

кой решетке исходного соединения. Заметное уширение линий в спектрах образцов, полученных после кратковременного синтеза, свидетельствует о наличии распределения квадрупольного расщепления. Это распределение может быть объяснено значительной степенью беспорядка в кислородных слоях, содержащих дефекты.

Для оловозамещенных образцов величина изомерного сдвига свидетельствует о близости электронной конфигурации олова к  $\text{Sn}^{1+}$ . Отсутствие заметного квадрупольного расщепления позволяет предположить, что при замещении ионы олова занимают позиции ионов бария или иттрия.

Для изотопа  $^{151}\text{Eu}$  величина изомерного сдвига близка к значению сдвига в  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , что говорит о трехвалентном состоянии ионов европия в данном соединении.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] *Wu M. K., Ashburn J. R., Torng C. J. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 9, p. 908—910.*
- [2] *Cava R. J., Batlogg B., van Dover R. B. et al. Phys. Rev. Lett., 1987, vol. 58, N 16, p. 1676—1679.*
- [3] *Beech F., Miraglia S., Santoro A., Roth R. S. Phys. Rev., 1987, vol. B35, N 16, p. 8778—8781.*

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина  
Казань

Поступило в Редакцию  
14 декабря 1987 г.

УДК 548.0 : 539.8

Физика твердого тела, том 30, в. 9, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 9, 1988

## СУПЕРИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ФАЗОВАЯ $P-T$ -ДИАГРАММА $\text{RbHSO}_4$

*В. В. Синицын, Е. Г. Полятовский, А. И. Баранов,  
Л. А. Шувалов, Н. И. Боброва*

При атмосферном давлении в  $\text{RbHSO}_4(\text{RHS})$  известен один структурный фазовый переход из параэлектрической фазы I (пр. гр.  $P2_1/c$ ) в сегнетоэлектрическую фазу II (пр. гр.  $P_c$ ) [4-3]. Структурный мотив фаз I и II такой же, как и у всего семейства  $\text{MeHAO}_4$  (где  $\text{Me}=\text{Cs}, \text{NH}_4, \text{Rb}$ ;  $\text{A}=\text{S}, \text{Se}$ ): тетраэдрические сульфатные группы связаны между собой водородными связями, образуя одномерные цепочки. В обеих фазах RHS протоны упорядочены и занимают нецентральные позиции на водородных связях.

Известно, что в ряде кристаллов семейства  $\text{MeHAO}_4$  (например, в  $\text{CsHSO}_4, \text{CsHSeO}_4$ ) при атмосферном давлении плавлению предшествует фазовый переход в состояние с высокой протонной проводимостью, который не достигается в RHS [4-6]. Гидростатическое давление практически не влияет на температуру этого суперионного перехода, тогда как температура плавления резко возрастает с давлением [7, 8]. Поэтому логично было предположить, что в RHS суперионная фаза появится при некотором гидростатическом давлении. Веским аргументом в пользу такого предположения явилось также обнаружение у RHS, как и у  $\text{CsHSO}_4(\text{CHS})$ , перехода в поверхностном слое, причем у CHS такой переход предшествует по температуре объемному фазовому переходу в суперионное состояние [9].

В настоящей работе исследована область фазовой  $P-T$ -диаграммы RHS в интервале температур 290÷520 К при гидростатических давлениях до 2.0 ГПа. (Низкотемпературная область фазовой  $P-T$ -диаграммы RHS была изучена ранее в [3]).

Измерения термических и изобарических зависимостей проводимости  $\sigma$  осуществлялись на монокристаллических образцах  $a$ -,  $b$ - и  $c$ -срезов RHS на частоте 1 кГц (мостом переменного тока) при  $\sigma \leq 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup> и на частоте 300 кГц (измерителем полных сопротивлений) при более высоких проводимостях. На образцы размерами  $\sim 0.5 \times 5 \times 5$  мм наносились электроды из серебряной пасты фирмы «Дегусса». Для выделения компоненты объемной проводимости  $G_v = \sigma_s S/d$  из полной проводимости  $G_t$  измерения проводились по схеме с охранным кольцом. Температура образца стабилизировалась с точностью  $\pm 0.3^\circ$ . Фазовые переходы фиксировались по аномалиям проводимости и методом ДТА.

