

УДК 548.313

©1995

ФАЗОВЫЕ P - T -ДИАГРАММЫ И ПРОТОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ И $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$

В.В.Синицын, А.И.Баранов, Е.Г.Понятовский

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 6 декабря 1994 г.)

При гидростатических давлениях до 2 ГПа и в интервале температур 290÷500 К изучено влияние давления на фазовые переходы и протонную проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Найдено, что фазовые P - T -диаграммы этих соединений в области суперпротонных фазовых переходов проявляют не только качественное, но по некоторым параметрам, и количественное подобие. При $P \leq 1$ ГПа температура фазового перехода в состояние с высокой протонной проводимостью понижается с давлением в обоих кристаллах с наклоном -47 ± 7 и -59 ± 3 К/ГПа в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ соответственно. Показано, что новые более плотные фазы IV и VIII возникают при $P \geq 1.02$ – 1.22 ГПа в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ соответственно. Установлено, что давление увеличивает проводимость в суперпротонных и низкопроводящих фазах. Определены активационные объемы протонной проводимости в различных фазах кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Величина и знак активационного объема анализируются на основании геометрических параметров водородной связи.

Водородосодержащие соединения типа $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ (где $\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$; $\text{A} = \text{S}, \text{Se}$) являются объектами пристального изучения уже в течение многих лет [1–7]. Ранее кристаллы этого семейства привлекали внимание исследователей в основном сегнетоэлектрическими фазовыми переходами, которые сопровождалась упорядочением (разупорядочением) протонов в двухминимумном потенциале H-связей [1,2]. Однако после обнаружения фазы с высокой протонной проводимостью в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [3] эти кристаллы начали исследоваться на предмет другого типа протонного беспорядка, при котором разупорядоченными становятся положения самой водородной связи. Такой тип беспорядка обусловлен особенностями идеальной структуры кристалла в суперпротонной фазе, когда число структурно-эквивалентных позиций атомов водорода, в которых может быть образована водородная связь, в три раза превышает число атомов водорода. В отличие от параэлектрических фаз, где протоны динамически разупорядочены между двумя позициями на водородной связи, а позиции самой связи остаются

упорядоченными, в суперпротонных фазах положение и, следовательно, геометрическая конфигурация Н-связей изменяются со временем. Протонная проводимость обнаруживает значительную анизотропию, обусловленную двумерным характером разупорядочения сетки водородных связей в высокопроводящих фазах [3-5].

Среди кристаллов этого семейства фазы с высокой протонной проводимостью в настоящее время обнаружены в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [3-5]. Все эти соединения являются структурно-изоморфными как в фазах с высокой протонной проводимостью (пр. гр. $R\bar{3}m$), так и в низкопроводящих фазах, предшествующих суперпротонному переходу (пр. гр. $A2/a$). Аналогичные изменения симметрии происходят при высокотемпературных фазовых переходах в кристаллах $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ и $\text{K}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [6,7], что дает основание предполагать наличие высокой протонной проводимости в высокотемпературных фазах этих кристаллов (отметим, что в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ [8] и, возможно, в $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ имеются промежуточные фазы вблизи суперпротонного перехода с областью стабильности, не превышающей 2-5°; кристаллическая структура этих фаз неизвестна). Наличие структурного изоморфизма позволяет анализировать изменение физических свойств этих кристаллов в зависимости от определенного структурного параметра, например длины водородной связи. Это в свою очередь является весьма важным обстоятельством для понимания механизмов суперпротонного фазового перехода и протонного транспорта в рассматриваемых соединениях. Поэтому представляют интерес исследования кристаллов $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$, направленные на изучение роли протонной подсистемы в стабилизации фаз с различной степенью протонного беспорядка.

Данная работа посвящена изучению влияния давления на фазовые переходы и протонную проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Исследования такого рода дают информацию о термодинамических соотношениях между различными фазами, а также позволяют определить еще один важный параметр, описывающий протонный транспорт — активационный объем.

