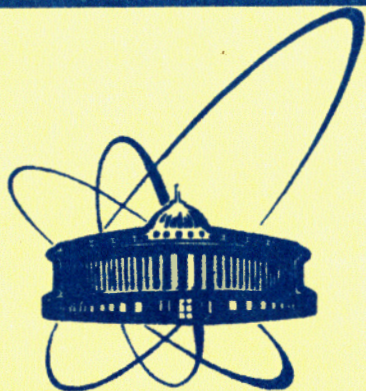


84-612



СООБЩЕНИЯ  
ОБЪЕДИНЕННОГО  
ИНСТИТУТА  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-84-612

А.В.Белушкин, Я.Вонсицки, И.Нагканец,  
Н.М.Плакида, Л.А.Шувалов\*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ  
И СПЕКТРА КОЛЕБАНИЙ РЕШЕТКИ  
СУПЕРИОННОГО ПРОВОДНИКА  $\text{CaHSO}_4$   
МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

---

\* Институт кристаллографии АН СССР

1984



## 1. ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы в кристалле гидросульфата цезия  $\text{CsHSO}_4$  (CHS) были обнаружены по аномалиям теплоемкости и диэлектрической проницаемости<sup>/1./</sup> и проводимости<sup>/2./</sup>. Как было показано в<sup>/2./</sup>, фазовый переход при наиболее высокой температуре  $T_1 = 414$  К связан с изменением ионной проводимости на 3-4 порядка в узком интервале температур и соответствует переходу в суперионное состояние. Более слабые аномалии в проводимости при температурах  $T_2 = 300-330$  К и в диэлектрической проницаемости при  $T'_2 = 373$  К<sup>/1./</sup> возникали только при нагреве образца, что свидетельствовало о метастабильном характере возможных промежуточных фаз. В<sup>/3./</sup> мы сообщали о предварительных результатах исследования фазовых переходов в CHS методом неупругого некогерентного рассеяния нейтронов /ННРН/ и нейтронной дифракции. На основе этих исследований было показано, что суперионный фазовый переход при  $T_1 = 414$  К сопровождается значительной перестройкой решетки и определенным изменением колебательного спектра решетки. Фазовый переход при более низкой температуре также оказался структурным и возникал лишь при нагреве образца.

В настоящей работе проведено систематическое исследование методом ННРН и дифракции нейтронов структурных фазовых переходов в поликристаллическом CHS в интервале температур 123-420 К как при нагревании, так и при охлаждении образца. Изучено также влияние дейтерирования и ряда внешних факторов /влажности, температурного режима/ на характер фазовых переходов и устойчивость метастабильной фазы.

Эксперимент описан в разделе 2, экспериментальные результаты приведены в разделе 3, их обсуждение и выводы - в разделе 4. В отдельной работе<sup>/4/</sup> сопоставляются данные, полученные при дифракции нейтронов на поликристаллических и монокристаллических образцах СНЗ.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Поликристаллические образцы CHS были получены при синтезе вещества согласно схеме:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Cs}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CsHSO}_4 + \text{H}_2\text{CO}_3$ , с последующим испарением растворителя. Для дейтерированных образцов  $\text{Cs}(\text{D}_{0,7}\text{H}_{0,3})\text{SO}_4$  (CDS) использовалась дейтерированная серная кислота и проводилась однократная перекристаллизация в  $\text{D}_2\text{O}$ . Получаемый порошок высушивался при  $T \approx 350$  К в течение несколь-





ких часов и затем помещался в алюминиевую кассету размером  $160 \times 160 \times 1$  мм<sup>3</sup>. Масса образца составляла ~ 40 г. Кассета находилась в криостате, который позволял менять температуру от 80 до 500 К со стабильностью поддержания температуры  $\pm 0,2$  К. Кассета не герметизировалась, что гарантировало полное обезвоживание образца при длительной выдержке его во время измерений в вакуумированном криостате при  $T \approx 380-420$  К.

