

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

П. К. Хабибуллаев, Л. Н. Ферштат, А. Э. Алиев,
Фазовые переходы и доменообразование в супер-
ионных кристаллах, *Докл. АН СССР*, 1985, том 281,
номер 2, 320–323

Использование Общероссийского математического портала Math-
Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовател-
ским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.84

20 марта 2025 г., 14:03:38



частотах, $f > 60$ кГц, график функции φ выходит на плато (здесь же в полном соответствии с предсказаниями теории для области (3) $s = \text{const}$). Во всем интервале частот $\varphi > 1$. Наклон зависимости $\varphi(\lg f)$ на линейном участке соответствует величине критического индекса восприимчивости $l = 0,29 \pm 0,02$, что несколько отличается от значения $l = 1 \pm 0,23$, полученного в [7]. Величина $s = 0,92$ соответствует предлагаемой в [5, 6] оценке при приемлемом значении $\alpha^{-1} = 1 \text{ \AA}$.

Таким образом, результаты проведенного в данной работе исследования частотной зависимости электропроводности неупорядоченной системы, состоящей из полимера и КМПВ, свидетельствуют о том, что проводимость этого материала обусловлена движением локализованных носителей заряда по механизму туннельных прыжков с участием фононов, причем в диапазоне частот 1–200 кГц реализуется режим мультиплетных перескоков.

Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета
им. М.В. Ломоносова

Поступило
13 VII 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В.Л. – УФН, 1983, т. 140, вып. 4, с. 583–637.
2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982. 662 с.
3. Звягин И.П. – Вестн. МГУ. Физика, Астрономия, 1978, т. 19, вып. 3, с. 82–91.
4. Zvyagin I.P. – Phys. Status Solidi (b), 1980, vol. 87, p. 143.
5. Брыксин В.В. – ФТТ, 1980, т. 22, с. 2441–2449.
6. Брыксин В.В. – ФТТ, 1983, т. 25, с. 1780–1788, 3025–3035.
7. Брыксин В.В., Дьяконов М.Н., Муждаба В.М., Ханин С.Д. – ФТТ, 1981, т. 23, с. 1516–1518.

УДК 536.631.1.533:77

ФИЗИКА

П.К. ХАБИБУЛЛАЕВ, Л.Н. ФЕРШТАТ, А.Э. АЛИЕВ

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ И ДОМЕНООБРАЗОВАНИЕ В СУПЕРИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

(Представлено академиком В.А. Кириллиным 23 XII 1983)

Отличительной особенностью суперинных проводников является их аномально высокая ионная проводимость, связанная с процессами разупорядочения одной из подрешеток кристалла. Возникновение суперинной фазы может либо происходить непрерывно, либо иметь характер фазового перехода. В обоих случаях большая ионная проводимость обусловлена кооперативными эффектами взаимодействия подвижных ионов между собой и с вакансиями. До сих пор этому факту не уделялось должного внимания. В настоящей работе поставлена задача изучения особенностей переходов и роли пространственно неоднородных состояний суперинной фазы в трифториде лантана теплофизическими методами.

Для измерения теплоемкости мы использовали дифференциальный сканирующий микрокалориметр ДСМ-2. С целью получения наименьшего градиента температур образцам придавалась форма тонких дисков толщиной 0,2–0,4 мм, площадью 40 мм². Для достижения хорошего теплового контакта с ячейкой поверхность образцов шлифовалась. Привязка к абсолютным значениям теплоемкости

