

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P14-86-39

А.М.Балагуров, А.И.Бескровный, И.Д.Датт¹,
Л.А.Шувалов², Н.М.Шагина²

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СУПЕРИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА
В ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСЕЛЕНАТАХ ЦЕЗИЯ

Направлено в журнал "Кристаллография"

¹Московский химико-технологический институт
им. Д.И.Менделеева

²Институт кристаллографии АН СССР
им. А.В.Шубникова

1986

I. Введение

Гидро- и дейтероселенаты цезия принадлежат к недавно обнаруженному семейству протонных проводников с водородными связями, в кристаллах которых переход в суперионную фазу (фазу I) происходит при температурах, близких к 400 К /1-4/. При изучении различными методами отдельных представителей этого семейства были определены последовательность фаз, возникающих при нагревании кристаллов от комнатной температуры до точки плавления /5/, кристаллографические данные некоторых фаз /6-8/, характер ионной проводимости в фазе I /3,9,10/, что позволило построить микроскопическую модель суперионного перехода /11/.

Нейтронографические эксперименты /5,12-14/, проведенные на моно- и поликристаллах $CsHSO_4$ и $CsDSO_4$ (далее CHS и CDS), выявили целый ряд особенностей протекающих в них фазовых переходов. Перечислим коротко основные результаты, полученные в этих экспериментах.

1. В диапазоне 123 - 440 К существуют три фазы CHS и только две фазы CDS , в фазах I и II эти кристаллы изоморфны.

2. Переход в суперионную фазу (II \rightarrow I) связан с существенной перестройкой атомной структуры, обладает замедленной кинетикой (по крайней мере в монокристаллах объемом $\geq 0,01 - 0,03 \text{ см}^3$) и сопровождается разбиением кристалла на блоки с сильно различающейся ориентацией осей. Внутри блоков трансляционная симметрия в значительной степени нарушена.

3. При обратных переходах II \rightarrow III в CHS и I \rightarrow II в CDS восстанавливаются параметры и симметрия элементарной ячейки, но полного восстановления структуры не происходит, на что указывает изменяющиеся соотношения интенсивностей наблюдаемых дифракционных пиков. Кристалл при этом остается разбитым на блоки.

4. В кристалле CHS перестройка структуры при переходе III \rightarrow II происходит таким образом, что ось Z_1 поворачивается в плоскости (\vec{b}, \vec{c}) элементарной ячейки на угол, близкий к 45° .

5. Разбиение монокристаллов на блоки и нарушение дальнего порядка не позволили определить структуру и даже симметрию суперионной фазы кристаллов $CsHSO_4$ и $CsDSO_4$.

Проведение дифракционных экспериментов на гидро- и дейтероселенатах цезия (далее $CHSe$ и $CDSe$) представляет интерес по следующим причинам. Во-первых, для $CHSe$ опубликованы результаты оптических и рентгеновских исследований /11/, из которых следует, что в интервале температур от комнатной и до 420 К существуют только две

фазы (I и II) $CHSe$, причем кристалл становится тетрагональным в фазе I (точечная группа $4/mmm$, $a_c = b_c = 4,18 \text{ \AA}$, $c_c = 7,20 \text{ \AA}$). Однако измерение нейтронных дифракционных спектров на порошках $CHSe$ /15/ показало, что параметры ячейки, найденные в /1/, не соответствуют наблюдаемым d_{hkl} , и их надо определять заново. Во-вторых, гидро- и дейтероселенаты цезия лучше переносят супернионный переход, и, следовательно, была надежда получить более полную, чем на сульфатах, информацию о симметрии и структуре фазы I. Наконец, было интересно узнать, в какой степени особенности супернионного перехода, наблюдавшиеся в CHS и CDS , проявятся в $CHSe$ и $CDSe$.

Предварительные кристаллографические данные $CDSe$ приведены в /16/. Там же на основе идентичности дифракционных спектров от поликристаллических образцов указано на то, что гидро- и дейтеросульфаты и селенаты цезия изоморфны как в фазе II, так и в фазе I.

2. Эксперимент

Все эксперименты были выполнены на дифрактометре ДН-2 ЛНФ ОИЯИ на импульсном реакторе ИБР-2 /17/. Дифрактометр работает по методу времени пролета, регистрация рассеянного пучка нейтронов осуществляется однокоординатным позиционно-чувствительным детектором, охватывающим угол 12° в плоскости рассеяния и угол 3° в перпендикулярной (вертикальной) плоскости. Таким образом, при фиксированных положениях кристалла и детектора измерялись двумерные дифракционные спектры (с разверткой по длине волны и по углу рассеяния), что соответствует регистрации функции рассеяния в двумерном секторе (с раствором $\sim 6^\circ$) обратного пространства.