Измерения проводились на спектрометре КДСОГ-М<sup>/5/</sup> реактора ИБР-2 по методу времени пролета. Одновременно измерялись спектры дифракции в геометрии на пропускание для углов рассеяния  $2\theta = 30, 50, 70, 90^\circ$  и спектры ННРН в геометрии на отражение для углов рассеяния  $80, 100, 120, 140^\circ$ . В качестве анализаторов энергии использовались охлаждаемый азотом бериллиевый фильтр и расположенный за ним монокристаллический анализатор, собранный из пластин пиролитического графита. Общая площадь анализатора равнялась  $190 \times 190$  мм<sup>2</sup>. Использование пирографита вместо монокристаллов цинка позволило более чем в три раза увеличить светосилу спектрометра без существенного изменения разрешающей способности для неупругого рассеяния<sup>/5/</sup>. В результате спектры ННРН получены с разрешением примерно в два раза лучше, чем в работе<sup>/3/</sup>, где анализатором энергии рассеянных нейтронов являлся только бериллиевый фильтр.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

#### 3.1. Фазовые переходы в CHS

Согласно рентгенографическим данным<sup>/6/</sup>, кристалл CHS при комнатной температуре имеет моноклинную решетку с параметрами ячейки:  $a = 7,304$  Å,  $b = 5,810$  Å,  $c = 5,491$  Å,  $\beta = 101,51^\circ$ ,  $Z = 2$ , пространственная группа  $P2_1/m$  /рис.1/. Измерение спектров дифракции нейтронов /ДН/ исходного образца подтвердило эту структуру, которую в дальнейшем мы будем называть фазой III.

При нагреве образца до 333 К начался фазовый переход, который завершился при  $\approx 370$  К /выдержка образца в температуре 350 К в течение 10 ч не привела к полному исчезновению фазы III/. Образец перешел в новую фазу II, которая также является моноклинной и описывается элементарной ячейкой с параметрами<sup>/4/</sup>:

$a = 7,302/5$  Å,  $b = 8,092/5$  Å,  $c = 3,834/5$  Å,  $\beta = 98,5/1^\circ$ ,  $Z = 2$ , вероятная пространственная группа  $P2_1/m$  /или  $P2_1$ /. При нагреве до 410 К начинается еще один структурный переход в суперионную фазу I<sup>/2/</sup>. Этот переход, контролируемый по изменению спектра ДН, завершается при 413 К. Параметры элементарной ячейки в фазе I, которая является, по-видимому, тетрагональной, не удалось определить из-за недостаточного числа наблюдаемых рефлексов.

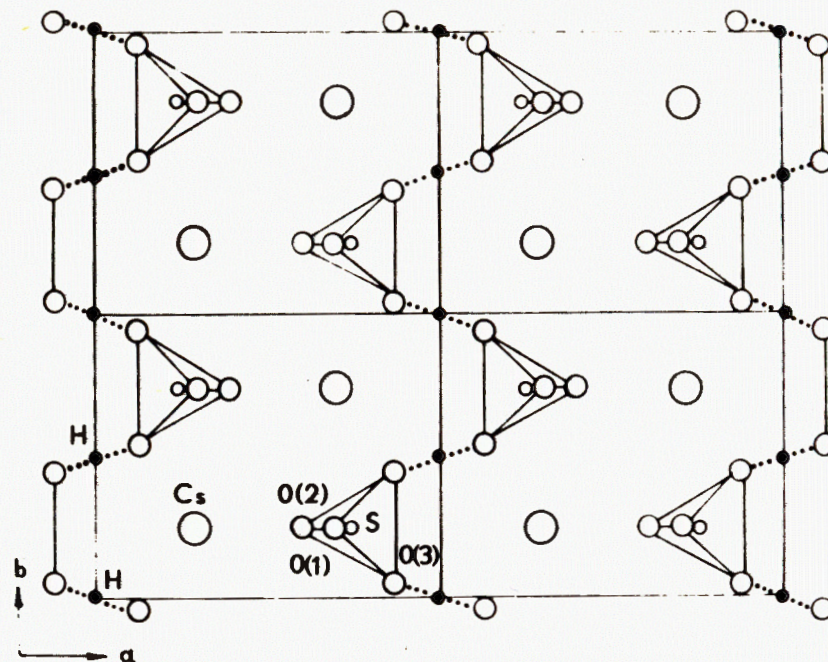


Рис.1. Структура кристалла  $CsHSO_4$  в фазе III<sup>/6/</sup>.

