

## РАССЕЯНИЕ НЕЙТРОНОВ В ИССЛЕДОВАНИЯХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ, СЕГНЕТОЭЛАСТИКОВ И СУПЕРПРОТОНИКОВ: СТРУКТУРА, МИКРОСТРУКТУРА И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

© 2023 г. А. М. Балагуров<sup>1,\*</sup>, А. В. Белушкин<sup>1,2,3</sup>, А. И. Бескровный<sup>1</sup>, Б. Н. Савенко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия

\*E-mail: bala@nf.jinr.ru

Поступила в редакцию 29.12.2022 г.

После доработки 29.12.2022 г.

Принята к публикации 15.02.2023 г.

Дан краткий обзор результатов исследований кристаллов сегнетоэлектриков, сегнетоэластиков и суперпротоников, проведенных совместно сотрудниками лаборатории Л.А. Шувалова в ИК РАН и ЛНФ ОИЯИ с использованием дифракции и неупругого рассеяния нейтронов. Основные результаты по этой теме были получены в период с конца 1970-х до конца 1990-х гг.

DOI: 10.31857/S0023476123600398, EDN: KPKIQX

### ОГЛАВЛЕНИЕ

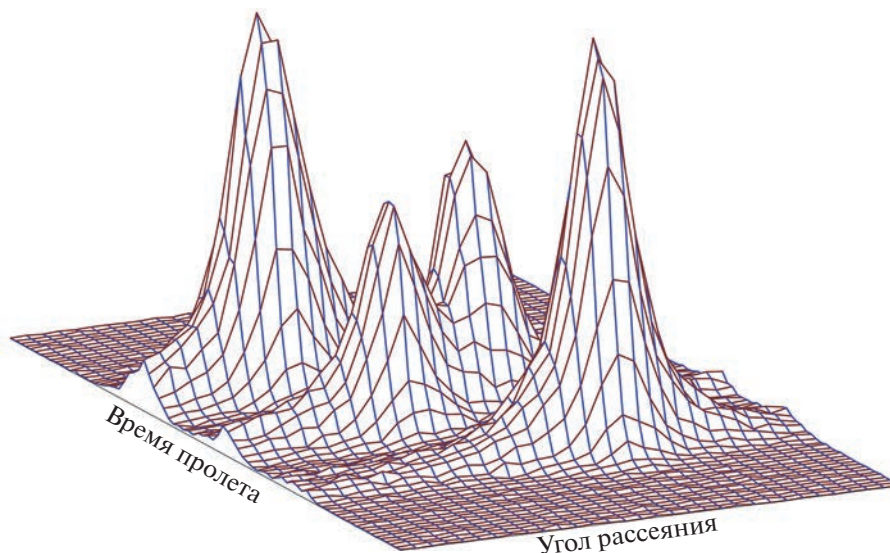
#### Введение

1. Образцы, экспериментальная техника и анализ данных
  2. Процессы поляризации KDP
  3. Доменная структура сегнетоэластической фазы  $KD_3(SeO_3)_2$
  4. Структура низкотемпературной фазы  $Cs_3D(SeO_4)_2$
  5. Структурные фазы гидро- и дейтероселенатов цезия
  6. Структурные фазы гидро- и дейтеросульфатов цезия
  7. Динамика водорода в суперпротониках с водородными связями
  8. Параметры диффузии протонов в суперпротониках с водородными связями
- #### Заключение

### ВВЕДЕНИЕ

Кристаллофизическая классификация сегнетоэлектриков и сегнетоэластиков — научная тема, по которой Л.А. Шувалов выполнил несколько классических работ, вошедших в монографии и

учебники и удостоенных Государственной премии СССР за 1975 г. Одной из задач в рамках этой темы было установление общих закономерностей формирования доменной структуры указанных кристаллов и ее модификации под действием внешних полей. Макроскопические экспериментальные методы, использовавшиеся в то время для наблюдения сегнетоэластических доменов, не давали полной картины их конфигурации и не позволяли проследить процесс перестройки доменов в режиме *in situ*. Дифракция рентгеновских лучей предоставляла информацию, ограниченную поверхностным слоем кристалла, тогда как желательно было получить сведения о перестройке доменов в объеме кристалла, не искаженные поверхностными эффектами. По этим причинам было принято решение привлечь к решению этой задачи дифракцию нейтронов, успешно развивавшуюся в то время в Лаборатории нейтронной физики (ЛНФ) Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) (Дубна). Уже первые эксперименты, в которых изучали влияние электростатического поля на домены в сегнетоэлектрике  $KD_2PO_4$ , показали информативность этого метода даже в простейшем варианте его реализации. Опубликованная по результатам первого эксперимента работа [1] стала началом весьма



**Рис. 1.** Экспериментальное распределение интенсивности в узле 220 обратной решетки кристалла DKDP при температуре  $T = 80$  К (низкосимметричная фаза). Спектры измерены на дифрактометре ДН-2 (реактор ИБР-2) [1].

плодотворного сотрудничества между лабораторией Л.А. Шувалова и ЛНФ, в ходе которого был получен целый ряд новых интересных и важных результатов. В последующие годы с применением дифракции и неупругого рассеяния нейтронов изучали особенности структуры и фазовых переходов (ФП) в кристаллах нескольких типов со структурой, включающей в себя водородные связи, которые обладают протонной проводимостью. Особенно подробно были исследованы гидросульфаты и гидро(дейтеро)селенаты цезия.

В настоящей работе представлен краткий обзор проведенных с использованием рассеяния нейтронов совместных исследований доменов в кристаллах сегнетоэлектрика  $KD_2PO_4$  и сегнетоэластика  $KD_3(SeO_3)_2$ , а также структуры, ФП и динамики солей цезия и аммония.