Минимальный шаг по длине волны и по углу рассеяния, с которыми регистрировались нейтронограммы, составлял $0,01 \text{ \AA}$ и $15'$ соответственно. Скорость нагрева кристаллов при переходе в фазу I составила около $0,25$ град/мин. Монокристаллические образцы представляли собой пластинки объемом около 3 мм^3 , масса поликристаллов была ~ 3 г. Дейтерирование образцов было проведено на $\sim 70\%$.

3. Результаты эксперимента

3.1. Симметрия фазы II

Согласно /1/ кристаллы $CHSe$ в фазе II ($CHSe - II$) моноклинные, пр. гр. $P2_1/c$, параметры ячейки: $a_m = 7,972(4)$, $b_m = 8,427(4)$, $c_m = 7,811(6) \text{ \AA}$, $\beta = 111,2^\circ$, $Z = 4$ (рентгеновские данные). Наши измерения дифракционных спектров как на поликристал-

лах /16/, так и на монокристаллах $CHSe$ и $CDSe$ подтвердили значения параметров ячейки (для $CHSe$ величины совпали в пределах ошибок с данными /1/, а для $CDSe$: $a_m = 7,983(2)$, $b_m = 8,427(3)$, $c_m = 7,814(3) \text{ \AA}$, $\beta_m = 111,3(1)^\circ$), однако рефлексы oko с $k = 2n + 1$ систематически отсутствовали (рис. 1а), и, следовательно, двойная ось в структуре является винтовой. Как установлено в работах /8/ и /16/, пр. гр. кристаллов Cs_2DSO_4 в фазе II - $P2_1/c$, а сравнение нейтронограмм поликристаллов показывает, что все четыре соединения CHS , CDS , $CHSe$ и $CDSe$ изоморфны в этой фазе. Таким образом, истинной пространственной группой $CHSe - II$ и $CDSe - II$ является $P2_1/c$.

Следует, однако, отметить, что в некоторых случаях от кристаллов $CDSe$ наблюдались слабые рефлексы типа hol с $l = 2n + 1$, запрещенные в группе $P2_1/c$ (рис. 1б). Наиболее вероятной причиной их существования является многократное брэгговское рассеяние /18/, однако не исключено проявление упорядоченного распределения изотопов (H и D) по различным кристаллографическим позициям в структуре.

В /1/ приведены убедительные доказательства того, что в фазе II $CHSe$ является сегнетоэластиком с величиной спонтанного сдвига $e_{13}^e \approx 7,9 \cdot 10^{-2}$, и при переходе $I \rightarrow II$ с помощью поляризационного микроскопа наблюдалось возникновение четырех типов доменов. Анализ направлений границ между доменами, проведенный в этой работе, позволил заключить, что точечная группа кристаллов в фазе I - $4/mmm$, причем ось 4-го порядка направлена перпендикулярно оси 2, существующей в фазе II. Известно (см., например, /19,20/), что образование сегнетоэластических доменов приводит к расщеплению дифракционных пиков на компоненты, число и положения которых определяются точечной симметрией как пара-, так и сегнетофазы кристалла.

В частности, при переходе $4_z/mmm \rightarrow 2_y/m$ узлы обратной решетки типа ool должны расщепляться на 4 компоненты, а узлы типа

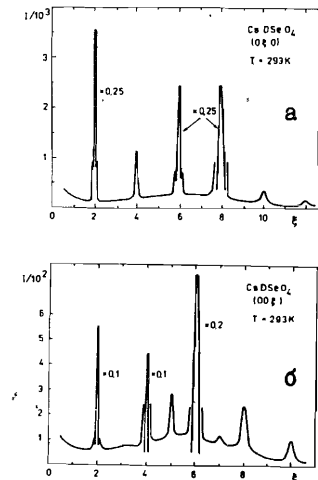


Рис. 1. H - сканирование обратного пространства монокристалла $CDSe - II$. Вверху - направление $(0\bar{1}0)$, внизу - направление $(00\bar{1})$.

$h00$ - на три, причем величина расщепления определяется значением e_{13}° .