На рис. 1 приведена фазовая  $P$ — $T$ -диаграмма кристалла RHS. Помимо тройной точки с координатами  $P_1 = 0.69$  ГПа и  $T_1 = 73 \pm 3^\circ \text{C}$ , обнаруженной в [3], зафиксированы следующие равновесия: жидкость—фаза I—фаза IV с координатами  $P_2 = 0.28 \pm 0.02$  ГПа и  $T_2 = 222 \pm 8^\circ \text{C}$ , фаза I—фаза III—фаза IV с координатами  $P_3 = 0.60 \pm 0.02$  ГПа и  $T_3 = 193 \pm 5^\circ \text{C}$ . Температуры переходов I—IV, III—IV и жидкость—IV меняются с давлением линейно с наклонами:  $dT_{\text{ж-IV}}/dP \approx 200$ ,  $dT_{\text{I-IV}}/dP = -80 \pm 15$ ,  $dT_{\text{III-IV}}/dP = 18 \pm 7$  град/ГПа. Все фазовые переходы обратимы и, за исключением сегнетоэлектрического перехода I—II, являются переходами I рода с характерными температурными гистерезисами и гистерезисами по давлению.

Как видно из рис. 1, зависимость температуры плавления  $T_T = f(P)$  в области перехода фаза I—жидкость, определенная методом ДТА, является существенно нелинейной. В экстраполяции кривой  $T_T = f(P)$  члена, пропорционального  $P$ , нет, так как  $(dT_T/dP)_{P=0} = 0$ ; поэтому ограничиваясь квадратичным членом в разложении по  $P$ , получим

$$T_T(P) = T_T(0) + KP^2, \quad (1)$$

где  $T_T(0) = 203$  К и  $K = 170$  град/ГПа<sup>2</sup>.

Изменения при плавлении объема  $\Delta V_T(P) = V_{\text{ж}}(P) - V_1(P)$  и энтропии  $\Delta S_T(P) = S_{\text{ж}}(P) - S_1(P)$  в общем случае являются функциями давления, но нетрудно увидеть, что при  $P=0$   $\Delta V_T(0) = V_{\text{ж}}(0) - V_1(0) = 0$ . В связи с этим зависимость  $\Delta V_T(P)$  в первом приближении имеет вид

$$\Delta V_T(P) = V_1(0)(\chi_1 - \chi_{\text{ж}})P, \quad (2)$$

где  $\chi_1$  — сжимаемость фазы,  $\chi_{\text{ж}}$  — сжимаемость расплава RHS. При плавлении  $\Delta S_T > 0$  и знак производной  $dT_T/dP$  определяется знаком разности  $\Delta\chi = \chi_1 - \chi_{\text{ж}}$ . Таким образом, из экспериментальных данных и выражения (2) следует необычный факт, что в RHS сжимаемость твердой фазы I больше, чем у расплава. В работах [9, 10] отмечалось, что в некоторых кристаллах гидросульфатов имеются своеобразные эффекты предплавления, а сам расплав характеризуется большой вязкостью вблизи  $T_T$ . В частности, в RHS при нагревании на температурных зависимостях поверхностной проводимости  $G_s$  наблюдаются две сильные аномалии при  $T_{s1} = 161$  и  $T_{s2} = 182^\circ \text{C}$ . Резкое увеличение  $G_s$  при  $T_{s2}$  (рис. 2) сопровождается появлением макроскопической жидкой пленки на поверхности образца, причем толщина этой пленки несколько возрастает при дальнейшем повышении температуры. Согласно данным термогравиметрии, в RHS при  $T \geq T_{s2}$

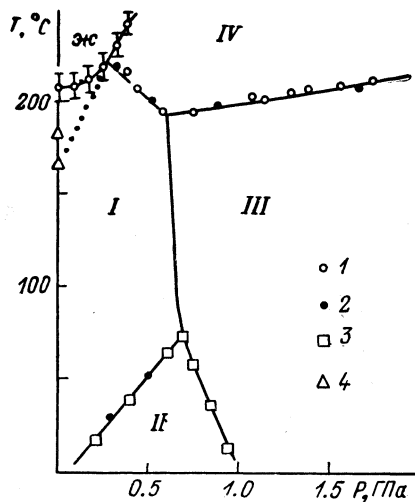


Рис. 1. Фазовая  $P$ — $T$ -диаграмма кристалла  $\text{RbHSO}_4$ .