1. Методика измерений и образцы

Измерения проводились при гидростатических давлениях до 2.0 ГПа в интервале температур 290÷500 К в установке типа поршень-цилиндр [9,10]. Фазовые переходы фиксировались по аномалиям в температурах и барических зависимостях протонной проводимости и методом ДТА. Проводимость измерялась вдоль оси c (σ_c) и в плоскости, перпендикулярной этой оси (σ_a), при фиксированной частоте (1 МГц). Электродами служила серебряная паста «Degussa» или термически напыленное серебро. Для ДТА использовались порошки, полученные размыливанием монокристаллических пластин.

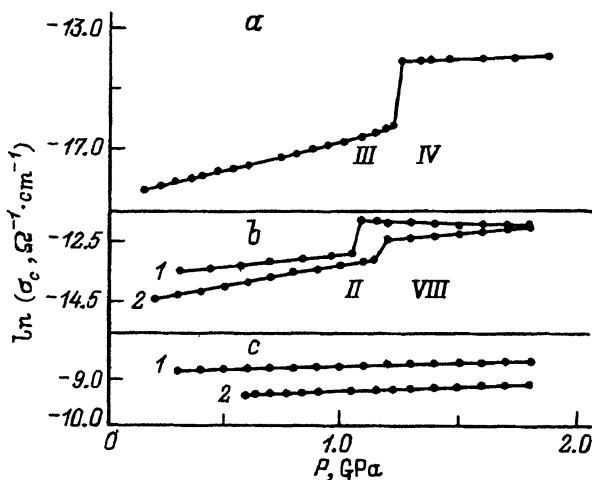


Рис. 2. Барические зависимости протонной проводимости σ_c . a — в фазах III и IV кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ($T = 350$ K); b — в фазах II и VIII кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$, T (K): 1 — 294, 2 — 333; c — в суперпротонных фазах II $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (1) и I $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ (2), T (K): 1 — 450, 2 — 402.

В области давлений $P \leq 1.22$ GPa изменение температуры суперпротонного перехода T_{si} , определенной по среднему значению величин $T_{\text{III}-\text{III}'}$ и $T_{\text{III}'-\text{II}}$, может быть описано линейным выражением

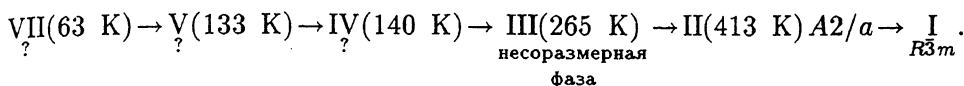
$$T_{si} = 452 \pm 2 - (47 \pm 7) \cdot P, \quad (1)$$

где температура в K, а давление — в GPa. Рассчитанный по данным калориметрических и рентгеноструктурных измерений [8] начальный наклон этой линии составляет $dT_{si}/dp \approx 54$ K/GPa, что хорошо согласуется с экспериментальной величиной 47 ± 7 K/GPa.

Как видно из рис. 1, давление $P \geq 1.22$ GPa индуцирует в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ новую фазу IV. Тройная точка равновесия фаз III–II–IV (или, возможно, четверная точка III–III'–II–IV, см. подробнее [11]) имеет координаты 390 ± 3 K и 1.22 ± 0.02 GPa. При переходе III–IV проводимость вдоль оси c увеличивается скачком в $5 \div 8$ раз (рис. 2), а сам переход хорошо воспроизводится при повышении и понижении давления, не обнаруживая барического гистерезиса в пределах ошибки измерений (± 0.01 GPa). С температурой давление перехода практически не изменяется (рис. 1, 2), что соответствует вертикальному положению линии переходов III–IV в P – T -плоскости.

При переходе IV–II проводимость σ_c изменяется скачком [11] более чем на порядок величины, что характерно для суперпротонных переходов первого рода [4, 5]. Тем не менее переход IV–II протекает практически без температурного гистерезиса, а его температура изменяется с давлением незначительно ($dT_{\text{IV}-\text{II}}/dp = 4 \pm 3$ K/GPa), исключая узкую область давлений (~ 0.08 GPa) в окрестности тройной (или четверной) точки, где наблюдается более резкая барическая зависимость температуры фазового перехода IV–II ($dT_{\text{IV}-\text{II}}/dp \sim 30$ K/GPa).