Однако поиски расщепления узлов при охлаждении монокристаллов из фазы I в II не привели к успеху. Наблюдалось только сильное уширение дифракционных пиков в плоскости, перпендикулярной вектору обратной решетки, без образования явно выделенных компонент.

3.2. Переход в фазу I

Изучение особенностей перехода в суперионную фазу монокристаллов $CDSe$ показало следующее.

Переход $\Pi \rightarrow I$ происходит существенно быстрее, чем в кристаллах CDS и CHS , время, в течение которого после начала перехода наблюдаются изменения интенсивности дифракционных пиков новой фазы, не более 30 мин, вместо нескольких часов для $CDS/^{13}$. На рис.2 пред-

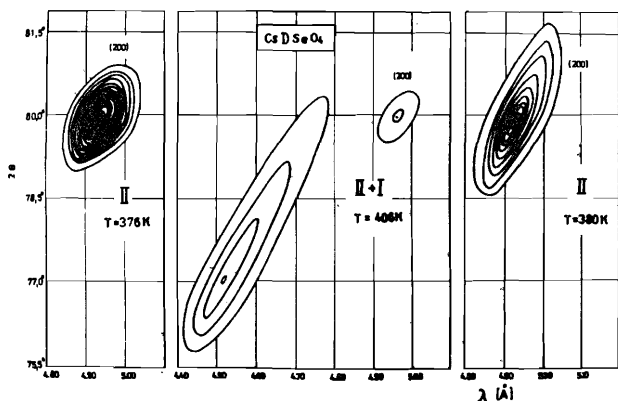


Рис.2. Распределение интенсивности в узле (200) обратной решетки $CDSe$ при разных температурах.

ставлены двумерные распределения интенсивности в узле (200) кристалла $CDSe$ в фазе II и при переходе из II в I и обратно. При $T = 376$ K рефлекс (200) имеет типичную для кристалла высокой степени совершенства форму, полностью определяемую функцией разрешения дифрактометра. При $T = 406$ K фазы II и I сосуществуют, причем дифракционный пик новой фазы (фазы I) размыт в направлении, перпендикулярном вектору рассеяния. Обратный переход ($T = 380$ K) сопровождается полным исчезновением этого пика, рефлекс (200) появляется на прежнем месте, но теперь он размыт перпендикулярно вектору рассеяния, что указывает на увеличение степени мозаичности кристалла. Нарушение дальнего

порядка при переходе $\Pi \rightarrow I$, хорошо наблюдаемое на кристаллах CDS по увеличению диффузного фона на нейтронограммах в области $d \approx I + 1,5 \text{ \AA}$, практически незаметно на кристаллах $CDSe$. Однако и в случае $CDSe$ при этом происходит разбиение кристалла на блоки (рис.3), обратный переход сопровождается возникновением новых блоков, число блоков растет при циклировании по температуре в точке перехода (рис.4). Ориентация этих блоков не является полностью произвольной.

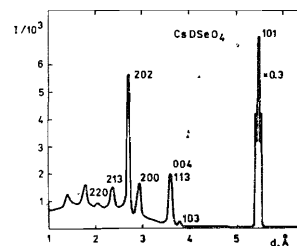


Рис.3. Дифракционный спектр (сектор 101) кристалла $CDSe$ - I. Наряду с рефлексами $\{ \begin{smallmatrix} 0 \\ 0 \\ l \end{smallmatrix} \}$ при переходе в фазу I появились рефлексы от других кристаллографических плоскостей.

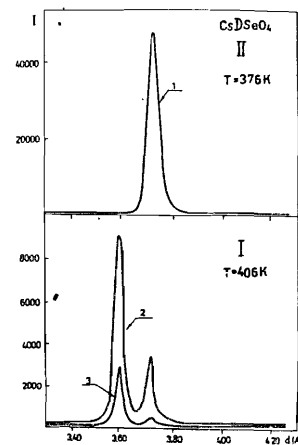


Рис.4. Изменение формы дифракционного пика (200) при циклировании по температуре. I - исходное состояние, 2 - сразу после перехода в фазу I, 3 - после охлаждения и возврата в фазу I.

Можно отметить, в частности, что на направлениях $(h00)$ и $(00l)$ фазы II новые узлы при переходе в фазу I практически никогда не возникают, происходит лишь смещение имеющихся узлов вдоль направления вектора обратной решетки. Большое число новых узлов появляется на направлениях (101), (010) и других, имеющих малые индексы Миллера. Однако закономерности совпадения тех или иных кристаллографических направлений в фазах II и I пока неясны.