1 — ДТА, 2 — проводимость, 3 — [3], 4 — [9]. Штрихи — экстраполяция  $T_{s1}$  по данным [11].

наблюдается незначительная ( $\leq 1\%$ ) потеря веса. Поэтому возникновение жидкой пленки может быть связано с некоторой деструкцией соединения в поверхностном слое и образованием эвтектического состава. Тем не менее основная масса кристалла ( $\approx 99\%$ ) плавится без нарушения стехиометрии. С другой стороны, известно, что в кристаллах с сетками ковалентных связей (например, кварце) наблюдается значительный перегрев кристаллической фазы [10]. Так как в структуре RHS анионы  $\text{SO}_4^{2-}$  соединены сильными водородными связями [2], то аналогичные кварцу эффекты перегрева могут наблюдаться и в этом кристалле, причем очевидно, что кинетика плавления будет зависеть от давления. Поэтому необычная зависимость

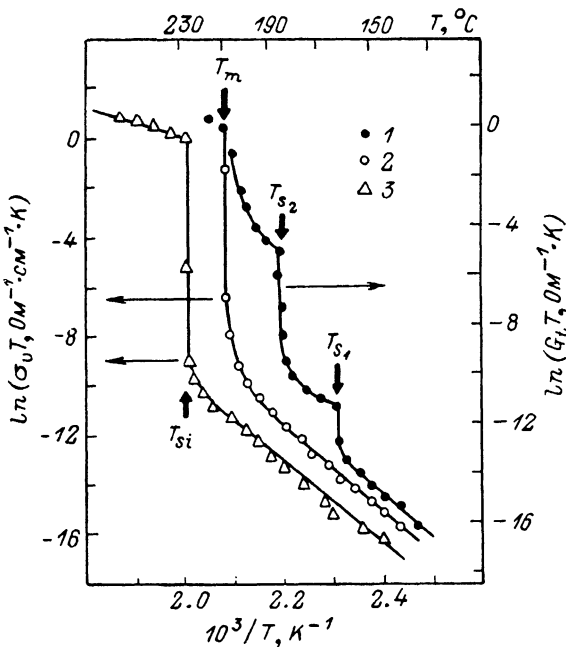


Рис. 2. Температурные зависимости полной  $G_T$  и удельной объемной  $v_v$  проводимости кристалла  $\text{RbHSO}_4$ .

1, 2 — атмосферное давление; 3 —  $P=0.31 \pm 0.02$  ГПа.  $T_m$  — температура плавления;  $T_{si}$  — температура суперинионного перехода;  $T_{s1}$  — температура перехода в поверхностном слое;  $T_{s2}$  — температура, при которой на поверхности образуется жидкая макроскопическая пленка.

мость  $T_T(P)$  для RHS, возможно, обусловлена не аномальным поведением сжимаемости при плавлении, а зависимостью кинетики плавления от давления. В этой связи следует заметить, что определение  $T_T$  таким динамическим методом, как ДТА, в данном случае не является корректным, так как определяется неравновесная температура плавления.

Аномалия  $G_s$  при  $T_{s1}=161^\circ\text{C}$  связана с фазовым переходом в поверхностном слое RHS [9]. Фазовый переход при этой температуре был также зафиксирован методом сканирующей калориметрии на мелкодисперсных порошках RHS [11]. Зависимость  $T_{s1}(P)$  по данным [11] ( $dT_{s1}/dP \approx \approx 200$  град/ГПа) показана на рис. 1 штрихом.

Изучение объемной проводимости  $\sigma_v$  показало, что в фазах I и III ее температурная зависимость имеет аррениусовский характер для всех направлений ( $i=a, b, c$ )

$$\sigma_v^i = A^i/T \exp(-H_a^i/T). \quad (3)$$

Значения предэкспоненциального множителя  $A^a=1.99 \cdot 10^8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} \times \times \text{К}$  и энтальпии активации  $H_a^a=1.25 \pm 0.05$  эВ являются характерными для собственной протонной проводимости группы кристаллов с водородными связями [12].