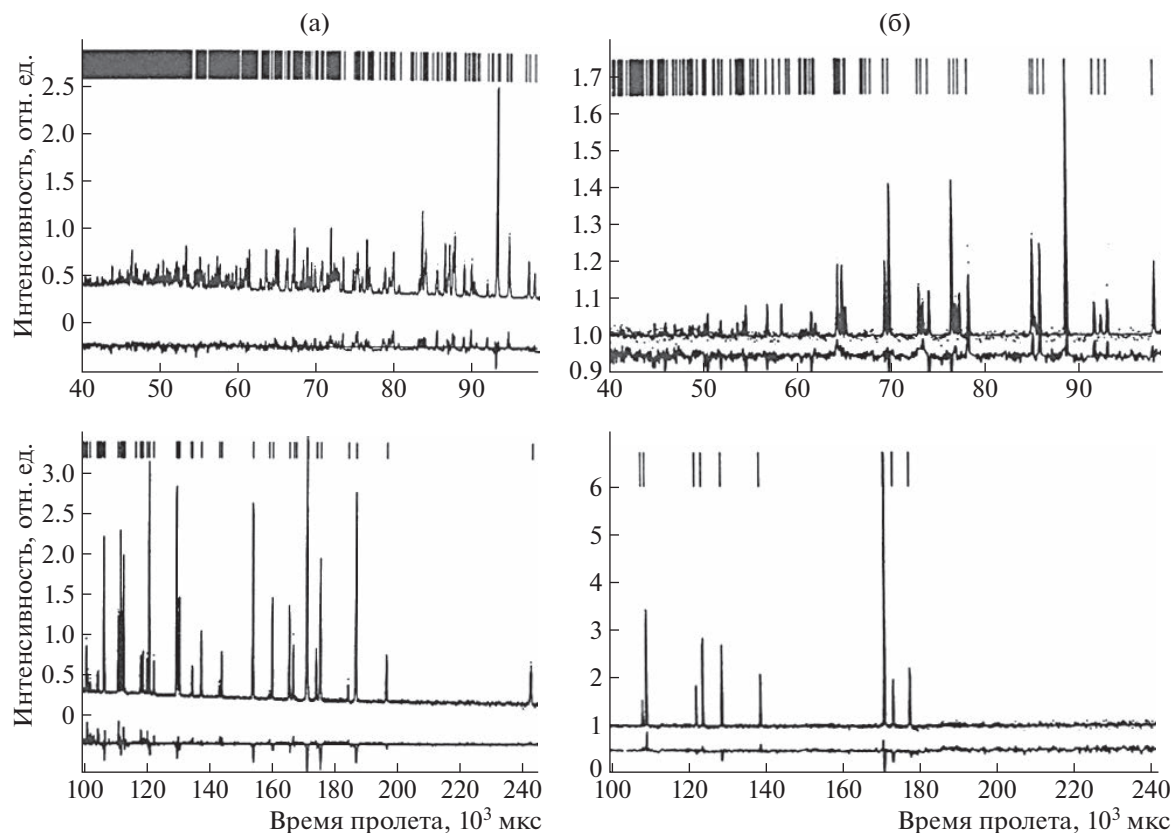
## 1. ОБРАЗЦЫ, ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ТЕХНИКА И АНАЛИЗ ДАННЫХ

Образцы, об экспериментах с которыми пойдет речь далее, выращивали в Институте кристаллографии в лаборатории Л.А. Шувалова в статическом режиме при медленном испарении растворителя. Среди них сегнетоэлектрик-сегнетоэластик  $KH_2PO_4$  (KDP), чистый сегнетоэластик  $KH_3(SeO_3)_2$ , суперпротоны, такие как  $CsHSO_4$  и  $CsHSeO_4$ , и некоторые другие кристаллы. Известно, что присутствие значительного количества водорода затрудняет набор данных о рассеянии нейтронов из-за большого некогерентного фона. Поэтому многие эксперименты проводили на дейтерированных аналогах с обогащением дейтерием на уровне 70–90%. В основном образцы представляли собой мо-

нокристаллы разного объема (от 3 мм<sup>3</sup> до ~1 см<sup>3</sup>), в некоторых случаях изучали поликристаллы массой от 10 до 40 г.

Эксперименты по рассеянию нейтронов проводили на нескольких импульсных источниках с использованием техники времени пролета. В этом методе основная развертка спектра ведется по длине волны нейтрона, что эквивалентно сканированию вдоль радиус-вектора в обратном пространстве кристалла. В сочетании с однокоординатным позиционно-чувствительным детектором метод позволяет организовать одновременный набор информации в сравнительно большом двумерном секторе обратного пространства кристалла. Рабочие интервалы длин волн и углов рассеяния, как правило, составляли 0.6–6 Å и 12° соответственно. При стандартных минимальных шагах межплоскостных расстояний 0.01 Å и углов рассеяния 0.25° двумерная нейтронограмма содержит ~15 × 10<sup>3</sup> “точек”, причем все их измеряют одновременно. Пример измеренного таким образом распределения интенсивности в одном из узлов обратной решетки монокристалла  $KD_2PO_4$  (DKDP), находящегося в сегнетоэлектрической фазе при температуре  $T = 80$  К, показан на рис. 1. Большая часть экспериментов была выполнена на импульсных реакторах ЛНФ — сначала на ИБР-30 (работы конца 1970-х гг.), затем на ИБР-2. Кроме того, измерения дифракции, неупругого и квазиупругого рассеяния были проведены на источнике ISIS (RAL, UK).

Выбор метода анализа данных зависел от конкретной задачи. Например, при анализе доменной структуры DKDP или  $KD_3(SeO_3)_2$  измеренные двумерные распределения интенсивности



**Рис. 2.** Измеренный (точки) при температурах 300 (а) и 448 К (б) на нейтронном дифрактометре HRPD (ISIS) и вычисленный методом Ритвельда (линия) спектры  $\text{CsDSO}_4$ . Внизу показана разностная функция. Штрихи вверх — вычисленные положения дифракционных пиков [25].

переводили в 2D-сечения обратной решетки по формулам, приведенным в [1], а затем по ним рассчитывали характеристики двойникования — угол спонтанного сдвига, относительный объем доменов определенной ориентации и другие. По дифракционным спектрам, измеренным на монокристаллах, уточняли пространственную группу (**пр. гр.**) симметрии и параметры элементарных ячеек. Спектры, измеренные на поликристаллических образцах, обрабатывали методом Ритвельда, что позволило уточнить координаты всех атомов (включая водород или дейтерий) и определить характеристики их тепловых колебаний. Пример обработки дифракционного спектра порошка  $\text{CsDSO}_4$  приведен на рис. 2.