б) $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. При атмосферном давлении в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ известно пять фазовых переходов [2,12]:



Переходы IV–III и III–II являются переходами второго рода, в то время как V–IV и II–I — переходами первого рода. Область фазовой P – T -диаграммы кристалла $(\text{NH}_4)_3(\text{SO}_4)_2$ при температурах ниже комнатной и давлениях до 0.8 GPa подробно исследовалась в [12], и в настоящей работе эта температурная область диаграммы не изучалась. Отметим только, что фаза VI, не указанная в выше приведенной последовательности переходов и реализующаяся при давлениях $P \geq 5$ kbar, а также фаза VII являются сегнетоэлектрическими [2].

В соответствии с теоретико-групповым анализом [13] и экспериментальными данными для суперпротонных проводников этого семейства [3–5,14] при фазовом переходе II–I протонная проводимость должна возрастать до значений $\sim 10^{-4} \div 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в направлении оси c и $\sim 10^{-3} \div 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ в перпендикулярном направлении. Однако, согласно [15], величина проводимости в этой фазе не превышала $10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ и была максимальной вдоль оси c . Поскольку в [15] измерения проводились на постоянном токе, то естественно было предположить, что указанные расхождения для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ по сравнению с данными для других кристаллов этого семейства обусловлены методическими ошибками, в частности неучтенной приэлектродной релаксацией. Действительно, измерения проводимости на частоте 1 МГц, проведенные в настоящей работе, показывают, что для обоих срезов величина проводимости и ее анизотропия в фазе I являются типичными для суперпротонных проводников этого семейства (рис. 3, а). Значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для фаз II и I приведены в таблице. Отметим, что так как измерения проводились на постоянной частоте, то указанные в таблице данные могут несколько отличаться от величин, полученных из анализа частотных зависимо-

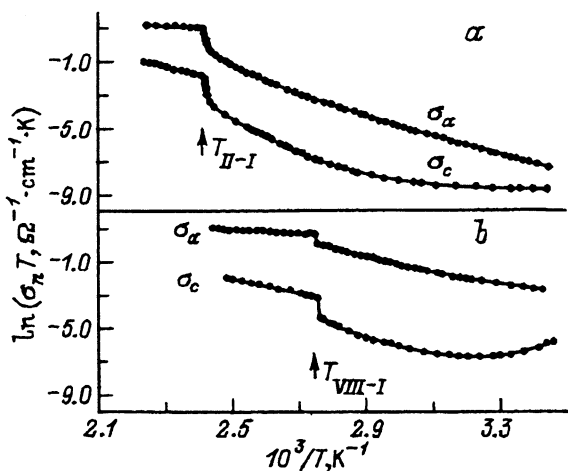


Рис. 3. Температурные зависимости протонной проводимости в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ для двух ориентаций c и a в области фазовых переходов II–I (а) и VIII–I (б).

P (GPa): а — ≈ 0.01 , б — 1.5.

Значения активационного объема V^a , энергии активации E^a и предэкспоненциального фактора A для с- и а-ориентаций в различных фазах кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$ и $(NH_4)_3H(SO_4)_2$, а также значения E^a и A для некоторых кристаллов $Me_3H(AO_4)_2$ -группы, взятые из работ [3-5]