Характерные спектры ДН в этих трех фазах CHS после коррекции на спектр нейтронов, падающих на образец, и вычитания некогерентного фона представлены на рис.2. Отметим, что рефлекс при  $d_{HKL} \approx 5$  Å в фазах II и III не удается описать параметрами соответствующих ячеек. Как показано ниже, он связан с присутствием воды в образце.

При понижении температуры обратный фазовый переход из фазы I в II произошел на  $2^\circ$ С ниже перехода при нагревании. Дальнейшее охлаждение образца до 123 К, а также последующая выдержка его в вакууме при комнатной температуре в течение 10 сут не вызвали перехода в исходную фазу III. Для контроля свойств образца было проведено повторное его нагревание до перехода в фазу I /при 410 К/ и медленное охлаждение от 415 К. Как и в первом эксперименте, наблюдался переход в фазу II /в интервале температур 410-395 К/, но фаза III не появилась.

Спектры ННРН в CHS, измеренные в этих экспериментах, показаны на рис.3. Как видно, при нагревании образца помимо обычного уширения и размытия неупругого спектра происходит характерное его изменение при переходах фаза III - фаза II - фаза I, а при охлаждении форма, характерная для фазы II, сохраняется вплоть до 123 К в соответствии со спектрами ДН.



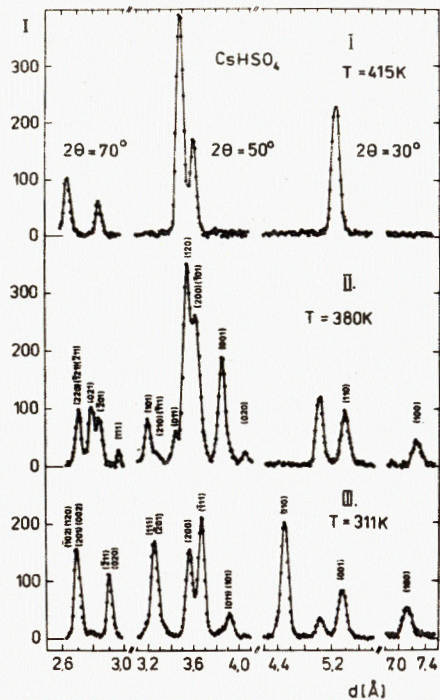


Рис.2. Характерные спектры дифракции нейтронов в трех фазах  $\text{CsHSO}_4$ .

Рис.3. Спектры ННРН для различных фаз  $\text{CHS}$ .

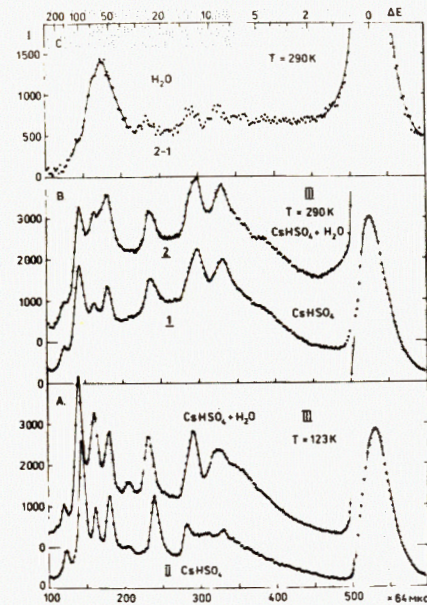
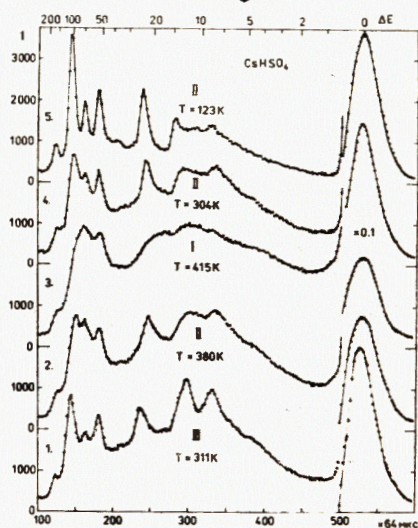


Рис.4. Спектры ННРН для "сухого" и "влажного" образцов  $\text{CHS}$  /см. текст/.