## 2. ПРОЦЕССЫ ПОЛЯРИЗАЦИИ KDP

Применение дифракции нейтронов к изучению ФП в сегнетоэлектрике-сегнетоэластике KDP берет начало с классической работы [2], в которой была установлена природа его трансформации в низкосимметричную фазу — локализация водорода в одной из двух потенциальных ям, разделенных расстоянием  $0.35 \text{ \AA}$ . В парафазе сим-

метрия структуры KDP тетрагональная (пр. гр.  $\bar{4}2d$ ), тогда как в сегнетоэлектрической фазе ( $T_C = 122 \text{ K}$ ) симметрия понижается до ромбической (пр. гр.  $Fdd2$ ). В последующих нейтронных исследованиях (например, [3]) было установлено, что при замене водорода на дейтерий температура ФП поднимается до  $\sim 220 \text{ K}$ , симметрия пара- и сегнетофаз сохраняется, если уровень замещения  $\text{H} \rightarrow \text{D}$  не превышает 95%. В работах использованы кристаллы DKDP, дейтерированные до уровня  $\sim 92\%$ , температура перехода для них составляла  $214 \text{ K}$ .

Переход KDP и DKDP в сегнетофазу сопровождается трансформационным двойникованием кристалла и образованием составной обратной решетки по механизму “чистых” или “простых” сдвигов. Из симметричного анализа, проведенного Л.А. Шуваловым, следовало, что в случае “простых” сдвигов одиночные узлы обратной решетки парафазы, расположенные на базовых направлениях  $\mathbf{a}^*$  и  $\mathbf{b}^*$  (типа  $h00$  или  $0k0$ ), расщепятся на три компоненты, а узлы типа  $hh0$  — на четыре компоненты. Эксперимент, проведенный на реакторе ИБР-30, полностью подтвердил этот анализ (подробное изложение метода и полученных результатов дано в [1]). Построенные в координа-

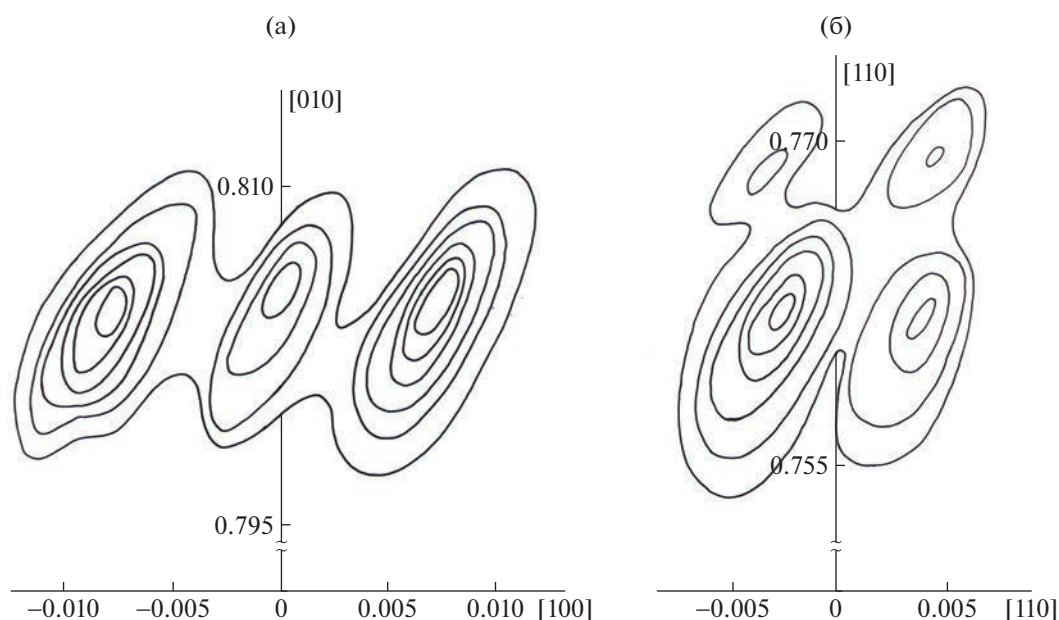


Рис. 3. Распределение дифракционной интенсивности в узлах 060 (а) и 440 (б) обратной решетки кристалла DKDP при  $T = 80$  К. Единицы по осям отложены в  $\text{\AA}^{-1}$  [5].

тах обратного пространства распределения интенсивности (рис. 3) ясно демонстрируют наличие четырех систем доменов с разными степенями заселенности. Их принято обозначать как  $\pm S_a$  и  $\pm S_b$ , где знак соответствует направлению спонтанной поляризации. После нахождения центров распределений были рассчитаны (для  $T = 80$  К) угол спонтанного сдвига  $u_{xy} \approx 0.5^\circ$  и изменения параметров ячейки при ФП  $|\Delta a| \approx |\Delta b| \approx 0.52 \text{ \AA}$  (соответствующие формулы приведены в [1]). Эти величины близки к данным рентгеноструктурного анализа [4].

При формировании двойниковой доменной структуры в результате простых сдвигов в кристалле между доменами образуются границы двух типов — когерентные (между доменами  $+S_{a(b)}$  и  $-S_{a(b)}$ ) и некогерентные (между доменами  $S_a$  и  $S_b$ ). Вопросы, поставленные Л.А. Шуваловым, относились к процессу поляризации доменов при воздействии статического электрического поля. Необходимо было понять, как ведут себя границы разного типа, происходит ли разворот комплекса доменов, как влияет дефектность кристалла (разная величина коэрцитивного поля) на процесс поляризации и другие вопросы. Нейтронные дифракционные эксперименты позволили ответить на многие из этих вопросов.

На рис. 4 показано, как изменяются при увеличении напряженности поля до 1.6 кВ/см распределения интенсивности в одном из узлов обратной решетки монокристалла DKDP, находящегося при  $T = 210$  К, что на 4 К ниже температуры перехода.