При фазовых переходах I—IV и III—IV проводимость  $\sigma_v$  изменяется скачком более чем на четыре порядка, достигая в фазе IV значений

$\sim 10^{-3}$  Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$ . (рис. 2). Характерно, что проводимость расплава лишь незначительно выше проводимости суперионной фазы IV (рис. 2). В этой фазе предэкспонента  $A=0.8 \cdot 10^3$  Ом $^{-1}$ .см $^{-1}$  · К и энтальпия активации  $H_a=0.26 \pm 0.05$  эВ имеют значения, типичные для суперионных фаз других кристаллов группы MeHAO $_4$  [6].

Таким образом, гидростатическое давление  $P \geq 0.29$  ГПа индуцирует в RHS суперионную фазу IV, температурная область стабильности которой расширяется при повышении давления.

Незначительное различие проводимости расплава и суперионной фазы IV указывает на то, что транспортные характеристики протонов существенно не зависят от наличия дальнего трансляционного порядка в системе тяжелых ионов. С другой стороны, из анализа фазовой  $P$ — $T$ -диаграммы RHS следует, что объем расплава вблизи тройной точки на 10—20 % больше объема фазы I, а объем суперионной фазы на 2 % меньше объема фазы I. Следовательно, можно предполагать, что динамическая сетка водородных связей принципиально не меняется при переходе из расплава в фазу IV, т. е. расплав является «квазикристаллическим». Этот вывод согласуется с обсуждаемой выше аномальной зависимостью  $T_s(P)$  для этого кристалла.

### Л и т е р а т у р а

- [1] *Pepinsky R., Vedau K.* Phys. Rev., 1960, vol. 117, N 6, p. 1502—1504.
- [2] *Ashmore J. P., Petch H. E.* Can. J. Phys., 1975, vol. 53, p. 2694—2702.
- [3] *Gesi K., Ozawa K. J.* Phys. Soc. Japan, 1973, v. 35, N 4, p. 1268—1269.
- [4] *Баранов А. И., Шувалов Л. А., Щагина Н. М.* Письма в ЖЭТФ, 1982, т. 36, № 11, с. 381—383.
- [5] *Москвич Ю. Н., Суховский А. А., Розанов О. В.* ФТТ, 1984, т. 26, № 1, с. 38—43.
- [6] *Baranov A. I., Fedosyk R. M., Schagina N. M., Shivalova L. A.* Ferroelectric Lett., 1984, vol. 2, p. 25—28.
- [7] *Понятовский Е. Г., Ращупкин В. И., Сеницын В. В.* и др. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 41, № 3, с. 114—116.
- [8] *Баранов А. И., Понятовский Е. Г., Сеницын В. В.* и др. Кристаллография, 1985, т. 30, № 6, с. 1121—1123.
- [9] *Баранов А. И., Сеницын В. В., Понятовский Е. Г., Шувалов Л. А.* Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 4, с. 186—189.
- [10] *Ubbelohde A. R.* Melting and Crystal Structure. Clarendon Press, Oxford, 1965.
- [11] *Baranowski B., Friesel M., Lunden A. Z.* Naturforsch., 1986, vol. 41a, p. 981—982.
- [12] *Classer L.* Chem. Rev., 1975, vol. 75, p. 21—33.

Институт физики твердого тела АН СССР  
Черноголовка  
Московская область

Поступило в Редакцию  
18 февраля 1988 г.

УДК 539.213.1 : 548.4

Физика твердого тела, том 30, в. 9, 1988  
Solid State Physics, vol. 30, № 9, 1988

## ОБРАЗОВАНИЕ ПОЛОС СДВИГА ПРИ ЛОКАЛЬНОМ НАГРУЖЕНИИ АМОРФНОЙ СРЕДЫ

В. С. Бойко, Л. Ф. Кривенко, О. В. Черный, А. М. Бовда

Характерной особенностью пластической деформации аморфных тел в области низких (по сравнению с температурой кристаллизации) температур является образование полос сдвига (см., например, [1<sup>-5</sup>]). Их появление существенно изменяет свойства материала. Полосы сдвига обычно формируются при сжатии, изгибе, прокатке. Стандартные механические испытания аморфных материалов сопряжены с определенными трудностями (подробнее см. [5]). Метод локального нагружения кажется весьма перспективным и позволяет надеяться на продвижение в области понима-