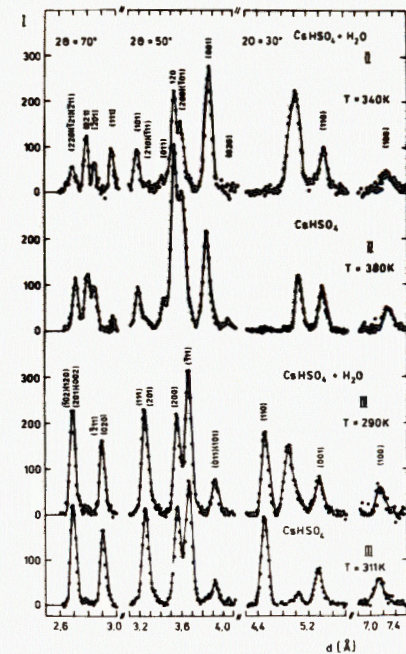


Рис.5. Спектры ДН для "сухого" и "влажного" образцов  $\text{CHS}$  /см. текст/.

### 3.2. Влияние влажности образца на фазовые переходы

В<sup>3/</sup> переход из фазы II в фазу III после охлаждения до комнатной температуры наблюдался после выдержки образца в течение нескольких суток. Однако там образец герметизировался в кассете, и поэтому не происходило его полного обезвоживания, как в настоящем эксперименте при нагревании в вакууме до температур  $\sim 400$  K. Чтобы изучить возможное влияние влажности образца на фазовые переходы в порошке  $\text{CHS}$ , образец, находящийся в фазе II, после описанных выше измерений был помещен в атмосферу насыщенных паров воды, где выдерживался при комнатной температуре в течение 10 ч. Измерение спектра ДН этого насыщенного водой образца при 290 K показало, что он находится в фазе III. Эта фаза была охлаждена до 123 K и были измерены спектры ДН и ННРН. При последующем нагреве переход фаза III - фаза II завершился уже при 340 K, т.е. на  $30^\circ\text{C}$  ниже, чем в исходном образце.

На рис.4 показаны спектры ННРН для обезвоженного /"сухого"/ и насыщенного водой /"влажного"/ образцов при комнатной температуре и при  $T = 123$  K, а также разностный спектр фаз III и II при комнатной температуре. Последний имеет характерный для воды

вид спектра неупругого рассеяния с широким максимумом в области частот  $\sim 60$  МэВ, соответствующей молекулярному вращению  $\text{H}_2\text{O}$ , а также с широким квазиупругим пиком, обусловленным диффузионным движением воды /см., напр., /7/ /.

На рис.5 приведены спектры ДН для "сухого" и "влажного" образцов, находящихся в фазах II и III. Как видно, добавление воды значительно увеличивает интенсивность рефлекса при  $d_{\text{HK}} \approx 5 \text{ \AA}$ , как в фазе II, так и в III, который не описывался параметрами соответствующих ячеек /см. разд. 3.1./. Таким образом, влажность поликристаллического образца  $\text{CHS}$  значительно влияет на устойчивость метастабильной фазы II и фазовый переход фаза II - фаза III. В монокристаллических образцах  $\text{CHS}$  влияние воды сказывается слабее /см. /4/ /.

### 3.3. Дейтерированные кристаллы

Для изучения динамики протонов в кристалле  $\text{CHS}$  и влияния их на структурные фазовые переходы были проведены измерения спектра ННРН и ДН на частично дейтерированных образцах  $\text{Cs}(\text{D}_{0,7}\text{H}_{0,3})\text{SO}_4$  (CDS) в том же интервале температур.



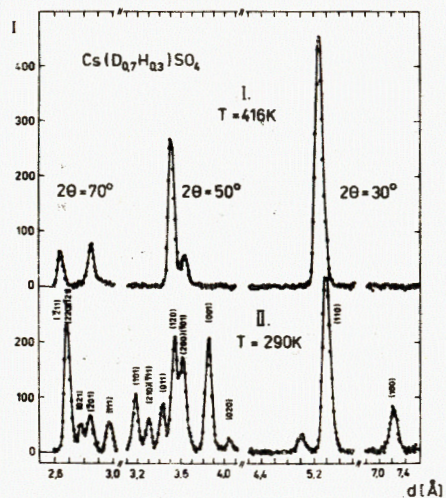


Рис.6. Характерные спектры ДН на порошке CDS.

