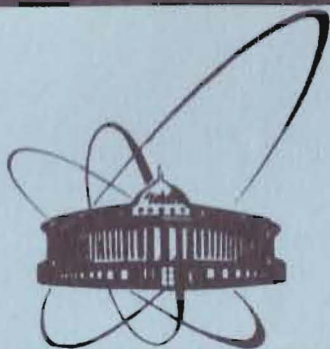


85-369



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ
ДУБНА

P17-85-369

Н.А.Джавадов, Н.М.Плакида

СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД
В ПРОТОННЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКАХ

Направлено в "Известия АН СССР"

1985

В недавних экспериментах^{/1-3/} был обнаружен новый класс твердых электролитов - протонных суперионных проводников с близкими температурами фазового перехода T_c : 414 К (CsHSO_4), 412 К (CsDSO_4), 398 К (CsHSeO_4), 417 К (NH_4HSO_4), 446 К (RbHSeO_4). Фазовый переход первого рода сопровождается в них скачком проводимости на 3-4 порядка, которая в суперионной фазе достигает значений $\sim 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Измерение теплоемкости в CsHSO_4 /кратко - CHS / обнаруживает большую энтропию перехода: $\Delta S/R \approx 1,32^{/4/}$, что указывает на значительное разупорядочение решетки при суперионном переходе. Методом ЯМР было непосредственно показано, что высокая ионная проводимость в суперионной фазе RbHSeO_4 , NH_4HSO_4 ^{/3/} и CHS, CsHSeO_4 /кратко - CHSe /^{/5/} обусловлена диффузией протонов с коэффициентом диффузии $D \approx 10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ в CHS и CHSe.

Исследования методом рассеяния нейтронов в^{/6,7/} обнаружили, что суперионный фазовый переход в CHS и его дейтерированном аналоге $\text{CsH}_{0,3}\text{D}_{0,7}\text{SO}_4$ /кратко - CDS / сопровождается структурным переходом из моноклинной фазы C_{2h}^2 в фазу с более высокой, по-видимому, тетрагональной D_{4h} симметрией. Неупругое рассеяние нейтронов в^{/8/} показывает также, что при суперионном переходе происходит и значительная перестройка фононного спектра, особенно той его части, которая связана с динамикой протонов. Оптические измерения для кристаллов CDS ^{/8/} и CHSe ^{/9/} приводят к выводу о том, что структурные переходы при T_c являются сегнетоэластическими $C_{2h} \rightarrow D_{4h}$ с большой величиной спонтанной деформации $\sim 10^{-2}$ в моноклинной фазе - C_{2h} .

В целом приведенные экспериментальные данные показывают, что суперионный фазовый переход в этих кристаллах обусловлен разупорядочением протонов в решетке выше T_c , которое и приводит к структурному переходу - сегнетоэластическому для кристаллов CHS, CHSe.

В настоящей работе предложена теория сегнетоэластического фазового перехода в кристаллах типа CHS, возникающего за счет разупорядочения протонов в решетке при суперионном фазовом переходе. Последний описывается на основе теоретической модели^{/10/}, в которой учитываются кулоновские корреляционные эффекты при образовании заряженных дефектов. Модель суперионного сегнетоэластического перехода в CHS при учете только короткодействующих корреляций протонов на водородных связях была рассмотрена одним из авторов в^{/11/}.

1. МОДЕЛЬ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА

Рассмотрим для определенности кристалл CHS и его дейтерированный аналог CDS, в которых при температуре суперionного перехода T_c происходит сегнетоэластический переход $C_{2h} \rightarrow D_{4h}$. Согласно ^{/6,7/}, в моноклинной фазе оба кристалла описываются пространственной группой C_{2h}^2 , имеют элементарную ячейку с параметрами: $a_m = 7,302\text{Å}$, $b_m = 8,092\text{Å}$, $c_m = 7,668\text{Å}$ и $\beta = 98,5^\circ$ /для удобства мы выбрали $Z=4$, положив $c_m = 2c'_m$, где c'_m - параметр, определенный в ^{/6,7/}/. При комнатной температуре кристалл CDS сохраняет эту ячейку ^{/7/}, а CHS переходит в моноклинную решетку с той же пространственной группой C_{2h}^2 , но с другими параметрами и другим расположением ионов /см. ^{/12/}/. Параметры элементарной ячейки и пространственную группу в тетрагональной фазе D_{4h} при $T > T_c$ в этих кристаллах определить не удалось ввиду пластических свойств кристаллов, которые наблюдаются и для других кристаллов этой группы (например, в $CHSe$ ^{/9/}).