Кристалл	Фаза	V^a , cm^3/mol	E^a , eV	A , $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot K$		
$Rb_3H(SeO_4)_2$	II	с	-1.2 ± 0.3	0.54 ± 0.04	$(1.1 \pm 0.3) \cdot 10^5$	
		с		0.49 [3], 0.47 [5]	$2.7 \cdot 10^4$ [3], $1.1 \cdot 10^4$ [5]	
		а	-1.5 ± 0.3	0.3 ± 0.05	$(1.4 \pm 0.4) \cdot 10^4$	
		а		0.26 [5]	$1.4 \cdot 10^3$ [5]	
	III	с	-5.5 ± 0.3	0.98 ± 0.04	$(1.2 \pm 0.2) \cdot 10^9$	
		с		1.09 [3], 1.16 [5]	$1.6 \cdot 10^{10}$ [3], $5.2 \cdot 10^{10}$ [5]	
		а	-6.2 ± 0.3	0.79 ± 0.04	$(8.9 \pm 0.3) \cdot 10^6$	
		а		0.85 [5]	$1.2 \cdot 10^8$ [5]	
IV	с	-0.7 ± 0.3	~ 0.97	$\sim 8.3 \cdot 10^8$		
$(NH_4)_3H(SO_4)_2$	I	с	-0.7 ± 0.3	0.48 ± 0.05	$(1.3 \pm 0.5) \cdot 10^5$	
		а	~ 0	0.1 ± 0.04	30 ± 10	
	II	с	-2.2 ± 0.3	1.03 ± 0.05	$(1.1 \pm 0.5) \cdot 10^{11}$	
		а	-5.0 ± 0.3	1.0 ± 0.04	$(1.17 \pm 0.5) \cdot 10^{12}$	
	VIII	с	1.5 ± 0.3	~ 0.83	$\sim 4.7 \cdot 10^9$	
		а	~ 0.7	0.44 ± 0.02	$(3.7 \pm 0.3) \cdot 10^3$	
	$Cs_3H(SeO_4)_2$	I	с		0.53 [4], 0.61 [5]	$3.1 \cdot 10^4$ [4], $7.0 \cdot 10^4$ [5]
			а		0.37 [5]	$3.0 \cdot 10^3$ [5]
II		с		1.18 [4], 1.52 [5]	$2.68 \cdot 10^{10}$ [4], $8.6 \cdot 10^{13}$ [5]	
		а		1.20 [5]	$1.4 \cdot 10^{11}$ [5]	
III		с		1.25 [4]	$1.2 \cdot 10^{11}$ [4]	
$(NH_4)_3H(SeO_4)_2$		I	с		0.40 [4], 0.40 [5]	$4.7 \cdot 10^4$ [4], $5.4 \cdot 10^4$ [5]
	а			0.27 [5]	$2.8 \cdot 10^4$ [5]	
	II	с		0.54 [4], 0.48 [5]	$2.4 \cdot 10^6$ [4], $9.5 \cdot 10^5$ [5]	
		а		0.32 [5]	$1.9 \cdot 10^5$ [5]	
	III	с		0.9 [4], 0.81 [5]	$4 \cdot 10^{11}$ [4], $3.3 \cdot 10^{11}$ [5]	
		а		0.83 [5]	$9.6 \cdot 10^2$ [5]	

стей адмитанса образца, когда полностью учитывается приэлектрическая релаксация. Тем не менее, как видно из таблицы, определенные нами значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для с- и а-ориентаций хорошо согласуются с аналогичными данными для кристаллов $Rb_3H(SeO_4)_2$, $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ и $Cs_3H(SeO_4)_2$ [3-5].

На рис. 4 представлена высокотемпературная область фазовой P - T -диаграммы кристалла $(NH_4)_3H(SO_4)_2$ при давлениях до 2.0 GPa, а на рис. 5 показаны некоторые из температурных зависимостей про-

Рис. 4. Фазовая P - T -диаграмма $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.
1 — данные настоящей работы, 2 — данные [12].