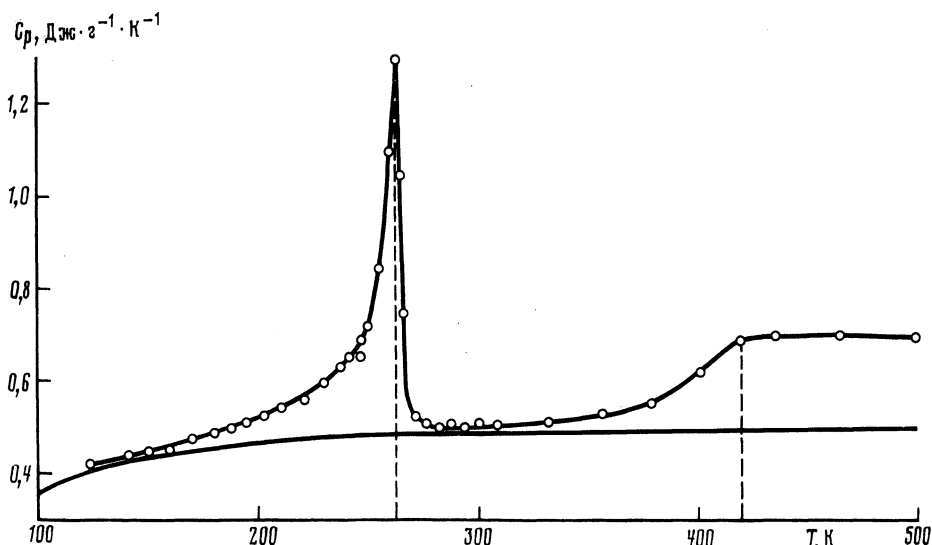


Рис. 1. Зависимость от температуры экспериментально измеренной и расчетной решеточной составляющей теплоемкости LaF_3

во всем интервале исследуемых температур проводилась относительно сапфирового эталона.

На рис. 1 представлена температурная зависимость теплоемкости монокристалла LaF_3 , отожженного в течение 10 ч при 700 К. Наблюдаемый на экспериментальной кривой λ -образный пик теплоемкости при $T = 263 \pm 1$ К мы связываем с переходом кристалла в суперионное состояние, так как известно, что именно в этой точке скачком меняется энергия активации проводимости [1], а полиморфные превращения в трифторидах редких земель со структурой тисонита отсутствуют [2].

Для анализа экспериментальных данных нами использовалась модель, предложенная в [3, 4]. Как показывают акустические и электрофизические исследования [1], превращение в этом кристалле по ряду признаков носит характер слабого фазового перехода второго рода, без существенных изменений концентрации свободных ионов в точке перехода. Рассмотрим случай $x_1 - x_2 \ll x_1$, где x_1, x_2 — относительная концентрация подвижных ионов до и после перехода. В этом приближении выражение для избыточной теплоемкости, связанной с разупорядочением ионной подрешетки, имеет вид

$$(1) \quad \Delta C = dE/dT = (\omega - \lambda x) dx/dT.$$

Используя уравнение состояния

$$(2) \quad 1 - x = x^2 \nu^{-1} \exp \frac{\omega - \lambda x}{kT}$$

и тот факт, что для случая слабых переходов все три корня уравнения состояния близки друг к другу, т.е.

$$x_1 \approx x_2 \approx x^* \equiv 2 - \sqrt{2} \approx 0,6$$

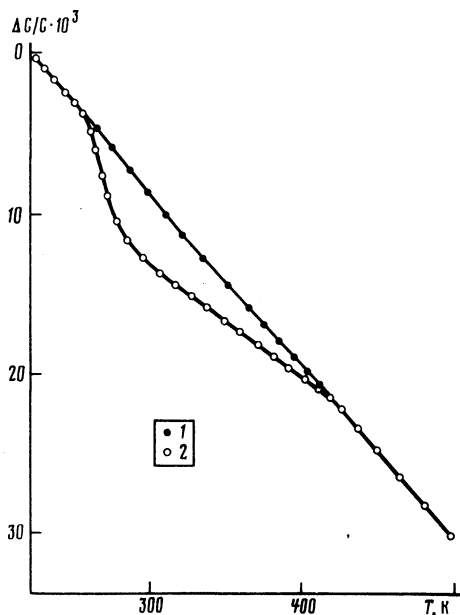
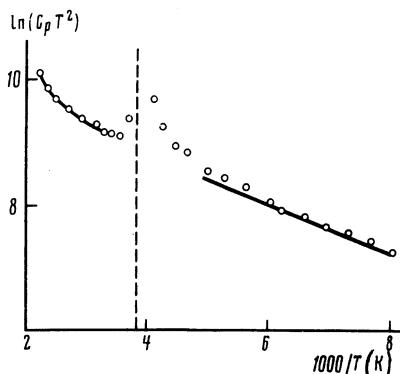
(x^* не зависит от параметров системы и является инвариантом задачи), уравнение

(1) можно переписать в виде

$$(3) \quad \Delta C_p = \frac{(\omega - 0,6\lambda)^2}{kT^2} \nu^{-1} \exp \frac{\omega - 0,6\lambda}{kT}.$$

Рис. 2. Зависимость от температуры избыточной теплоемкости LaF_3

Рис. 3. Зависимость от температуры изменения скорости продольных акустических волн, измеренной на частоте 10 МГц: 1 – до отжига, 2 – после отжига



Здесь ω и λ – энергии образования и взаимодействия пары дефектов, ν – параметр, связанный с характером колебаний ионов.