Моноклинную фазу C_{2h} кристаллов CHS и CDS удобно представить как псевдоорторомбическую решетку D_{2h} с параметрами: $\vec{a}_0 = \vec{c}_m$, $b_0 = b_m$, $\vec{c}_0 = \vec{a}_m$. Тогда структурное превращение $D_{4h} \rightarrow C_{2h}$ можно описать как собственный сегнетоэластический переход по одной из двух схем:

$$D_{4h} \xrightarrow{(B_{1g})} D_{2h} \xrightarrow{(B_{2g})} C_{2h}, \quad /1/$$

$$D_{4h} \xrightarrow{(B_{1g} + E_g)} C_{2h}, \quad /2/$$

где в скобках указаны те неприводимые представления, по которым преобразуется параметр порядка - спонтанные деформации: $(\epsilon_{xx} - \epsilon_{yy}) \rightarrow B_{1g}$, $(\epsilon_{xz}, \epsilon_{yz}) \rightarrow E_g$ в D_{4h} и $\epsilon_{xz} \rightarrow B_{2g}$ в D_{2h} . Экспериментально, по-видимому, наблюдается схема /2/ с одновременным появлением двух деформаций в фазе C_{2h} :

$$e_1^0 = \frac{1}{2} (\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx}) = \frac{b_m - c_m}{b_m + c_m} \approx 2,7 \cdot 10^{-2}, \quad /3/$$

$$e_5^0 = \epsilon_{xz} = \frac{1}{2} \text{tg } 8,5^\circ \approx 7,5 \cdot 10^{-2}.$$

Косвенным подтверждением схемы псевдособственного сегнетоэластического перехода, вызванного разупорядочением протонов в решетке, является малое изменение объема при переходе: $\Delta v/v \approx 8 \cdot 10^{-4}$, обнаруженное в ^{/13/} при измерении зависимости T_c в CHS от давления.

Водородные связи O-H...Ov в кристалле CHS образуют одномерную цепочку вдоль оси b_m . Другая возможная цепочка водородных связей вдоль оси c_m оказывается незаполненной /в отличие от изоморфного ему по структуре при комнатной температуре кристалла CsH_2PO_4 - см. ^{/12/}/. Подобные одномерные цепочки водородных свя-

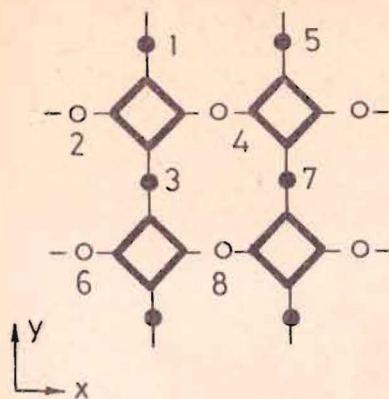


Рис.1. Проекция системы водородных связей на плоскость xy.

зей имеются и в других кристаллах с протонной суперionной проводимостью, что существенно отличает их от родственных кристаллов с насыщенными водородными связями группы KDP. Учитывая это двукратное превышение числа возможных водородных связей по отношению к числу протонов, фазовый переход в суперionное состояние будем описывать как переход порядок - беспорядок на сетке водородных связей.

Достаточно большая энергия активации в протонных суперionных проводниках: $E_a \approx 0,3 \div 0,4 \text{ эВ}^{1-3/}$, при сравнении с энергией водородной связи, показывает, что в суперionной фазе протоны также остаются на водородных связях.