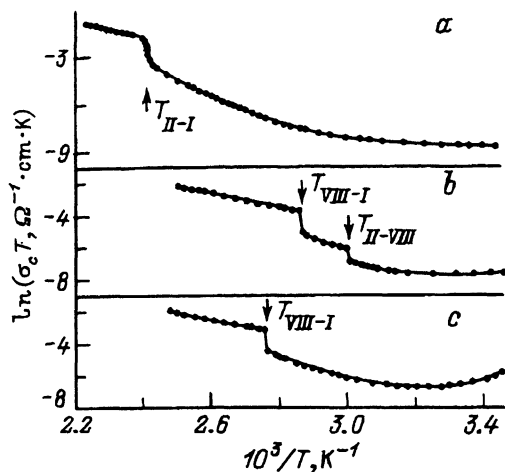
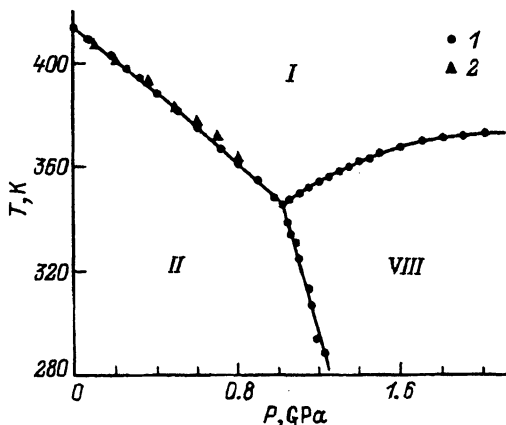


Рис. 5. Температурные зависимости протонной проводимости σ_c в кристалле $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ при различных давлениях.
 P (GPa): а — ≈ 0.01 , б — 1.1, с — 1.5.

проводимости для различных фазовых переходов. При давлениях до 1.02 кбар температура суперпротонного фазового перехода II-I может быть аппроксимирована линейной зависимостью

$$T_{\text{II-I}} = 414 \pm 2 - (67 \pm 5) \cdot P. \quad (2)$$

Найденное значение наклона линии II-I несколько выше величины 57.6 ± 0.3 K/GPa, указанной в работе [12], что, возможно, обусловлено некоторой кривизной этой линии. Линейная аппроксимация в более широком диапазоне давлений может приводить к указанному различию. Действительно, с учетом квадратичного члена по давлению получаем

$$T_{\text{II-I}} = 413 \pm 2 - (59 \pm 3) \cdot P - (7 \pm 3) \cdot P^2. \quad (3)$$

Начальный наклон этой линии совпадает в пределах ошибки с данными [12].

Как видно из рис. 2, 4, давления, превышающие 1.0–1.2 кбар, индуцируют в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ новую фазу VIII, свойства которой подобны свойствам фазы IV кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Координаты тройной точки II-VIII-I составляют 345 ± 3 K и 1.02 ± 0.02 GPa. При переходе II-VIII

проводимость σ_c возрастает в 2÷3 раза (рис. 2, *b*, 5, *b*), что несколько ниже, чем для подобного перехода в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. Линия переходов II–VIII не вертикальная, ее наклон составляет $dT_{\text{II-VIII}}/dp \approx 280 \text{ K/GPa}$. Отметим также наличие небольшого, но хорошо фиксируемого гистерезиса при переходе II–VIII ($\sim 3^0$ по температуре и $\sim 0.03 \text{ GPa}$ по давлению), который не наблюдается для подобного перехода III–IV в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$.

Линия суперпротонного фазового перехода VIII–I имеет существенно нелинейный характер и в интервале давлений 1.02÷2.0 GPa может быть описана квадратичной зависимостью

$$T_{\text{VIII-I}} = 262 \pm 4 + (107 \pm 3) \cdot P - (26 \pm 5) \cdot P^2. \quad (4)$$

При переходе VIII–I проводимость σ_c увеличивается скачком в 4÷5 раз (в зависимости от давления перехода), тогда как σ_a увеличивается всего 1.7÷2 раза (рис. 3, *b*). Анизотропия проводимости в фазе VIII несколько выше, чем в предшествующей ей фазе II (рис. 3, *a*, *b*). Таким образом, можно предположить, что в фазе VIII протоны образуют упорядоченную сетку водородных связей в плоскости, перпендикулярной оси *c*, подобную существующей в фазе II. Наблюдаемое увеличение анизотропии проводимости при переходе II–VIII, возможно, связано с существенно различной концентрацией дефектов в протонных подрешетках фаз II и VIII.