Для этого кристалла величина коэрцитивного поля составляла всего 0.8 кВ/см (“мягкий” кристалл), т.е. плотность дислокаций и других факторов нарушения идеального дальнего порядка была невелика. Анализ трансформации распределений, проведенный в [5], показал, что она включает в себя несколько этапов, на первом из которых происходит рост объема, занятого доменами с поляризацией вдоль поля, т.е. переходы  $-S_a \rightarrow +S_a$  и  $-S_b \rightarrow +S_b$ , с одновременным небольшим смещением их границ. Затем начинается постепенный разворот комплексов  $S_a$  и  $S_b$  навстречу друг другу. На заключительном этапе происходит слияние доменов  $S_a$  и  $S_b$  в положение, которое соответствует узлу обратной решетки при реализации чистого сдвига (образуется домен  $+M$ ).

В аналогичных экспериментах, выполненных на DKDP с коэрцитивными полями 2 и 5 кВ/см, было показано, что поляризация в “жестких” кристаллах на первых двух этапах протекает примерно так же, как в “мягких”. Однако на финальной стадии вместо разворота доменов  $S_a$  и  $S_b$  навстречу друг другу и образования  $M$ -домена исчезает одна из конфигураций и формируется единственное состояние  $-S_a$  или  $S_b$  [6]. В этой работе был сделан еще один интересный вывод о том, что при переполяризации кристалла, т.е. при переходе  $+S_a \rightarrow -S_a$ , он проходит стадию полидоменного состояния.

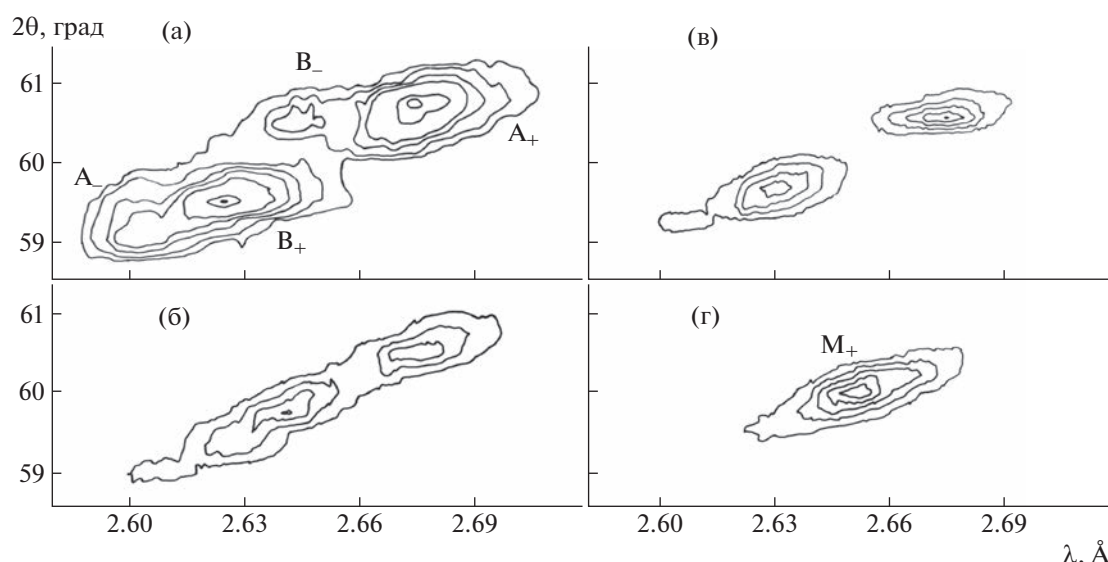


Рис. 4. Распределение дифракционной интенсивности в узле 440 кристалла DKDP при  $T = 210$  К при напряженности внешнего электрического поля  $E = 0$  (а), 0.8 (б), 1.0 (в) и 1.6 кВ/см (г) [5].

### 3. ДОМЕННАЯ СТРУКТУРА СЕГНЕТОЭЛАСТИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $KD_3(SeO_3)_2$

Методика 2D-нейтронографии была успешно применена к анализу трансформационного двойникования кристаллов тридегтероселенида калия  $KH_3(SeO_3)_2$  (KTS). Интерес к этому соединению возник после установления Л.А. Шуваловым и соавт. [7] того, что оно является чистым сегнетоэластиком ниже  $T_C = 212$  К и может служить удобным модельным объектом. Изучение его структуры показало, что исходя из симметрии пр. гр.  $Pbcn$  выше ФП и  $P2_1/b$  ниже него геометрия доменной структуры KTS должна быть примерно такой же, как у DKDP.

Для проверки этого предположения и измерения угла спонтанного сдвига на дифрактометре ДН-2 (ИБР-2) был проведен эксперимент на дейтерированном монокристалле  $KD_3(SeO_3)_2$  (DKTS) [8]. Температура сегнетоэластического перехода этого кристалла 283 К, что соответствовало ~80%-ному содержанию дейтерия. В эксперименте измеряли 2D-распределения интенсивности в различных сечениях обратного пространства. В частности, для узла 002 они были измерены в плоскости  $b^*c^*$  в интервале температур от 158 до 288 К. Измеренные распределения при четырех характерных температурах показаны на рис. 5. Их анализ показал, что они, как и в случае с DKDP, соответствуют двум типам ( $\pm S_b$  и  $\pm S_c$ ) конфигураций доменов (здесь знаки  $\pm$  означают противоположную направленность спонтанной сдвиговой деформации). Различие состоит только в ориентации направлений двойникования относительно осей координат элементарной ячейки. Из распределений (рис. 5) с

высокой точностью может быть определен угол спонтанного сдвига. Он оказался необычно большим ( $u_{xz} \approx 1.4^\circ$  в насыщении), а его зависимость