3.3. Трансляционная симметрия фазы I

На нейтронограммах поликристаллов $CDSe$ (так же, как и CHS и CDS , см. ^{15,14/}) при переходе $\Pi \rightarrow I$ ($T_c \approx 40$ K) наблюдается

резкое уменьшение числа дифракционных пиков, что свидетельствует о повышении симметрии решетки $I16'$. Из полученных в работе M' рентгенографических данных следует, что повышение симметрии происходит в результате перестройки псевдоромбической (o)-ячейки с параметрами $a_o = a_m = 7,972 \text{ \AA}$, $b_o = b_m = 8,427 \text{ \AA}$, $c_o = |\vec{a}_m + 2\vec{c}_m| = 14,747 \text{ \AA}$, $\beta' = 99,1^\circ$ ($z = 8$), которой может быть описана моноклиная фаза II, в тетрагональную (t)-ячейку с параметрами $a_t = b_t = 4,18 \text{ \AA}$, $c_t = 7,20 \text{ \AA}$ ($z = 1$), т.е. за счет изменения угла β' на $\Delta\beta' = 9,1^\circ$ и уменьшения a_o , b_o и c_o примерно в два раза (см. рис.9,10 из M'). Однако, как отмечалось во введении, не все наблюдаемые в фазе I дифракционные пики могут быть проиндексированы при таком изменении элементарной ячейки кристалла (в частности, сильные рефлексы с $d = 5,46$; $3,74$; $2,59 \text{ \AA}$).

Полного описания измеренного набора d_{hkl} удается достичь в рамках тетрагональной (t')-ячейки с параметрами:

$$a'_t = b'_t = 5,906(4) \text{ \AA}, c'_t = 14,43(1) \text{ \AA}, z = 4, V_c = 503,3 \text{ \AA}^3$$

Интересно отметить, что ячейка, построенная на векторах $\vec{a} = \vec{a}'_t + \vec{b}'_t$, $\vec{b} = -\vec{a}'_t + \vec{b}'_t$ и $\vec{c} = \vec{c}'_t$, имеет параметры $a = b = 8,352 \text{ \AA}$, $c = 14,43 \text{ \AA}$, т.е. является удвоенной по всем трем осям ячейкой, предложенной в M' . Между параметрами a , b и c имеется практически точное соответствие $a = b = c/\sqrt{3}$, и, следовательно, эту ячейку можно свести к гексагональной с параметрами $a_h = b_h = c_h = 8,33 \text{ \AA}$, $\beta = 120^\circ$, $z = 4$ (2-я установка).

Сравнение наблюдаемых и вычисленных для (t')-решетки рефлексов показывает, что наилучшее соответствие достигается для пр.гр. $I4_1/a$ и $I4_1/amd$ (таблица I). Рефлексы, наблюдаемые на монокристалле CDS_e в фазе I, по d_{hkl} хорошо совпадают с измеренными на поликристалле, однако возникновение большого числа блоков, так же, как и в случае с $CHS-I$ и $CDS-I$, не позволило сделать выбор между указанными возможностями.

3.4. Направление оси 4-го порядка в фазе I

Предположение о принадлежности кристаллов CDS_e в фазе I к тетрагональному классу симметрии приводит к вопросу о возможном расположении оси 4-го порядка в структуре.

Из анализа M' направлений границ между сегнетоэластическими доменами в фазе II следует, что ось 4-го порядка не может идти вдоль направления \vec{b}_m . Согласно этой же работе, при переходе $\Pi \rightarrow I$ перестройка псевдоромбической решетки в тетрагональную происходит за счет изменения направления $\vec{c}_o = \vec{a}_m + 2\vec{c}_m$ на $\Delta\beta_o \approx 9,1^\circ$. Ось 4-го порядка при этом становится направлением \vec{c}'_o , перпендику-

Таблица I. Вычисленные и измеренные d_{hkl} для (t')-решетки с параметрами $a'_t = b'_t = 5,906 \text{ \AA}$, $c'_t = 14,43 \text{ \AA}$ и индексы Миллера в группах $I4/mmm$, $I4_1/amd$ и $I4_1/a$.