Схематически проекция водородных связей на плоскость xy в тетрагональной фазе D_{4h} показана на рис.1. Квадратики изображают группы SO_4 , черные точки - заполненные в низкотемпературной фазе C_{2h} положения протонов на одномерной цепочке связей вдоль оси $y \parallel b'_m \approx b_m$, а светлые кружки - свободные "междузлия" на цепочке связей вдоль оси $x \parallel a'_t \approx c_m$. Выше T_c в тетрагональной фазе оба типа узлов - вдоль осей \vec{a}_t и b_t эквивалентны и заняты с равной вероятностью. Выше число заполнения узлов $n_{i\alpha(\beta)} = 1,0$ в i -й элементарной ячейке вдоль оси $y(x)$, когда $\alpha = 1,3,5,7 / \beta = 2,4,6,8 / \text{см.рис.1/}$, и соответствующие им средние значения $n_y = \langle n_{ia} \rangle$, $n_x = \langle n_{i\beta} \rangle$. параметр порядка σ при фазовом переходе типа порядок - беспорядок определим в виде:

$$\sigma = n_y - n_x = \frac{1}{4N} \sum_{i,\alpha,\beta} \langle n_{i\alpha} - n_{i\beta} \rangle, \quad /4/$$

где $i = 1, \dots, N$, N - полное число элементарных ячеек в кристалле /при $Z=4$ /. Нетрудно проверить, что параметр порядка /4/ преобразуется в фазе D_{4h} по неприводимому представлению B_{1g} , как и деформация $e_1 = \frac{1}{2} (\epsilon_{yy} - \epsilon_{xx})$, что и обеспечивает их линейную связь при суперionном фазовом переходе.

Учитывая приведенный выше симметричный анализ, разложение свободной энергии по деформациям, описывающим сегнетоэластический переход, запишем в виде:

$$F = F(\sigma) + F_{yn} + F_{b3} = F(\sigma) + \frac{1}{2} C_1 e_1^2 + \frac{1}{2} C_E (e_4^2 + e_5^2) - \lambda e_1 \sigma - \frac{1}{2} (\alpha \sigma + \beta e_1) (e_5^2 - e_4^2), \quad /5/$$

где $F(\sigma)$ - свободная энергия протонной подсистемы, $C_1 = 2(C_{11} - C_{12})$, $C_E = 4C_{44} = 4C_{55}$ - коэффициенты жесткости кристалла в фазе D_{4h} . Параметры $\lambda > 0$, $\alpha > 0$ определяют взаимодействие деформации с параметром порядка, $\beta > 0$ - их связь друг с другом. Инварианты более высокого, 4-го порядка по деформации для краткости в /5/ не выписаны.

2. СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКИЙ ПЕРЕХОД

Рассмотрим условия, необходимые для реализации фазовых переходов /1/, /2/ в данной модели. Минимизируя свободную энергию /5/ относительно равновесных деформаций, находим систему уравнений:

$$\frac{\partial F}{\partial e_1} = 0 \quad C_1 e_1 = \lambda \sigma + \frac{1}{2} \beta (e_5^2 - e_4^2), \quad /6/$$

$$\frac{\partial F}{\partial e_{4(5)}} = 0 \quad [C_E \pm (\alpha \sigma + \beta e)] e_{4(5)} = 0, \quad /7/$$

где знак плюс /минус/ в /7/ относится к $e_4(e_5)$.

Предполагая, что суперионный фазовый переход 1-го рода происходит при температуре T_c со скачком параметра порядка: $\sigma \ll 1$ при $T < T_c$ и $\sigma \approx 1$ при $T > T_c$, находим из условия равновесия /6/, что деформация e_1 также возникает скачком в низкотемпературной фазе, $T < T_c$. Из двух возможных компонент сдвиговой деформации (e_4, e_5) возможно появление лишь одной из них при достаточно малой величине коэффициента сдвиговой жесткости, $C_E < \alpha$: при $\sigma > 0$ ($\sigma < 0$) имеем $e_1 > 0$ ($e_1 < 0$) и, соответственно, $e_5 \neq 0$, $e_4 = 0$ ($e_5 = 0$, $e_4 \neq 0$). Для определения равновесных значений $e_5 \neq 0$ /или $e_4 \neq 0$ / необходимо дополнить разложение /5/ членами 4-го порядка по деформациям. Следовательно, предложенная модель допускает реализацию сегнетоэластического фазового перехода по схеме /2/ при суперионном переходе 1-го рода при условии $C_E < \alpha$. Реализация схемы /1/ последовательных переходов требует привлечения дополнительного /в данной модели/ механизма перехода $D_{2h} \rightarrow C_{2h}$.