2) *Влияние давления на протонную проводимость в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.* Барические зависимости протонной проводимости в кристаллах $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ исследовались как для суперпротонных, так и для низкопроводящих фаз. Такие измерения позволяют определить активационный объем V^a , который характеризует изменение объема кристалла в процессе ионного транспорта и является важным параметром при анализе механизма миграции ионов. Величина V^a оценивалась из выражения [10]

$$V^a = -T[\partial(\ln \sigma)/\partial p]_T, \quad (5)$$

где σ — проводимость. В данной работе барические зависимости проводимости детально изучались для *c*-ориентации, некоторые из этих зависимостей представлены на рис. 2.

В суперпротонных фазах обоих кристаллов проводимость увеличивается с давлением (рис. 2) и величины активационных объемов в направлении оси *c* составляют $-1.2 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($T = 433 \text{ K}$) для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $-0.7 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($T = 402 \text{ K}$) для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

В низкопроводящих фазах этих кристаллов, которые реализуются при атмосферном давлении (т.е. фазах III и II), проводимость также повышается с давлением, но с гораздо большим наклоном, чем для соответствующих суперпротонных фаз (рис. 2). Величины активационных объемов в направлении оси *c* (направление этой оси при суперпротонном переходе для рассматриваемых соединений не меняется) составляют $-5.5 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($T = 353 \text{ K}$) для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $-2.2 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($T = 314 \text{ K}$) для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$.

В кристалле $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ при переходе в фазу высокого давления IV величина активационного объема существенно возрастает и составляет $-0.8 \pm 0.3 \text{ cm}^3/\text{mol}$ ($T = 353 \text{ K}$), оставаясь отрицательной во всем интервале исследуемых температур. Для кристалла $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в фазе высокого давления VIII наблюдается качественное изменение барических зависимостей проводимости, измеренных при различных температурах (рис. 2). Так, при температурах $290 \leq T \leq 315 \text{ K}$ проводимость в этой фазе возрастает с давлением, при $T \approx 315 \div 330 \text{ K}$ проводимость не меняется с давлением (в пределах ошибки измерений), а при $T \geq 330 \text{ K}$ наблюдается уменьшение проводимости при повышении давления. Такое поведение связано с тем обстоятельством, что при низких температурах в измеряемый импеданс наряду со сквозной проводимостью начинают вносить соизмеримый вклад диэлектрические потери, обусловленные релаксационными процессами при приближении к сегнетоэлектрической фазе VI. Это также подтверждается изучением температурных зависимостей проводимости в фазе VIII при постоянном давлении. Как видно из рис. 5,с, при температурах $T \leq 320 \div 330 \text{ K}$ зависимость $\ln(\sigma_c T) = f(1/T)$ в этой фазе не подчиняется закону Аррениуса, причем с повышением давления отклонения от закона Аррениуса начинаются при более высокой температуре. Такое поведение температурной зависимости проводимости при $T \leq 320 \text{ K}$ является типичным при наличии диэлектрических потерь в объеме образца, сравнимых со значением сквозной проводимости. С повышением температуры вклад диэлектрических потерь становится значительно меньшим по сравнению со сквозной проводимостью. Поэтому величина активационного объема в этой фазе определялась только при $T \geq 330 \text{ K}$.