d выч., \AA	d изм., \AA	$I4/mmm$	$I4_1/amd$ ($I4_1/a$)
7,231	нет	002	нет
5,466	5,47	101	101
4,175	нет	110	нет
3,734	3,73	103	103
3,615	3,61	112,004	112,004
2,953	2,96	200	200
2,733	2,74	202,114	202,(114)
2,597	2,59	211,105	211,105
2,410	нет	006	нет
2,316	2,31	213	213
2,286	2,29	204	204
2,087	2,08	220,116	220,116

лярное плоскости (\vec{a}_m, \vec{b}_m). Можно показать, что в обратном пространстве этому соответствует сохранение направлений \vec{b}_m^* и \vec{c}_m^* и изменение направления \vec{a}_m^* на угол $\Delta\beta^* \approx \Delta\beta_o$ в плоскости (\vec{a}_m^*, \vec{c}_m^*). Однако при измерениях двумерных распределений интенсивности в сечении (hol) выяснилось, что вектор \vec{a}_m^* при переходе $\Pi \rightarrow I$ почти не меняет своего направления. Это видно, в частности, на рис.2 - в фазе I новое направление отличается по θ от \vec{a}_m^* не более чем на $1,5^\circ$. Полностью аналогичная ситуация наблюдалась и для направления \vec{c}_m^* .

Возможным объяснением этих фактов является предположение о наличии двух вариантов перестройки элементарной ячейки кристалла при переходе. На рис.5 приведено сечение (hol) обратной решетки $CDS_e - \Pi$. Ячейка, построенная на векторах \vec{a}_o^* , \vec{c}_o^* , соответствует псевдоромбической решетке, предложенной в M' . При переходе $\Pi \rightarrow I$ \vec{c}_o^* (и \vec{c}_m^*) сохраняет свое направление, изменяется на угол $9,1^\circ$ направление \vec{a}_o^* (и \vec{a}_m^*), ось 4-го порядка становится \vec{c}_o^* . Существует и другой вариант перестройки ячейки, а именно: сохраняется направление \vec{a}_o^* (и \vec{a}_m^*), изменяется на угол $7,6^\circ$ направление \vec{c}_o^* , ось 4-го порядка становится \vec{a}_o^* . В первом случае базовой плоскостью тетрагональной ячейки становится плоскость (001), во втором - (100). Наблюдаемое на эксперименте сохранение

как \vec{a}_m^* , так и \vec{c}_m^* направлений означает, что в различных частях кристалла перестройка ячейки идет по какому-то одному из двух возможных вариантов, что, по-видимому, и вызывает разбиение кристалла на блоки при переходе в суперионную фазу. Отсюда следует, что проявление оси 4-го порядка должно наблюдаться в оптических экспериментах как на (100)-, так и на (001)-срезах кристалла.

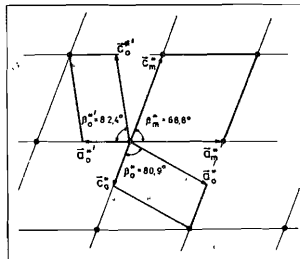


Рис. 5. Сечения (*hob*) обратной решетки CDS_{Se} - II. Два варианта (\vec{a}_1^*, \vec{c}_1^*) и (\vec{a}_2^*, \vec{c}_2^*) выбора псевдоромбической ячейки.

4. О структуре суперионной фазы

Известно /21/, что при решении вопроса о структуре суперионной фазы большинства исследованных кристаллов возникли трудности принципиального характера, в общем не связанные со сложностью структуры как таковой. Прежде всего к ним следует отнести получение удовлетворительного по качеству набора дифракционных данных и проблему описания физически важных особенностей структуры, не определяемых набором координат и тепловых параметров атомов. Характерным примером является обилие структурных моделей суперионной фазы AgI /21/. Наши эксперименты показывают, что кристаллы с водородными связями в этом смысле ведут себя типичным образом: кинетика перехода имеет замедленный характер, монокристаллическое состояние, по крайней мере частично, разрушается, дальний порядок ограничен.

Решение вопроса о структуре кристаллов CDS_{Se} (и других суперионных кристаллов этого семейства) в фазе I было бы в значительной мере облегчено установлением их принадлежности к тому или иному классу симметрии. Однако имеющиеся в настоящее время данные не позволяют установить даже решетку Браве. Исходя из совокупности оптических и рентгеновских данных, можно предполагать, что в суперионной фазе кристаллы являются тетрагональными (дифракционный класс - $4/mmm$). Нейтроннографические данные не противоречат этому предположению, но и не подтверждают его однозначно. Аргументом в пользу того, что в фазе I кристаллы этого семейства принадлежат к тетрагональному классу симметрии, является также возникновение в фазах II и

III кристаллов CHS осей 2-го порядка, развернутых на угол 45° , что при наличии групповой связи между переходами возможно только в случае, если в фазе I существует ось 4-го порядка. Необходимо учитывать также то, что теория /II/, предполагающая симметрию $4/mmm$ для фазы I, разумно описывает характер суперионного фазового перехода и совпадающего с ним сегнетоэластического.