Рассмотрим температурную зависимость коэффициента жесткости $C_1(T)$ свободного /при фиксированном напряжении $X = (\partial F / \partial e_1)$ / кристалла. Согласно определению, находим:

$$C_1(T) = \left(\frac{\partial X_1}{\partial e_1} \right)_h = \left(\frac{\partial X_1}{\partial e_1} \right)_\sigma \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_{e_1} / \left(\frac{\partial \sigma}{\partial h} \right)_{X_1} \right] = C_1 \frac{X_0(T)}{X(T)}, \quad /8/$$

где h - внешнее поле, сопряженное параметру порядка: $X_0(T) = (\partial \sigma / \partial h)_{e_1}$ и $X(T) = (\partial \sigma / \partial h)_{X_1}$ - восприимчивости "зажатого" ($e_1 = \text{const}$) и свободного кристалла. Полагая в параэластической

фазе:

$$X_0(T) = [a(T - T_0^0)]^{-1}, \quad X(T) = [a(T - T_0)]^{-1}, \quad /9/$$

где T_0^0 и T_0 - "температура Кюри" зажатого и свободного кристалла соответственно, находим температурную зависимость при $T \geq T_0$:

$$\frac{C_1(T)}{C_1} = \frac{T - T_0}{T - T_0^0} \approx (T - T_0) \frac{a}{\gamma}, \quad /10/$$

где $\gamma = \lambda^2 / C_1 = X_0^{-1}(T) - X^{-1}(T)$ определяет разность температур: $T_0 = T_0^0 + \gamma/a > T_0^0$. Согласно /10/, при $T \rightarrow T_0$ при сегнетоэластическом переходе должна наблюдаться мягкая поперечная акустическая мода, распространяющаяся в плоскости xu с волновым вектором $\vec{k}_c = /1, 1, 0/$ и поляризацией $\vec{e}_c = (1/\sqrt{2}) \cdot /-1, 1, 0/$. При фазовом переходе 1-го рода при $T_c \geq T_0$ должно происходить лишь частичное смягчение коэффициента жесткости ($C_{11} - C_{12}$). Экспериментальное наблюдение этой акустической аномалии представляло бы значительный интерес.

3. СУПЕРИОННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

Для описания перехода типа порядок - беспорядок в протонной подсистеме, который мы отождествляем с суперионным фазовым переходом, необходимо получить выражение для свободной энергии $F(\sigma)$ в /5/. Воспользуемся для этого моделью суперионного фазового перехода, предложенной в /10/, в которой учитываются кулоновские корреляционные эффекты в системе заряженных дефектов.

В нашей модели протонного суперионного проводника образование дефекта происходит при перескоке протона со связи на заполненной при $T < T_c$ цепочке вдоль оси y на свободную связь на цепочке вдоль оси X /см.рис.1/. Концентрация дефектов $n = n_x = 1 - n_y$ и параметр порядка $\sigma = 1 - 2n$. Вводя энергию образования дефекта $2D$, величина которой определяется короткодействующими корреляциями протонов /см. /11/ /, плотность свободной энергии протонной подсистемы представим в виде:

$$F(n) = F_0 + 2DN - TS + F_e. \quad /11/$$

Здесь $N = n/v_0$ - плотность дефектов / v_0 - объем на одну молекулу в кристалле CH_3 /, F_0 - свободная энергия при $n = 0$, S - конфигурационная плотность энтропии и F_e - кулоновская корреляционная свободная энергия. Вычисляя зависимость последних функций от n аналогично /10/, получим для безразмерной свободной энергии на одну молекулу:

$$f(n) = \frac{F(n)v_0}{u_c} = f_0 + \Delta n + 2\theta[n \ln n + \quad /12/$$

$$+ (1-n) \ln(1-n)] - n[1 - \frac{2}{x} + \frac{2}{x^2} \ln(1+x)],$$

где $u_c = e^2/\epsilon a$ - характерная кулоновская энергия френкелевской пары вакансия - ион в междоузлии на расстоянии a в кристалле с диэлектрической проницаемостью ϵ . В /12/ введены также безразмерные переменные:

$$\Delta = \frac{2D}{u_c}, \quad \theta = \frac{T}{u_c}, \quad x = \kappa a = \left(\frac{6\nu n}{\theta}\right)^{1/2}, \quad /13/$$