3. Обсуждение результатов

Как видно из рис. 1,4, фазовые P - T -диаграммы кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ в области суперпротонных фазовых переходов проявляют качественное подобие. В обоих соединениях при $P \leq 1.0 \text{ GPa}$ температура суперпротонного перехода понижается с давлением. Причем уменьшение это очень существенное и в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ составляет $\Delta T_{si} \approx 62^\circ$ (при $P \leq 1.22 \text{ GPa}$), а в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ — $\approx 68^\circ$ (при $P \leq 1.02 \text{ GPa}$). С учетом структурного изоморфизма как суперпротонных, так и низкопроводящих фаз в обоих кристаллах такое совпадение барических коэффициентов dT_{si}/dp не удивительно. В связи с этим естественно ожидать, что в тех кристаллах семейства $\text{Me}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$, где суперпротонное состояние не реализуется при атмосферном давлении, приложение гидростатического давления будет приводить к возникновению такой фазы. В частности, как показывают наши предварительные результаты, относительно невысокое давление ($P \geq 0.3 \text{ GPa}$), действительно, стабилизирует такую модификацию в $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. Наклон линии суперпротонного перехода для этого соединения равен $dT_{si}/dp = -45 \pm 7 \text{ K/GPa}$, что близко к приведенным выше значениям для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ и $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$. При давлениях $P \geq 1.0 \div 1.2 \text{ GPa}$ в обоих кристаллах реализуются новые более плотные фазы IV ($\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$) и VIII ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$), что и обуславливает изменение знака наклона в зависимостях $T_{si} = f(p)$. Эти фазы высокого давления имеют симметрию более низкую, по сравнению с соответ-

ствующими суперпротонными фазами, но не ниже симметрии предшествующих им фаз III ($\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$) и II ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$). Такое утверждение следует из данных по проводимости, величина которой отражает степень беспорядка в рассматриваемых кристаллах. В предположении о подгрупповом характере фазовых переходов, вообще говоря, возможно четыре решения [11], описываемых двумя взаимодействующими параметрами порядка. В кристалле $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ эти решения соответствуют фазам III, III', IV и I, причем область стабильности фазы III' определяется соотношением коэффициентов в разложении термодинамического потенциала по двум параметрам порядка. Поэтому отсутствие такой промежуточной фазы в $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ не является необычным, а обусловлено отсутствием в термодинамическом потенциале минимума, соответствующего этому состоянию.

Следует отметить, что повышение давления в рассматриваемых кристаллах не только уменьшает температуру суперпротонного перехода, но и увеличивает проводимость при постоянной температуре в суперпротонных фазах. Очевидно, что увеличение проводимости не связано с уменьшением T_{si} от давления, как это иногда интерпретируется, так как и в области повышения T_{si} зависимость проводимости от давления остается такой же (рис. 2). Отрицательные значения активационных объемов в суперпротонных фазах обоих кристаллов означают уменьшение объема кристалла при миграции протонов. Иными словами, перескок протона из одной структурной позиции в другую сопровождается смещением (релаксацией) окружающих его атомов по направлению к протонной позиции в седловой точке. То, что в более плотной фазе процесс разупорядочения термодинамически более выгоден, следует и из уменьшения объема кристалла при суперпротонных переходах в данном классе соединений. Причем параметр решетки с претерпевает наибольшие изменения по абсолютной величине [8], и следовательно, можно предположить, что именно в этом направлении изменение межатомных расстояний оказывает существенное влияние на процесс протонного транспорта.

В структуре суперпротонных фаз данного семейства кристаллов можно выделить слои в направлении, перпендикулярном оси c , состоящие из одних щелочных металлов, и слои, состоящие как из щелочного металла, так и из тетраэдров AO_4 . Водород связывает вершинные атомы кислорода AO_4 тетраэдров в двух соседних слоях и в суперпротонных фазах разупорядочен по трем структурно-эквивалентным позициям, оставаясь при этом в каждый момент времени связанным по крайней мере с одним из двух тетраэдров. Механизм миграции протонов в этих фазах [14] представляется подобным механизму Гротгуса, состоящим из двух последовательных актов: 1) движения протона на водородной связи $\text{O}-\text{H}\dots\text{O} \rightarrow \text{O}\dots\text{H}-\text{O}$; 2) разрыв донорного плеча водородной связи и перенос протона в другую структурную позицию с образованием донорного плеча с другим кислородным атомом $\text{O}\dots\text{H}-\text{OO} \rightarrow \text{OO}-\text{H}\dots\text{O}$.