Измерение спектра ДН на порошке CDS при комнатной температуре показало, что его структура соответствует фазе II CHS с теми же параметрами элементарной ячейки. При нагревании образца изменения картины дифракции не наблюдалось до 403 К. Вблизи 410 К начинается переход в фазу I /суперионное состояние/ и при 413 К образец полностью переходит в фазу I. Положения рефлексов в спектре ДН в фазе I протонированного

и дейтерированного образцов одинаковы, что указывает на тождественность их кристаллических структур в этой фазе. На рис.6 приведены характерные спектры ДН на порошке CDS. Отметим значительно меньшую интенсивность дополнительного рефлекса при  $d_{HKL} \approx 5 \text{ \AA}$  в фазе II CDS по сравнению с фазой II CHS /см. рис.2/. Охлаждение образца до 123 К не привело к появлению фазы III, наблюдаемой в CHS. В/в/ также показано, что CDS не имеет фазы III, существующей в протонированных образцах.

#### 4. ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Спектры ННРН, измеренные для поликристаллов CHS и CDS в широком интервале температур, позволяют сделать определенные выводы о характере движения протонов в различных фазах. На рис.7 представлены взвешенные плотности фоновых состояний  $G(\omega)$ , вычисленные по формуле однофононного рассеяния в некогерентном приближении, для фаз II и I в кристалле CHS. Заметно существенное изменение положения и формы пиков при энергиях  $\sim 25 \text{ МэВ}$  и  $\sim 100 \text{ МэВ}$ . Первый из них почти полностью исчезает, а второй значительно смягчается и уширяется при переходе из фазы II в фазу I. Подобный же спектр  $G(\omega)$  для кристалла CDS показан на рис.8. Относительная интенсивность отмеченных двух пиков в CDS значительно меньше, чем в кристалле CHS, что особенно хорошо видно при  $T=123 \text{ К}$ .

Эти факты позволяют интерпретировать пик при  $\sim 25 \text{ мэВ}$  как связанный с либрацией групп  $\text{HSO}_4$  ( $\text{DSO}_4$ ), сильное размытие которого в суперионной фазе I свидетельствует о разупорядочении протонов /дейтронов/ на водородных связях. Высокочастотные пики при 53, 73, 100 и 165 мэВ естественно связать с внутренними

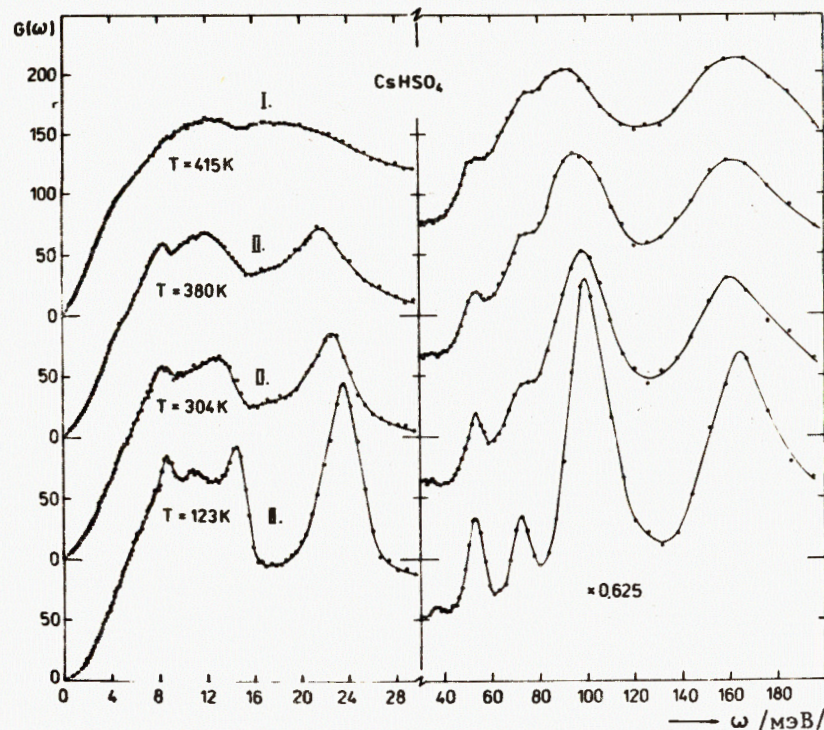


Рис.7. Взвешенная плотность фоновых состояний  $G(\omega)$  для фаз II и I кристалла CHS.