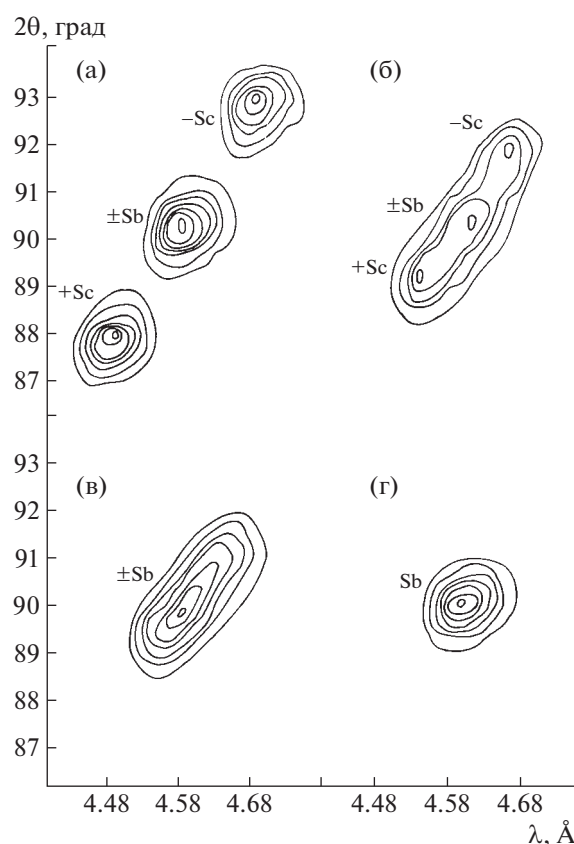
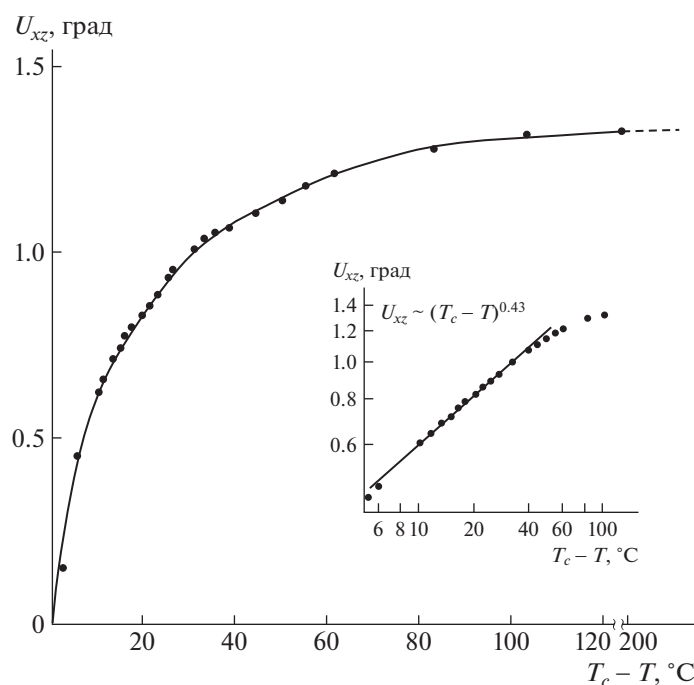


Рис. 5. Распределения дифракционной интенсивности в узле 002 обратной решетки кристалла DKTS, измеренные при температурах 221 (а), 272 (б), 277 (в) и 283 К (г) [8].



**Рис. 6.** Температурная зависимость угла спонтанного сдвига, измеренная в ходе охлаждения образца ( $T_c = 283$  К). На вставке зависимость показана в двойном логарифмическом масштабе [8].

от температуры (рис. 6) подтверждала предположение о ФП второго рода.

На основе полученных результатов был сделан вывод о полной (в первом приближении) идентичности геометрии доменной структуры DKTS и DKDP. Функциональная зависимость угла спонтанного сдвига от температуры подтвердила предположение о собственном характере сегнетоэластического фазового перехода в DKTS.

#### 4. СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЫ $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$

Интерес к кристаллам семейства с общей формулой  $M_3X(\text{AO}_4)_2$  ( $M = \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4$ ;  $X = \text{H}, \text{D}$ ;  $A = \text{S}, \text{Se}$ ) вызван наличием у них целого ряда особых физических свойств: сегнетоэлектрических, сегнетоэластических, высокой протонной проводимости [9]. Для кристалла  $\text{Cs}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$  было выявлено, что температуры существующих в нем ФП при 364 и 451 К незначительно изменяются при замене водорода на дейтерий (377 и 448 К соответственно). Наряду с этим температура ФП 50 К для протонированного кристалла повышается до 168 К при дейтерировании. Естественно было предположить, что протонная подсистема кристалла играет ключевую роль в механизме низкотемпературного ФП. Исследования методом неупругого рассеяния нейтронов выявили аномальное температурное поведение спектральных линий, отвечающих колебаниям протонов в цепочках во-

дородных связей, в области низкотемпературного ФП [10]. Уточнение атомной структуры низкотемпературной фазы дейтерированных кристаллов  $\text{Cs}_3\text{D}(\text{SeO}_4)_2$  было реализовано с помощью метода порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения [11]. Основным результатом исследования заключался в более точной локализации атомов дейтерия в структуре и определении их анизотропных тепловых параметров по сравнению с ранее проведенными рентгеновскими исследованиями [12]. Было показано, что температурные изменения положений тяжелых атомов в структуре малы и практически не изменяются структурные параметры, определенные при комнатной температуре. Во всех кристаллических фазах тетраэдры  $\text{SeO}_4$  образуют пары, связанные водородной связью, и формируются димерные слои в структуре. В высокотемпературных фазах симметрии  $C2/m$  водород динамически разупорядочен вдоль водородной связи и эффективно расположен в ее центре. Наряду с этим в низкотемпературной фазе дейтроны упорядочиваются за счет смещений вдоль водородных связей ближе к одной из участвующих в этой связи селеновых групп. В результате кристалл теряет базоцентрированную решетку, которая существует при комнатной температуре, и симметрия понижается до  $P2_1/m$ . Низкотемпературная фаза формируется за счет антисегнетоэлектрического упорядочения дейтронов в цепочках водородных связей.