где $\nu = 4\pi a^3/3v_0 \approx 1$, $\kappa = (8\pi e^2 n/v_0 \epsilon T)^{1/2}$ - обратный дебаевский радиус. Дополнительно учитывая наиболее важное, линейное по деформации взаимодействие в /5/, для полной свободной энергии получим

$$f^{(1)}(n) = f(n) - \frac{B}{u} (1-2n)^2, \quad /14/$$

$$\text{где } Bu_c = 2\gamma v_0 = 2\lambda^2 v_0/C_1.$$

Равновесная концентрация дефектов $n(T)$ находится из уравнения $(df^{(1)}/dn) = 0$, которое мы представим в виде:

$$(\Delta + B) - 2Bn = 2\theta \ln \frac{1-n}{n} + \frac{x}{1+x}. \quad /15/$$

Рассмотрим графическое решение уравнения /15/. Правая часть этого уравнения - функция $\Phi(n)$ - представлена на рис.2 для различных значений θ : 1 - $\theta = 0,047$; 2 - $\theta = 0,05$; 3 - $\theta = 0,0595$; 4 - $\theta = 0,062$. Равновесные значения $n(\theta)$ определяются точками пересечения графика $\Phi(n)$ линейной функцией n в левой части уравнения /15/. Отметим, прежде всего, что энергия образования дефекта $2D$ не может быть меньше кулоновской энергии u_c , и поэтому область физических решений лежит при $\Delta > 1$. Обычно $B \ll 1$, поэтому минимальная температура существования более одного решения находится из условия $\Phi(n, \theta_{\min}) \geq 1$, что дает $\theta_{\min} = 0,050$. Максимальная температура, определяющая переход 1-го рода, определяется точкой перегиба на графике $\Phi(n)$: $\theta_k = 0,0618$ и $\Phi(n_k, \theta_k) = 1,068$. Следовательно, значениям $1 < \Delta < 1,068$ соответствуют температуры фазового перехода 1-го рода $0,050 < \theta < 0,0618$, сопровождаемого скачком концентрации дефектов в интервале $10^{-3} \div 10^{-1}$ /ср.с¹⁰/.

При оценке параметров модели для кристаллов типа CHS, CHSe примем $u_c \approx 2D = 0,6$ эВ, исходя из значений энергии активации при $T < T_c$ /1,3/. Этой энергии соответствует $a \approx 2,5$ А при $\epsilon = 10$, что разумно согласуется с данными /14,12/ для кристалла CHS. При этом для интервала температур перехода находим: $360 \text{ K} < T_c < 430 \text{ K}$, что близко к значениям T_c , указанным во вве-

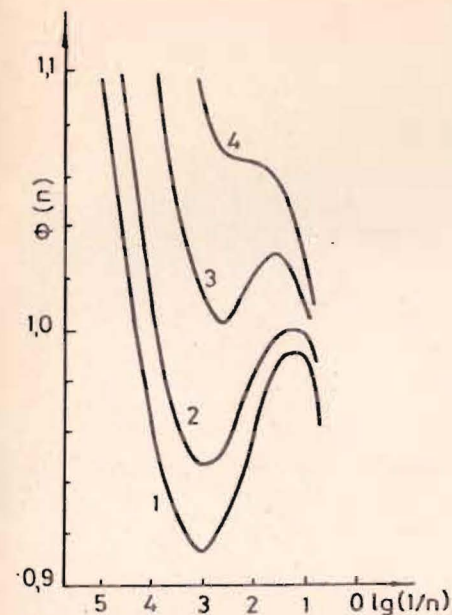


Рис.2. График функции $\Phi(n)$ в /15/ для температур $\theta = 0,047$ /кривая 1/; $0,050$ /2/; $0,059$ /3/; $0,062$ /4/.

дении для протонных суперионных проводников. Дополнительно оценивая параметр $B = 2\gamma v_0/u_c = 0,0143$ /при $\gamma v_0 \approx \lambda^2 v_0/C_1 \approx C_1 v_0 (e_1^0)^2 \approx 50 \text{ K}$ для $C_1 \approx 10^{11} \text{ дн/см}^2$, $v_0 = 10^{-22} \text{ см}^3$, $e_1^0 \approx 2,7 \cdot 10^{-2}$ / и полагая для кристалла CHS $\Delta = 1,005$, находим, что в точке фазового перехода 1-го рода при $T_c = 414 \text{ K}$ равновесные значения концентраций, удовлетворяющие уравнению $f_1(n_1, T_c^-) = f_1(n_2, T_c^+)$, равны:

$$n_1 = 10^{-2,5} = 3,1 \cdot 10^{-3}, \quad n_2 = 0,18. \quad /16/$$

Соответствующий этому выбору параметров скачок энтропии $\Delta S \approx 0,53R$ оказывается меньше наблюдаемого на эксперименте $\Delta S = 1,32R$ /4/. Это несоответствие, по-видимому, связано с пренебрежением в предложенной модели вкладом в энтропию других степеней свободы. Экспериментально наблюдается значительное изменение фононного спектра кристалла CHS /6/ и динамики групп SeO_4 выше T_c в RbHSeO_4 /3/.