колебаниями группы  $\text{HSO}_4$ , обусловленными растяжением или изгибом связей в кислородном тетраэдре <sup>9/</sup>. В колебаниях на частоте 100 мэВ участвует группа OH (OD), что приводит к значительно большей интенсивности этого пика в  $G(\omega)$  для CHS и уменьшению относительной его интенсивности в дейтерированном образце CDS. Заметно большее смягчение и уширение этого пика при переходе в суперионную фазу I также указывает на существенное изменение характера водородных связей в фазе I.

Сравнение спектров  $G(\omega)$  в фазах III и II при комнатной температуре и 123 К /рис.9/ показывает, что фазы II и III имеют различную форму спектров в области частот колебаний решетки 8-12 мэВ. В фазе III пик, отвечающий, вероятно, либрационной ветви групп  $\text{SO}_4$ , имеет более высокую энергию /  $\sim 26 \text{ мэВ}$  /, чем в фазе II /  $\sim 23 \text{ мэВ}$  /. Это приводит к увеличению энергетической щели между трансляционными и либрационными колебаниями и уменьшает дисперсию соответствующих мод в фазе III по сравнению с фазой II. Пик на частоте 100 мэВ в фазе II смещается в фазе III в сторону более высоких частот до  $\sim 110 \text{ мэВ}$ , что указывает на более сильную связь протона в решетке в фазе III.



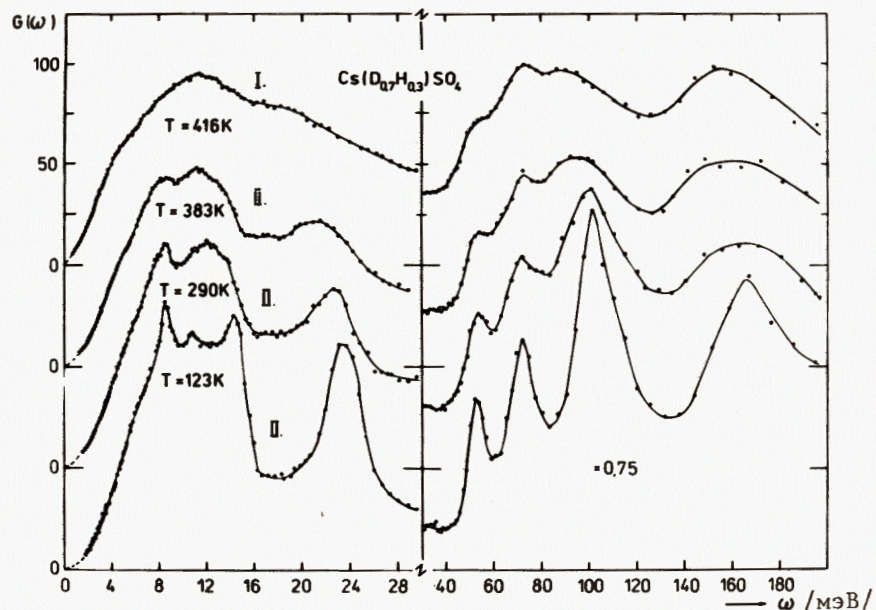


Рис.8.  $G(\omega)$  для CDS.

Помимо неупругого, значительный интерес представляло бы исследование квазиупругого спектра рассеяния нейтронов в фазе I, что позволило бы непосредственно измерить коэффициент диффузии протонов в суперинной фазе. Как показывают оценки, проведенные на основе измерения спин-решеточной релаксации протонов методом ЯМР и спинового эха<sup>10/</sup>, характерное время релаксации протонов  $\tau \leq 10^{-8}$  с и коэффициент диффузии в фазе I  $D \approx 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с. Ожидаемая при этом ширина квазиупругого пика равна

$$2\Gamma \sim 2\hbar/\tau \sim DQ^2 \sim 1 \div 10 \text{ мкэВ}.$$

Ввиду столь малой его величины не должны наблюдаться изменения в квазиупругом рассеянии при переходе в фазу I при разрешении используемого нами спектрометра  $\Delta E \sim 0,4$  мэВ/. Небольшие изменения формы квазиупругого пика /рис.3/ надо, по-видимому, отнести к диффузионным движениям молекул воды, абсорбированных в образце. Этот вывод подтверждается увеличением квазиупругого крыла во "влажном" образце /рис.4В и 4С/.