## 5. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗЫ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСЕЛЕНАТОВ ЦЕЗИЯ

В 1982 г. в лаборатории Л.А. Шувалова было установлено [13], что в кристаллах  $\text{CsHSO}_4$  (**CHS**) и  $\text{CsHSeO}_4$  (**CHSe**) при температурах, близких к 400 К, возникает состояние с высокой протонной проводимостью. В дальнейших работах были определены последовательность структурных фаз, кристаллографические данные некоторых фаз, характер проводимости, построена микроскопическая модель суперионного перехода [14]. Выяснилось, что при переходе в суперионную фазу монокристалл CHS разбивается на отдельные крупные блоки и нарушается дальний порядок в отдельных кристаллитах, что не позволяет определить атомную структуру этой фазы стандартными методами. Кроме того, оказалось, что монокристаллы CHSe несколько лучше переносят ФП и, соответственно, лучше подходят для структурного исследования [15].

Нейтронные дифракционные данные были получены на водородных и дейтерированных (~70%, CDSe) поли- и монокристаллах на дифрактометре ДН-2 (ИБР-2). Были подтверждены установленная ранее изоструктурность водородного и дейтерированного аналогов в обеих обнаруженных структурных фазах — высокотемпературной тетрагональной (фаза I) и низкотемпературной моноклинной (фаза II) и примерное равенство температур переходов между ними ( $T_C \approx 401$  К). Полученные данные подтвердили определенные рентгенографически в [16] сингонию и параметры элементарной ячейки фазы II ( $a = 7.983$ ,  $b = 8.427$ ,  $c = 7.814$  Å,  $\beta = 111.3^\circ$ ) и позволили уточнить пр. гр. этой фазы  $P2_1/c$ , а не  $P2/c$ , как утверждалось в [16]. По общепринятым критериям при переходе этих кристаллов в низкосимметричную фазу ( $I \rightarrow II$ ) должно происходить трансформационное двойникование кристаллов с образованием составной обратной решетки. Однако соответствующего расщепления дифракционных пиков не наблюдалось, что до сих пор остается непонятым эффектом.

Изучение перехода в суперионную фазу I показало, что оно сопровождается разбиением кристалла на блоки, число которых растет при циклировании по температуре в точке перехода (рис. 7). По-видимому, блочная микроструктура кристалла помешала сделать правильный выбор пр. гр. и параметров ячейки фазы I в [16]. Полного описания всех наблюдаемых дифракционных пиков удалось добиться, комбинируя данные, полученные на моно- и поликристаллах, в рамках тетрагональной ячейки с параметрами  $a = b = 5.906$ ,  $c = 14.43$  Å. Что касается пр. гр., то нейтронные данные не позволили сделать выбор между  $I4_1/a$  и  $I4_1/amd$ , дающими практически одинаковое качество описания спектров. Исходя из наблюдавшейся

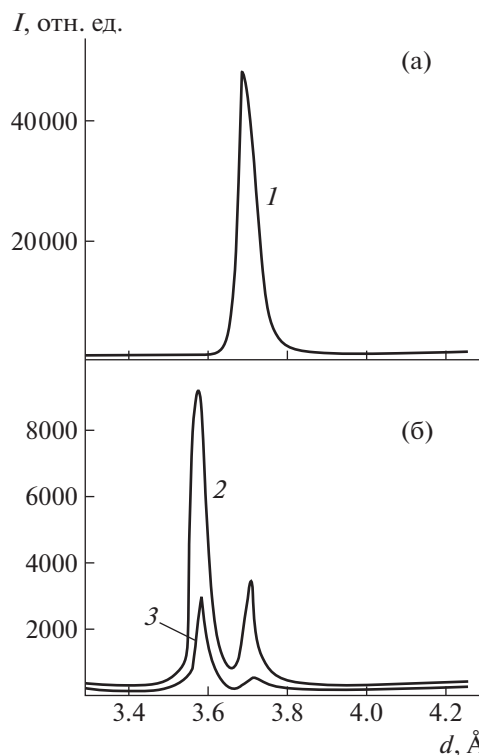


Рис. 7. Вариации профиля дифракционного пика кристалла CDSe при образовании в нем блоков в ходе циклирования по температуре 376 (а) и 406 К (б): 1 — исходное состояние, фаза II, 2 — сразу после перехода в фазу I, 3 — после охлаждения, перехода в фазу II и возврата в фазу I [15].

в [16] ориентации границ сегнетоэластических доменов предпочтение было отдано пр. гр.  $I4_1/amd$ .

## 6. СТРУКТУРНЫЕ ФАЗЫ ГИДРО- И ДЕЙТЕРОСУЛЬФАТОВ ЦЕЗИЯ

Гидросульфат цезия и его дейтерированный аналог наиболее полно исследованы как в целях структурного обоснования механизмов ФП, так и изучения динамики кристаллической решетки и механизма диффузии протонов. Кристаллические структуры низкотемпературных фаз этих соединений изоморфны соответствующим фазам гидро- и дейтероселенатов цезия [17, 18]. Это позволило предположить, что кристаллические структуры высокотемпературных фаз и механизм протонной проводимости в них также одинаковы. При комнатной температуре сульфатные тетраэдры в структуре рассматриваемых соединений связаны водородными связями в квазиодномерные цепочки [19, 20].

При приложении высокого давления к кристаллу гидросульфата цезия наблюдается целый ряд ФП. Фазовая диаграмма  $P-T$  была установлена на основе измерений электропроводимости и

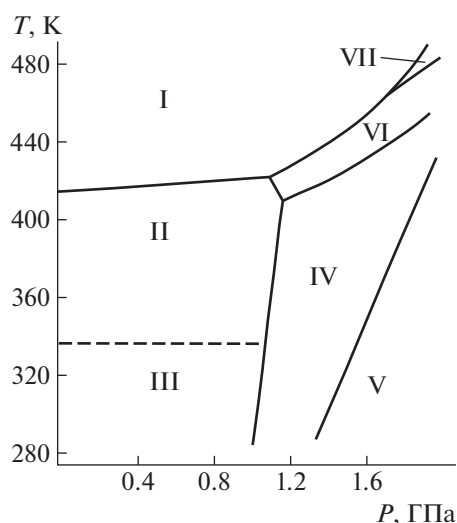


Рис. 8. Фазовая диаграмма  $P$ – $T$  кристалла CHS [21].

