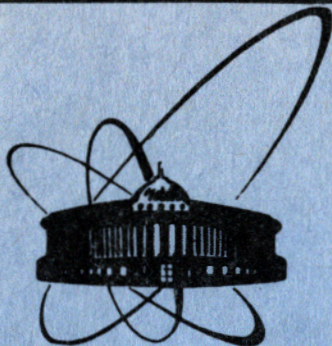


84-760



ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P17-84-760

Н.М.Плакида

ТЕОРИЯ  
СУПЕРИОННОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА  
В  $\text{CsHSO}_4$

Направлено в "Письма в ЖЭТФ"

1984



В недавних экспериментах<sup>/1-3/</sup> был обнаружен новый класс суперионных проводников - кислых сульфатов и селенатов, высокая ионная проводимость которых /порядка  $10^{-2}$  /Ом·см/<sup>-1</sup> обусловлена диффузией протонов<sup>/3-5/</sup>. Как показали нейтронографические исследования<sup>/5/</sup>, суперионный переход в CsHSO<sub>4</sub> (CHS) и CsD<sub>0.7</sub>H<sub>0.3</sub>SO<sub>4</sub> (CDS) сопровождается структурным переходом из моноклинной фазы C<sub>2h</sub><sup>2</sup> в фазу с более высокой симметрией. Оптические исследования<sup>/6/</sup> указывают на то, что структурный переход является ферроэластическим, C<sub>2h</sub> → D<sub>4h</sub> с большой величиной спонтанной деформации /~ 10<sup>-2</sup>/ в фазе C<sub>2h</sub>.

В настоящей работе предлагается микроскопическая теория суперионного ферроэластического перехода в наиболее изученном кристалле CHS /см. /1,4-6/ / на основе модели Силсби-Юлинга-Шмидта /см. напр., /7/ /, в которой учитываются важные в кристаллах с водородными связями короткодействующие корреляции протонов. В этом отношении развитая теория существенно отличается от общепринятых феноменологических теорий суперионных переходов /см., напр., /8/ /.

Согласно структурным данным<sup>/5,9/</sup>, водородные связи в кристалле CHS ниже температуры перехода  $T = 414$  К /  $T_c = 412$  К в CDS / образуют одномерные цепочки вдоль моноклинной оси  $\vec{b}$  фазы C<sub>2h</sub><sup>2</sup>. Другая возможная цепочка водородных связей - вдоль оси  $\vec{c}$  - оказывается незаполненной /в отличие от подобного по структуре кристалла CsH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>/. Предположим, что суперионный переход обусловлен разупорядочением протонов в кристалле по этим двум цепочкам. Тогда при  $T < T_c$  число "дефектов"  $n = n_x = 0$ ,  $n_y = 1 - n = 1$ , а при  $T > T_c$   $n = n_x = n_y = 1/2$ , где  $n_{x,y}$  - среднее число протонов на связь вдоль осей  $x \parallel \vec{c}$  и  $y \parallel \vec{b}$ . Поскольку в высокотемпературной фазе D<sub>4h</sub> параметр порядка  $\sigma = n_y - n_x = 1 - 2n$  преобразуется по тому же неприводимому представлению, что и деформация  $e_1 = (1/2)(\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})$ , то для плотности свободной энергии можно написать представление:

$$F = F_0 + \frac{1}{2} C_1 e_1^2 - \lambda e_1 \sigma + F(\sigma), \quad //$$

где коэффициент жесткости  $C_1 = 2(C_{11} - C_{12})$ . Из условия равновесия  $\partial F / \partial e_1 = 0$  находим связь деформации с параметром порядка:  $e_1 = (\lambda / C_1) \sigma$ . Свободная энергия протонной подсистемы вычисляется в приближении четырехчастичного кластера<sup>/7/</sup>, в котором числа заполнения протонов  $n_a^i$  на связях  $a = 1, 2, 3, 4$  вблизи  $i$ -го тетраэдра SO<sub>4</sub> определены соотношениями:  $n_{1,2}^i = (1/2)(1 + \sigma_{1,2}^i)$

Объединенный институт  
ядерной энергии  
Библиотека



вдоль оси  $y$ ,  $n_{2,4}^i = (1/2)(1 - \sigma_{2,4}^i)$  - вдоль оси  $x$ , где оператор псевдоспина  $\sigma_a^i = +1$  и  $\sigma = \langle \sigma_a^i \rangle$ .

После исключения равновесной деформации в /1/ получаем стандартное выражение для свободной энергии в модели Силсби-Юлинга-Шмидта /см. /7/ / с величиной константы дальнего действия  $\gamma = \lambda^2/2C_1/\gamma \approx 25 \text{ K}/v_0$  при  $C_1 \approx 10^7 \text{ дн/см}^2$ ,  $v_1 \approx 2,7 \cdot 10^{-2}$  и  $v_0 = 10^{22} \text{ см}^{-3}/5/$  - объеме на одну молекулу/. Полагая, что число дефектов - трехпротонных конфигураций /при  $n_1 = n_2 = n_3 = 1$ ,  $n_4 = 0$  и т.д./ при комнатной температуре достаточно мало:  $n = \exp(-2W/T) \sim 10^{-5}$ , находим для энергии  $W \approx 1500 \text{ К}$ . Пренебрегая вкладом  $L = \exp(-W/T_c)$ , для температуры перехода получаем:

$$T_c = \epsilon \{ \ln [ 2 / ( 2 \exp(\frac{\gamma}{T_c}) - 1 ) ] \}^{-1} \quad /2/$$

где  $\epsilon$  - энергия возбуждения двухпротонной конфигурации /при  $n_1 = n_2 = 1$ ,  $n_3 = n_4 = 0$  и т.д./ . Полагая  $T_c = 414 \text{ К}$ , находим  $\epsilon \approx 250 \text{ К}$ .