Важно отметить, что столь медленная диффузия протонов в суперинной фазе не объясняет значительного уширения пиков при 25 мэВ и 100 мэВ при переходе в фазу I. Это изменение формы пиков, связанных с колебаниями протонов в группе  $SO_4-H$ , может быть связано с нерегулярным расположением протонов в решетке.

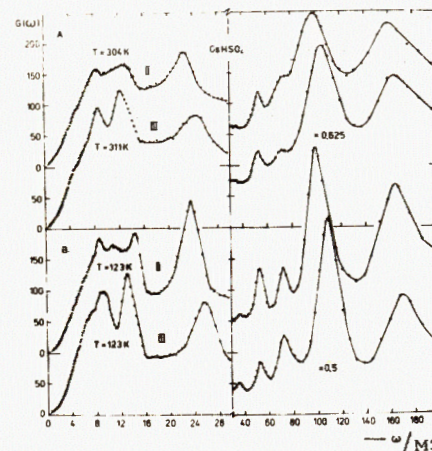


Рис.9.  $G(\omega)$  в фазах III и II CHS для  $T = 123$  К и 311 К.

Основные выводы работы следующие:

1. В интервале температур 123-420 К существуют три фазы (III-II-I) в кристалле  $CsHSO_4$  и только две фазы (II-I) - в частично дейтерированном кристалле  $Cs(D_{0,7}H_{0,3})SO_4$ . Фазы III и II имеют моноклинные решетки с различными параметрами элементарной ячейки<sup>4,6/</sup>, а фаза I имеет, по-видимому, тетрагональную решетку.
2. Фазовый переход между суперинной фазой I и фазой II в CHS и CDS происходит при почти одинаковых температурах  $T_1 = 410-414$  К с небольшим температурным гистерезисом. Значительная перестройка решетки и разупорядочение протонов объясняют большую энтропию перехода  $\Delta S = 11,0$  Дж/моль·град. Фазовый переход в поликристаллическом CHS между фазами II и III зависит от влажности образца и температурного режима. В частности, полностью обезвоженный образец не переходит в фазу III при медленном охлаждении до 123 К.
3. Значительное изменение спектра ННРН при переходе в суперинную фазу I, в особенности в области 25 мэВ и 100 мэВ, связанных с колебаниями протонов в группе  $HSO_4$ , свидетельствует о статистическом разупорядочении протонов в решетке в фазе I. Необходимо дальнейшее уточнение структуры фаз II и I рентгенографическими методами, а также более детальное изучение фазового перехода в метастабильную фазу II с помощью оптических, тепловых, акустических и других методов.

В заключение авторы благодарят Н.М.Щагину за приготовление образцов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Комикае М. et al. J.Phys.Soc.Japan, 1981, 50, p. 3187.
2. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с. 381; Baranov A.I. et al. Ferroelectrics Lett., 1984, 2, p. 25.
3. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, Р14-83-855, Дубна, 1983.
4. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, Р14-84-536, Дубна, 1984.
5. Балука Г. и др. ОИЯИ, Р13-84-242, Дубна, 1984.



6. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p. 1908.
7. Olejnik S., White J.W. Nature Physical Science, 1972, 236, 62, p. 15.
8. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, №6.
9. Байорек А. и др. Кристаллография, 1970, 15, 6, с. 1156.
10. Blinc R. et al. Preprint J.Stefan Inst., Ljubljana, 1984.