зависимости объема кристалла от давления и температуры (рис. 8) [21]. Структурные данные при высоких давлениях были получены на дейтерированных образцах  $\text{CsDSO}_4$ , но на их основе удалось определить только симметрию соответствующих кристаллических решеток [22, 23]. Результаты были получены с учетом информации об изменении объема кристалла при ФП II–IV–V и с привлечением теоретико-групповых предсказаний о возможных ФП в данном кристалле [24]. Так, было установлено, что фаза IV моноклинная и при комнатной температуре и давлении 1.2 ГПа параметры ее ячейки равны  $a = 10.752$ ,  $b = 4.593$ ,  $c = 9.861$  Å,  $\beta = 113.42^\circ$ ,  $V = 446.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , пр. гр.  $P2_1/m$ . Фаза V также моноклинная с параметрами ячейки при комнатной температуре и давлении 2.0 ГПа  $a = 10.574$ ,  $b = 4.225$ ,  $c = 9.920$  Å,  $\beta = 94.7^\circ$ ,  $V = 441.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ . Однозначно установить пр. гр. данной фазы не удалось. Она может быть либо  $P2_1/m$ , либо  $P2_1$ . Второй случай кажется менее вероятным, поскольку он означает, что с повышением давления симметрия кристалла понижается. Несмотря на то что прямых экспериментов по структуре фазы VI, реализующейся при высоких давлениях и повышенной температуре, сделано не было, на основе теоретического анализа возможных симметричных ФП в данном соединении можно сделать некоторые предсказания. Принимая во внимание, что возможна последовательность ФП I–VI–IV и, по всей видимости, VI–V, симметрия фазы VI должна быть ромбической и описываться пр. гр.  $Pnma$ . Следует также исключить возможную симметрию  $P2_1$  фазы V и считать, что ее пр. гр.  $P2_1/m$ .

Изменения структуры кристалла CHS и его дейтерированного аналога при ФП в состоянии, характеризующееся высокой протонной проводимо-

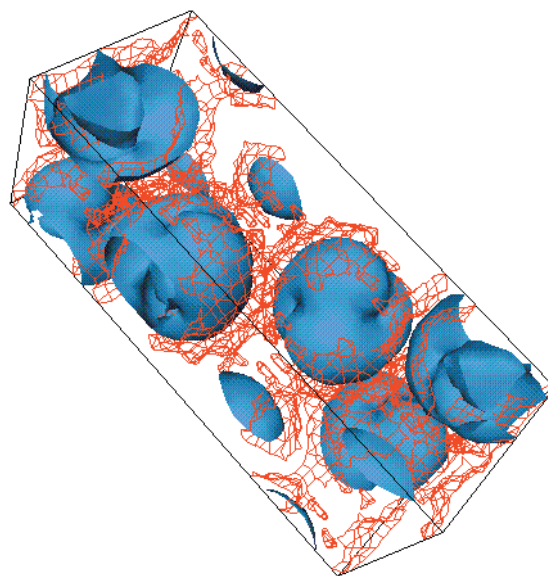
стью (фаза I), исследовали как методами рентгеновской дифракции, так и методом нейтронной дифракции стандартного разрешения на монокристаллах и порошках. Как отмечалось выше, были установлены параметры элементарной ячейки кристалла и его пр. гр. Но полную расшифровку структуры суперпротонной фазы удалось сделать только с помощью порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения [25]. Полученные структурные данные согласуются со всеми имеющимися данными о характерных свойствах суперпротонной фазы. Было показано, что в фазе I тетраэдры  $\text{SO}_4$  распределены по четырем равноправным направлениям и, соответственно, разупорядочены между ними. Это разупорядочение приводит к тому, что водородные связи также становятся ориентационно и позиционно разупорядоченными, и на каждый протон приходится уже не одна, как в низкопроводящей фазе, а шесть энергетически эквивалентных позиций. Аномально большие значения изотропных тепловых факторов протонов указывают на то, что протоны мигрируют по этим позициям, результатом является высокая протонная проводимость. То что ФП приводит к динамическому разупорядочению сульфатных тетраэдров, логично объясняет отсутствие изотопического сдвига температуры ФП. Именно ориентационное разупорядочение сульфатных тетраэдров определяет механизм ФП, а протоны (дейтроны) лишь следуют этому разупорядочению. Четыре возможные ориентации тетраэдров также предполагают, что конфигурационная энтропия ФП должна быть  $R \ln 4 = 1.39R$  ( $R$  – универсальная газовая постоянная), что близко к экспериментальному значению  $1.32R$ .

Дополнительную информацию о структуре динамически разупорядоченной суперпротонной фазы удалось получить с использованием метода обратного Монте-Карло, позволяющего анализировать как брэгговские дифракционные пики, обусловленные средней по времени упорядоченной кристаллической структурой, так и диффузный вклад, обусловленный статическим или динамическим беспорядком [26]. В результате анализа данным методом спектров дифракции от  $\text{CsDSO}_4$  в суперпротонной фазе было получено распределение атомной плотности атомов в элементарной ячейке (рис. 9) [27–29]. Результаты показали, что распределения атомных плотностей различных ядер не перекрываются. Это доказывает корректность проведенного анализа экспериментальных данных. Форма распределения атомной плотности для сульфатных групп подтверждает гипотезу об их динамическом ориентационном разупорядочении. Наблюдаемая неидеальная сферичность распределения находится в полном согласии с наиболее вероятными ориентационными положениями тетраэдров  $\text{SO}_4$ ,

найденными на основании дифракционных данных высокого разрешения, которые обсуждаются выше. Детальный анализ распределений атомных плотностей подтвердил наличие сильных корреляций между вращениями сульфатных групп и диффузионным движением протонов. На рис. 9 отчетливо видны трехмерные каналы протекания протонов в кристалле. Таким образом, комплексное использование различных методик анализа данных позволило установить полную непротиворечивую картину транспорта протонов в суперпротонной фазе гидросульфата цезия.