Предположение о пространственной группе $I4_1/amd$ в фазе I хорошо согласуется с данными, полученными на поликристаллах. В этой группе только два положения (a) и (b) имеют кратность 4 и они могут быть заняты атомами цезия и селена. Атомы водорода в этом случае разупорядочены с заселенностью 1/2 или меньше. Интересно, что если предположить разупорядочение водорода по позициям (c) и (d) (обе с кратностью 8, то есть заселенностью 1/4), то сетка водородных связей становится пространственной и в ней появляется гексагональный мотив. Возможно, что именно по этой причине элементарная ячейка кристаллов CDS_{Se} в фазе I хорошо описывается в гексагональных координатах. Аналогичные соображения можно высказать и относительно группы $I4_1/a$, однако эта группа противоречит наблюдавшейся в /II/ ориентации границ сегнетоэластических доменов.

5. Заключение

Проведенные эксперименты показали, что при комнатной температуре кристаллы гидро- и дейтероселената цезия находятся в фазе II, из которой переходят в суперионную фазу при $T \approx 401$ К.

Установлено, что в фазе II пространственная группа кристаллов $CHSe$ и CDS_{Se} - $P2_1/c$ такая же, как и у ранее исследованных кристаллов CHS и CDS .

Фазовый переход $II \rightarrow I$ протекает в основном так же, как в кристаллах CDS : кинетика перехода замедлена, возникает большое число блоков с сильно различающейся ориентацией осей решетки. В то же время нарушение дальнего порядка в CDS_{Se} - I выражено существенно слабее, чем в CDS - I.

В недавней работе /22/ кристаллы CHS , CDS и $CHSe$ исследовались методами дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной и рамановской спектроскопии. Авторы этой работы вводят еще две фазы II' и III', в которые кристаллы переходят при охлаждении из фаз I и II соответственно. Дифракционные эксперименты свидетельствуют, однако, о том, что различие фаз II и II', а также III и III' состоит только в степени совершенства кристаллической структуры.

Данные по d_{111} в фазе I, полученные на поликристаллических

образцах, не соответствуют элементарной ячейке, предложенной в работе [17]. Для их описания требуется либо удвоение ячейки по всем трем осям (что приводит к гексагональной решетке), либо переход к объемно-центрированной тетрагональной ячейке, развернутой на 45° в базисной плоскости и с удвоенным периодом по оси \vec{c} .

Анализ возможного направления оси 4-го порядка в фазе I показал, что базисная плоскость тетрагональной ячейки может возникать и в сечении (100), и в сечении (001) исходной моноклинной решетки. Можно предположить, что при переходе II \rightarrow I осуществляются обе возможности, и это приводит к разбиению кристалла на блоки.

В суперионной фазе наиболее вероятной пространственной группой кристаллов $CDSe$ (так же, как и остальных кристаллов этого семейства) является $I4_1/amd$. В этом случае атомы дейтерия (водорода) упорядочены по 8 или 16 позициям с заселенностью $1/2$ или $1/4$ соответственно.

Авторы благодарны А.И. Баранову, В.П. Дмитриеву, Ю.М. Останевичу и Н.М. Плакиде за полезные обсуждения.

Литература

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1982, 36, с.381.
2. Baranov A.I. et al., Ferroelectrics Lett., 1984, 2, p.25.
3. Москвич Д.Н., Суковский А.А., Розанов О.В. Физ. твердого тела, 1984, 26, с.38.
4. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, с.1203.
5. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, I4-84-536, Дубна, 1984.
6. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E., Acta Cryst., 1981, B37, p.1908.
7. Jokota S. J.Phys.Soc.Japan, 1982, 51, p.1884.
8. Диланян Р.А. и др. Физ. твердого тела, 1985, 27, с.1281.
9. Blinc R. et al. phys.stat.sol. (b), 1984, 123, p.K83.
10. Дмитриев В.П. и др. Кристаллография, 1986, 31, с.876.
11. Плакида Н.М. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1985, 41, с.96.
12. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.
13. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, P14-84-684, Дубна, 1984.
14. Balagurov A.M. et al. Ferroelectrics, 1985, 63, p.59.
15. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-85-436, Дубна, 1985.
16. Балагуров А.М. и др. Краткие сообщения ОИЯИ, № I3-85, Дубна, 1985.