## 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.
	Труды УШ Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Протвино, 1982 /2 тома/	11 р. 40 к.
D11-80-13	Труды рабочего совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике, Дубна, 1979	3 р. 50 к.
D2-81-543	Труды VI Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1981	2 р. 50 к.
D10,11-81-622	Труды Международного совещания по проблемам математического моделирования в ядерно-физических исследованиях. Дубна, 1980	2 р. 50 к.
D17-81-758	Труды II Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1981.	5 р. 40 к.
P18-82-117	Труды IV совещания по использованию новых ядерно-физических методов для решения научно-технических и народнохозяйственных задач. Дубна, 1981.	3 р. 80 к.
D2-82-568	Труды совещания по исследованиям в области релятивистской ядерной физики. Дубна, 1982.	1 р. 75 к.
D9-82-664	Труды совещания по коллективным методам ускорения. Дубна, 1982.	3 р. 30 к.
D3,4-82-704	Труды IV Международной школы по нейтронной физике. Дубна, 1982.	5 р. 00 к.
D11-83-511	Труды совещания по системам и методам аналитических вычислений на ЭВМ и их применению в теоретической физике. Дубна, 1982.	2 р. 50 к.
D7-83-644	Труды Международной школы-семинара по физике тяжелых ионов. Алушта, 1983.	6 р. 55 к.
D2,13-83-689	Труды рабочего совещания по проблемам излучения и детектирования гравитационных волн. Дубна, 1983.	2 р. 00 к.
D13-84-63	Труды XI Международного симпозиума по ядерной электронике. Братислава, Чехословакия, 1983.	4 р. 50 к.
D2-84-366	Труды 7 Международного совещания по проблемам квантовой теории поля. Алушта, 1984.	4 р. 30 к.

Рукопись поступила в издательский отдел  
3 сентября 1984 года.

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



В Объединенном институте ядерных исследований начал выходить сборник "Краткие сообщения ОИЯИ". В нем будут помещаться статьи, содержащие оригинальные научные, научно-технические, методические и прикладные результаты, требующие срочной публикации. Будучи частью "Сообщений ОИЯИ", статьи, вошедшие в сборник, имеют статус официальных публикаций ОИЯИ.

Сборник "Краткие сообщения ОИЯИ" будет выходить регулярно.

The Joint Institute for Nuclear Research begins publishing a collection of papers entitled *JINR Rapid Communications* which is a section of the JINR Communications and is intended for the accelerated publication of important results on the following subjects:

Physics of elementary particles and atomic nuclei.  
Theoretical physics.  
Experimental techniques and methods.  
Accelerators.  
Cryogenics.  
Computing mathematics and methods.  
Solid state physics. Liquids.  
Theory of condensed matter.  
Applied researches.

Being a part of the JINR Communications, the articles of this new collection have the status of official publications of the JINR.

*JINR Rapid Communications* will be issued regularly.



Белушкин А.В. и др.

P14-84-612

Исследование фазовых переходов и спектра колебаний решетки суперионного проводника  $\text{CsHSO}_4$  методом рассеяния нейтронов

Приведены результаты экспериментального исследования фазовых переходов и спектра колебаний в суперионном проводнике  $\text{CsHSO}_4$  (CHS) методом упругого и неупругого рассеяния нейтронов на реакторе ИБР-2. Показано, что в интервале температур  $123 \div 420$  К существуют три фазы /III-II-I/ в кристалле CHS и только две фазы /II-I/ - в частично дейтерированном кристалле  $\text{Cs}(\text{D}_{0,7}\text{H}_{0,3})\text{SO}_4$ . Изучено влияние дейтерирования, влажности образца и температурного режима на характер фазовых переходов. На основе сильного изменения фононного спектра при переходе в суперионную фазу сделан вывод о статистическом разупорядочении протонов в решетке CHS в фазе I.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Сообщение Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Belushkin A.V. et al.

P14-84-612

Investigation of Phase Transitions and Vibrational Spectrum of  $\text{CsHSO}_4$  Superionic Conductor Lattice Using the Neutron Scattering Method

The results of elastic and inelastic neutron scattering studies on phase transitions and vibrational spectra in  $\text{CsHSO}_4$  (CHS) superionic conductor at the IBR-2 pulsed reactor are reported. It is shown that in the 123-420 K temperature range there are three phases (III-II-I) in CHS crystal and only two phases (II-I) in partially deuterated  $\text{Cs}(\text{D}_{0,7}\text{H}_{0,3})\text{SO}_4$  crystal. An effect of the deuteration, moisture of a powder sample, and of the temperature regime on the character of phase transitions is investigated. A considerable change in the vibrational spectra of the lattice at the superionic phase transition shows the disordered state of protons in the lattice at phase I.

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

Communication of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984