Фазовый переход при найденных параметрах модели оказывается переходом 1-го рода слэтеровского типа со скачком параметра порядка:  $\sigma(T_c^-) - \sigma(T_c^+) = 1$  /или концентрацией "дефектов":  $n(T_c^+) - n(T_c^-) = 1/2/$ , и разностью температур  $T_c - T_0 \approx 2,5^\circ$  где  $T_0$  - температура Кюри обращения в ноль обратной восприимчивости по полю, сопряженному  $\sigma$ . Коэффициент жесткости  $\bar{C}_1$  свободного кристалла испытывает аномалию:  $\bar{C}_1 = C_1 - \lambda^2/a(T - T_0^0) = C_1(T - T_0^0) / (T - T_0^0)$  при  $T > T_0$ , где  $T_0^0$  - температура Кюри при  $\lambda = 0$ :  $T_0^0 = T_0 + \lambda^2/aC_1$ . Скачок энтропии  $\Delta S \approx 0,52R$  оказывается меньше наблюдаемого:  $\Delta S = 1,32R$ , /10/, что связано, по-видимому, с пренебрежением вкладов в энтропию от других степеней свободы, в особенности вращательных перескоков групп  $SO_4$ , которые выше  $T_c$  совершают быстрые реориентационные движения /8/.

В целом предложенная теория разумно описывает характер фазового перехода в кристаллах  $CHS$  и  $CDS$ . Для вычисления проводимости необходимо рассмотреть кинетику протонов при фазовом переходе, что требует отдельного исследования. В то же время близкий характер суперионных фазовых переходов в кислых сульфатах и селенатах позволяет предположить, что указанный механизм перехода в  $CHS$  реализуется и в других соединениях этой группы, в частности, в  $CsHSO_4$ , где также наблюдается ферроэластический переход с большой величиной спонтанной деформации /11/. Представляет значительный интерес дальнейшее исследование суперионных фазовых переходов в этих соединениях и в первую очередь - определение структуры высокотемпературной фазы и изучение упругих аномалий при фазовом переходе.

Автор благодарит В.Г.Вакса и Л.А.Шувалова за обсуждение результатов работы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, 36, с. 381.
2. Baranov A.I. et al. Ferroelectrics Lett., 1984, 2, p. 25.
3. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, 26, с. 38.
4. Blinc R. et al. Phys.Stat.Sol. (b), 1984, 123, p. K83.
5. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, Р14-83-855, Дубна, 1983; Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, Р14-84-536, Дубна, 1984; Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, Р14-84-612, Дубна, 1984.
6. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 1984, 29, №6.
7. Вакс В.Г. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. "Наука", М., 1973, §24.
8. Гуревич Ю.Я., Харкац Ю.И. УФН, 1982, 136, с. 693.
9. Itoh В.К., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p. 1908.
10. Komukae M. et al. Journ.Phys.Soc., Japan, 1981, 50, p. 3187.
11. Yokota S. Journ.Phys.Soc. Japan, 1982, 51, p. 1884.

Рукопись поступила в издательский отдел  
28 ноября 1984 года.



СООБЩЕНИЯ, КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ, ПРЕПРИНТЫ И СБОРНИКИ ТРУДОВ КОНФЕРЕНЦИЙ, ИЗДАВАЕМЫЕ ОБЪЕДИНЕННЫМ ИНСТИТУТОМ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ, ЯВЛЯЮТСЯ ОФИЦИАЛЬНЫМИ ПУБЛИКАЦИЯМИ.

Ссылки на СООБЩЕНИЯ и ПРЕПРИНТЫ ОИЯИ должны содержать следующие элементы:

- фамилии и инициалы авторов,
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс публикации,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы /при необходимости/.

Пример:

1. *Первушин В.Н. и др. ОИЯИ, Р2-84-649, Дубна, 1984.*

Ссылки на конкретную СТАТЬЮ, помещенную в сборнике, должны содержать:

- фамилии и инициалы авторов,
- заглавие сборника, перед которым приводятся сокращенные слова: "В кн."
- сокращенное название Института /ОИЯИ/ и индекс издания,
- место издания /Дубна/,
- год издания,
- номер страницы.

Пример:

*Колпаков И.Ф. В кн. XI Международный симпозиум по ядерной электронике, ОИЯИ, Д13-84-53, Дубна, 1984, с.26.*

*Савин И.А., Смирнов Г.И. В сб. "Краткие сообщения ОИЯИ", № 2-84, Дубна, 1984, с.3.*

Плакида Н.М.

P17-84-760

Теория суперионного фазового перехода в  $\text{CsHSO}_4$

Суперионный фазовый переход в гидродейтеросulfате цезия описан как переход, обусловленный разупорядочением протонов на водородных связях при учете их сильных короткодействующих корреляций и линейной связи параметра порядка с деформацией.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1984

Перевод О.С.Виноградовой

Plakida N.M.

P17-84-760

A Theory of Superionic Phase Transition of  $\text{CsHSO}_4$

A superionic phase transition of cesium hydrogen sulfate is described as a transition caused by protons disordering on hydrogen bonds. A strong short-range proton correlations and a linear coupling of order parameter with deformation are taken into account.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1984