17. Frank I.M., Pacher P. Physica, 1983, 120B, p.37.
18. Renninger M. Z.Phys., 1937, 106, p.141.
19. Shuvalov L.A. J.Phys.Soc.Japan, 1970, 28, Suppl., p.38.
20. Balagurov A.M. et al. phys.stat.sol. (a), 1979, 51, p.367.
21. "Физика суперионных проводников" (ред. М.Б.Саламон), Рига, "Знание", 1982.
22. Pham-Thi M. et al. Solid St.Comm., 1985, 55, p.265.

Рукопись поступила в издательский отдел
21 января 1986 года.

НЕТ ЛИ ПРОБЕЛОВ В ВАШЕЙ БИБЛИОТЕКЕ?

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

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.
D1,2-84-599	Труды VII Международного семинара по проблемам физики высоких энергий. Дубна, 1984.	5 р. 50 к.
D17-84-850	Труды III Международного симпозиума по избранным проблемам статистической механики. Дубна, 1984. /2 тома/	7 р. 75 к.
D10,11-84-818	Труды V Международного совещания по проблемам математического моделирования, программированию и математическим методам решения физических задач. Дубна, 1983.	3 р. 50 к.
	Труды IX Всесоюзного совещания по ускорителям заряженных частиц. Дубна, 1984 /2 тома/	13 р. 50 к.
D4-85-851	Труды Международной школы по структуре ядра, Алушта, 1985.	3 р. 75 к.

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

Балагуров А.М. и др. P14-86-39
Нейтроннографическое исследование суперионного фазового перехода в гидро- и дейтероселенатах цезия

Приведены результаты нейтроннографического исследования суперионного фазового перехода в кристаллах CsHSeO_4 и CsDSeO_4 . В отличие от кристаллов CsHSO_4 и CsDSO_4 , гидро- и дейтероселенаты цезия при комнатной температуре находятся в одной фазе (фазе II), из которой переходят в суперионную фазу I при $T \approx 401$ К. Установлено, что в фазе II пространственная группа обоих кристаллов - $P2_1/c$. Фазовый переход $II \rightarrow I$ в CsHSeO_4 и CsDSeO_4 протекает в основном так же, как и в CsDSO_4 : кинетика перехода замедлена, возникает большое число блоков с сильно различающейся ориентацией решетки. В суперионной фазе элементарная ячейка кристаллов CsDSeO_4 (так же, как и остальных кристаллов этого семейства) тетрагональная с параметрами $a = b = 5,906$ Å, $c = 14,43$ Å. Базисная плоскость тетрагональной ячейки возникает в сечении (100) или в сечении (001) исходной моноклинной решетки. Наиболее вероятная пространственная группа кристаллов в суперионной фазе - $I4_1/amd$. Заселенность атомами водорода (дейтерия) эквивалентных кристаллографических позиций составляет 1/2 или 1/4.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1986

Перевод О.С. Виноградовой

Balagurov A.M. et al. P14-86-39
Neutron Diffraction Study of Superionic Phase Transition of Cesium Hydro and Deuterioselenates

The results of neutron diffraction study of superionic phase transition of CsHSeO_4 and CsDSeO_4 are presented. In contrast to the CsHSO_4 and CsDSO_4 crystals, both CsHSeO_4 and CsDSeO_4 were found at room temperature in the same phase (phase II) and pass to the superionic phase I at $T = 401$ K. The space group is $P2_1/c$ for both crystals in the phase II. The transition $II \rightarrow I$ in CsDSeO_4 is similar to that in CsDSO_4 : the slow kinetics and the birth of many blocks with strong difference in lattice orientation. In the superionic phase the unit cell of CsDSeO_4 is tetragonal (as for the other members of this family) with $a = b = 5.906$ Å, $c = 14.43$ Å. Its basic plane appears in the (001) or (100) section of the monoclinic unit cell. The most probable space group of superionic phase is $I4_1/amd$. The occupancy factor of equivalent positions for hydrogen (deuterium) atoms is 1/2 or 1/4.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986