{CaHSO}_4$  on the IBR-2 pulsed reactor are reported. This is the first experiment on neutron scattering in a superionic conductor with a high conductivity due to proton diffusion. The phase transition in metastable phase near 328 K, phase transitions between 328-404 K and 404-423 K have been found. The inelastic neutron scattering spectra have been measured for temperatures 291 K, 328 K, 404 K, 423 K which correspond to different phases of  $\text{CaHSO}_4$ . Data were analyzed, diffusion coefficient for protons was estimated and necessary spectrometer resolution to observe diffusion process in this sample was obtained.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1983

Перевод О.С.Виноградовой