В целом в рамках предложенной в §1 модели удается объяснить сегнетоэластический переход /§2/ в кристаллах типа CHS, CHSe за счет линейной связи деформации с параметром порядка при суперионном фазовом переходе /см. /5//. Последний удается описать на основе модели /10/ при разумном выборе параметров модели /§3/. Более последовательное описание протонного суперионного перехода можно получить, одновременно учитывая как рассмотренные здесь дальнедействующие кулоновские корреляции, так и короткодействующие корреляции протонов на водородных связях в модели, предложенной в /11/. Для более однозначного выбора микроскопической модели протонной подсистемы необходимо дальнейшее экспериментальное исследование /измерение теплоемкости, изучение акустических аномалий и спектров КР света и рассеяния ИБ вблизи T_c определение структуры в суперионной фазе/ этого интересного класса суперионных проводников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1982, т.36, №11, с.381.
2. Baranov A.I. et al. Ferroelectrics Lett., 1984, vol.2, p.25.
3. Москвич Ю.Н., Суховский А.А., Розанов О.В. ФТТ, 1984, т.26, с.38.
4. Komikae M. et al. Journ.Phys.Soc.Jap., 1981, vol.50, No.10, p.3187.
5. Blinc R. et al. phys.stat.sol.(b), 1984, vol.123, p.K83.
6. Белушкин А.В. и др. ОИЯИ, P14-84-612, Дубна, 1984.
7. Балагуров А.М. и др. ОИЯИ, 14-84-536, Дубна, 1984.
8. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Щагина Н.М. Кристаллография, 1984, т.29, №6, с.1203.
9. Yokota S. Journ.Phys.Soc.Jap., 1982, vol.51, No.6, p.1884.
10. Бондарев В.Н., Костенко В.М. ФТТ, 1983, т.25, №8, с.2449.
11. Плакида Н.М. Письма в ЖЭТФ, 1985, т.41, №3, с.96; ОИЯИ, P17-85-225, Дубна, 1985.
12. Itoh K., Ozaki T., Nakamura E. Acta Cryst., 1981, B37, p.1908.
13. Понятовский Е.Г. и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, т.41, №3, с.114.

Рукопись поступила в издательский отдел
17 мая 1985 года.

Джавадов Н.А., Плакида Н.М.
Сегнетоэластический фазовый переход
в протонных суперионных проводниках

P17-85-369

Предложена теоретическая модель сегнетоэластического фазового перехода $D_{4h} \rightarrow C_{2h}$, индуцированного суперионным переходом в кристаллах с водородными связями типа $CsHSO_4$. Получена зависимость свободной энергии от деформации и параметра порядка суперионного перехода. Последний описан как разупорядочение протонов на водородных связях при учете их кулоновской корреляционной энергии. Показано, что в определенной области значений параметров модели реализуется суперионный фазовый переход первого рода, который сопровождается смягчением коэффициента жесткости $C_{11} - C_{12}$.

Работа выполнена в Лаборатории теоретической физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна 1985

Перевод авторов

Dzhavadov N.A., Plakida N.M.
Ferroelastic Phase Transition
in Protonic Superionic Conductors

P17-85-369

A theoretical model of a ferroelectric phase transition $D_{4h} \rightarrow C_{2h}$ induced by the superionic phase transition in hydrogen bonded crystals of $CsHSO_4$ type is proposed. A free-energy dependence on strains and the order parameter of the superionic phase transition is obtained. The latter is described as an order-disorder phase transition in the system of protons on hydrogen bonds by taking into account their Coulomb interaction. It is shown that for definite values of model parameters the first-order superionic phase transition accompanied by softening of the elastic coefficient $C_{11} - C_{12}$ is realized.

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

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1985