На рис. 2 представлены результаты, обработанные согласно (3). Избыточная теплоемкость получена вычитанием из экспериментально измеренной теплоемкости кристалла решеточной составляющей, рассчитанной по теории Дебая [5].

Для перехода от теплоемкости при постоянном объеме к теплоемкости при постоянном давлении использовалось соотношение [5]

$$(4) \quad C_P - C_V = 0,0214 C_P^2 T_{пл},$$

где $T_{пл}$ – температура плавления кристалла.

В координатах $(\ln C_P T^2, 1000/T)$ в области $T < T_c$ зависимость имеет вид прямой линии. Определяя из наклона прямой значение $\omega - 0,6\lambda$ и используя найденную по "отсечке" величину $\ln \nu \approx 1,38$, вычисляем критическую температуру

$$(5) \quad T_c \approx \frac{\omega - 0,6\lambda}{k} (\ln \nu - \ln \nu^*)^{-1} \approx 280 \text{ К},$$

где $\nu^* = 0,83$.

Рассчитанное значение T_c находится в соответствии с опытным значением $T_c = 263 \text{ К}$. В разупорядоченной среде, однако, кривая заметно изогнута и не согласуется с теоретической моделью. В этой области, по-видимому, необходимо учитывать структурную неэквивалентность положений ионов фтора [2].

Как уже упоминалось, все описанные выше эксперименты проводили на монокристаллах, отожженных при 700 К в течение 10 ч. После такой обработки образцов получена хорошая воспроизводимость результатов измерения теплоемкости, скорости акустических волн и их температурных коэффициентов, а также ионной проводимости [1]. Однако, как показывают эксперименты, состояние, достигаемое после отжига, не является равновесным. При комнатной температуре с течением времени аномалии теплоемкости и температурной зависимости упругих модулей, связанные с фазовым переходом, начинают сглаживаться и после 1000 ч практически исчезают. Это хорошо видно из рис. 3, где приведены температурные

зависимости упругих модулей LaF_3 , полученных с использованием фазово-интерферометрического метода сразу после отжига и через 1000 ч. Такое поведение упругих модулей, по-видимому, связано с образованием в анионной подрешетке фтора неоднородной структуры доменного типа, теоретические представления о котором развивались в работе [6]. В соответствии с этими представлениями при температурах $T < T_d^{\text{max}} \approx 420$ К термодинамически более устойчивым становится неоднородное состояние кристалла, соответствующее разбиению его объема на домены. Поскольку в кристаллической решетке LaF_3 имеются три структурно неэквивалентных положения, можно предположить, что доменообразование связано с неоднородным заселением ионами фтора этих положений. Процесс идет самопроизвольно в низкотемпературной области разупорядоченной фазы, где основную роль играет заселение низкоэнергетических состояний. Таким образом, естественной выглядит картина доменов, образованных областями, где ионы фтора расположены в низкоэнергетических 12-кратно координированных позициях и разделенных границами со статистическим распределением ионов по всем позициям.

Отсутствие пика теплоемкости и аномалий акустических параметров, обнаруженных для неотожженных образцов, по-видимому, есть проявление "блокировки" фазового перехода при доменообразовании, ранее предсказываемой только теоретически [6]. Так как температура фазового перехода попадает в интервал, где более устойчиво доменное состояние кристалла, разупорядочение происходит непрерывно в широком интервале температур ($T = 300\text{--}400$ К), с чем, вероятно, и связан непрерывный характер изменения акустических и теплофизических параметров в этом состоянии.

Отдел теплофизики Академии наук УзССР
Ташкент

Поступило
19 I 1984

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев А.Э., Ферштат Л.Н., Хабибуллаев П.К. – Изв. АН УзССР. Сер. физ.-матем. наук, 1983, № 3, с. 75–78.
2. Габуда С.П., Лундин А.Г., Гагаринский Ю.В. и др. – ЖЭТФ, 1966, т. 57, № 3, с. 707–710.
3. Гуревич Ю.Я. – ДАН, 1975, т. 222, с. 143–146.
4. Huberman V.A. – Phys. Rev. Lett., 1974, vol. 32, p. 1000–1008.
5. Рейсленд Дж. Физика фононов. М.: Мир, 1975, с. 365.
6. Харкац Ю.Н. – Электрохимия, 1978, т. 14, вып. 3, с. 424–427.