Для суперпротонных фаз параметр V^a будет соответствовать изменению межатомных расстояний в процессе этих двух стадий протонного транспорта и может быть определен как [10]

$$V^a = \partial E_1 / \partial p + \partial E_2 / \partial p = (\partial E_1 / \partial R + \partial E_2 / R) (\partial R / \partial p). \quad (5)$$

где E_1 — величина барьера между двумя минимумами на Н-связи, E_2 — энергия разрыва водородной связи, R — ее длина. Функция $E_1 R$ является убывающей, а $E_2(R)$ — возрастающей, и их сумма имеет минимум в районе $R_{\min} \simeq 2.64 \div 2.66 \text{ \AA}$ [16]. Производная $\partial R / \partial p$ является отрицательной, и, следовательно, знак V^a будет определяться значением R относительно R_{\min} . Так, для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ $R = 2.672$ [3] и, согласно (5), активационный объем будет отрицательным, что и наблюдается в эксперименте. Для $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ данные о длине водородной связи в суперпротонной фазе отсутствуют, но учитывая, что активационный объем для этого кристалла несколько ниже по абсолютной величине, чем для $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (см. таблицу), можно ожидать, что значение R будет в пределах $2.66 \div 2.67 \text{ \AA}$.

При переходе в низкопроводящую фазу ($A2/a$) кратность протонных позиций уменьшается, так что протоны полностью занимают нормальные позиции. Поэтому в этой фазе миграция протонов осуществляется только благодаря структурным дефектам в протонной подрешетке. При этом измеряемый активационный объем описывает суммарную релаксацию окружающих атомов как в результате образования протонных дефектов, так и в результате их миграции. Для количественного анализа такого процесса необходимы отсутствующие в настоящее время данные о длинах водородных связей в дефектных позициях. Однако, исходя из значений V^a для суперпротонной фазы II кристалла $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$, можно предположить, что для низкопроводящих фаз III ($\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$) и II ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) длины водородных связей в дефектных узлах превышают 2.67 \AA , а для фаз высокого давления IV ($\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$) и VIII ($(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$) короче 2.67 \AA .

Работа финансировалась Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 93-02-2368) и частично грантом ЕЭС (INTAS-93-913).

Список литературы

- [1] Gesi K. J. Phys. Soc. Jap. **42**, 5, 1785 (1976).
- [2] Gezi K., Ozawa K., Osaka T., Makita Y. J. Phys. Soc. Jap. **49**, 3, 1083 (1980).
- [3] Баранов А.И., Макарова Н.П., Мурадян И.П. Кристаллография **32**, 3, 682 (1987).
- [4] Баранов А.И., Трегубченко А.В., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. ФТТ **29**, 8, 2513 (1987).
- [5] Pawlowski A., Pawlaczyc Cz., Hilczer B. Solid State Ion. **44**, 1, 2, 17 (1990).
- [6] Susuki S. J. Phys. Soc. Jap. **47**, 4, 1205 (1979).
- [7] Yokota S., Makita Y., Takagi Y. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 5, 1461 (1982).
- [8] Диланян Р.А., Сеницын В.В., Шехтман В.Ш. Кристаллография **34**, 3, 484 (1994).
- [9] Циклис Д.С. Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях. М. (1965). С. 1-415.
- [10] Сеницын В.В., Понятовский Е.Г., Баранов А.И. ЖЭТФ **99**, 8, 693 (1991).
- [11] Sinitsyn V.V., Baranov A.I., Ponyatovsky E.G., Shuvalov L.A. Ferroelectrics, in press (1994).
- [12] Gesi K., Ozawa K. J. Phys. Soc. Jap. **43**, 2, 570 (1977).
- [13] Plakida N.M., Salejda W. Phys. Stat. Sol. (b) **148**, 2, 473 (1988).
- [14] Baranov A.I., Meronov B.V., Tregubchenko A.V. Solid State Ion. **36**, 3,4, 279 (1989).
- [15] Reddy A.D., Sathyanarayan S.G., Sastry G.S. Solid State Commun. **43**, 12, 937 (1982).
- [16] Баранов А.И. Докт. дисс. М. (1994).