### 7. ДИНАМИКА ВОДОРОДА В СУПЕРПРОТОНИКАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

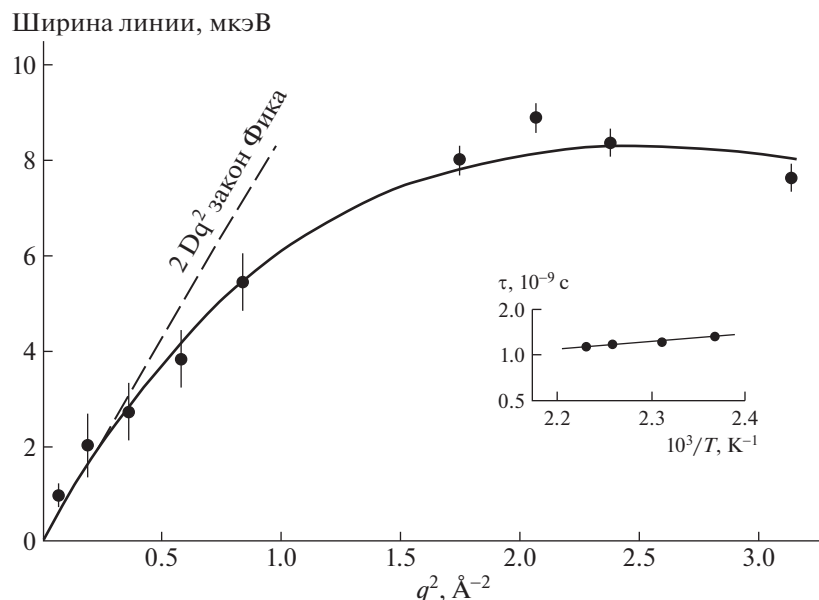
Как отмечалось выше, кристаллы гидросульфата цезия CHS претерпевают большое количество структурных ФП в зависимости от температуры и давления. Разнообразие фаз, метастабильный характер ряда из них, наличие квазиодномерных цепочек водородных связей предполагают возможность необычного характера динамики решетки в целом и водородной подсистемы в частности. Исследование таких эффектов было проведено с помощью метода неупругого некогерентного рассеяния высокого разрешения [30]. При синтезе кристаллов CHS формируется моноклинная фаза III. При нагреве кристалл претерпевает ФП в новую моноклинную фазу II, которая может быть охлаждена до температуры жидкого гелия, и обратный переход в фазу III не происходит, по крайней мере в течение нескольких суток. Повышение давления до 1.7 ГПа переводит кристалл в моноклинную фазу V. Это дает возможность измерить спектры неупругого некогерентного рассеяния при температуре жидкого гелия для трех различных моноклинных фаз гидросульфата цезия. В результате проведенных экспериментов была осуществлена полная идентификация всех наблюдаемых спектральных особенностей, отвечающих соответствующим колебательным модам кристалла. Наиболее интересные эффекты наблюдаются для мод, отвечающих колебаниям протонов в цепочках водородных связей. Возможны четыре типа колебательных мод: изгибная мода  $\gamma_{OH}$  вне плоскости водородной связи, изгибная мода  $\delta_{OH}$  в плоскости водородной связи, а также симметричная  $\nu_s$  и антисимметричная  $\nu_{as}$  валентные моды. В измеренных спектрах изгибные моды надежно наблюдались в виде достаточно узких интенсивных пиков. В фазе III мода  $\gamma_{OH}$  расщеплена на две (дважды вырожденные) линии. В фазе II этой моде отвечает один (четырекратно вырожденный) пик, интегральная интенсивность которого равна сумме интенсивностей двух пиков фазы III. В фазе V также наблюдается лишь один пик, отвечающий моде  $\gamma_{OH}$ . Это свидетельствует о сильных динами-



**Рис. 9.** Распределение атомной плотности в элементарной ячейке CsDSO<sub>4</sub>. Сетка показывает поверхность одинаковой вероятности нахождения протонов и демонстрирует трехмерные каналы протекания. Искривленные сферические оболочки соответствуют сульфатным группам. Атомы цезия не показаны для наглядности [29].

ческих протонно-протонных корреляциях в фазе III, которые отсутствуют в фазах II и V. Данный факт можно объяснить особенностями структуры соответствующих кристаллических фаз. В фазе III расстояние между ближайшими протонами меньше, чем в фазе II, и это, видимо, обуславливает появление динамических корреляций в первом случае.

Анализ эффектов ангармонизма колебаний протонов был проведен на основе анализа положения спектральных линий в гармоническом приближении и расчетов гармонического многофононного вклада в экспериментальные спектры. Было установлено, что динамика фазы V такова, что не наблюдаются существенные эффекты ангармонизма. Это логично согласуется с тем, что повышенное давление должно подавлять ангармонизм. В случае фазы II все особенности спектров неупругого рассеяния при энергии меньше 185 мэВ хорошо описываются в гармоническом приближении. В области выше этой энергии расчетное положение первого обертона моды  $\gamma_{OH}$  соответствует большей энергии, чем подтверждает эксперимент. Этот сдвиг по сравнению с предсказаниями гармонической теории обусловлен эффектами ангармонизма. Из экспериментальных данных была рассчитана константа ангармонизма, равная 0.0472. В случае фазы III гармонические расчеты позволили хорошо описать все обертоны, комбинации колебательных мод и фононные крылья, за исключением узкой и до-



**Рис. 10.** Зависимость ширины линии квазиупругого рассеяния нейтронов от квадрата вектора рассеяния для CHS при  $T = 433$  К: точки со статистическими ошибками — экспериментальные данные, сплошная линия — результат модельного описания процесса диффузии, пунктир — закон Фика с коэффициентом диффузии, определенным методом ЯМР. На вставке — температурная зависимость времени корреляции для прыжковой диффузии протонов [33].

статочной интенсивности особенности при энергии 213 мэВ. Гармонические расчеты такую особенность не предсказывают, т.е. простая модель ангармонизма, приводящая к смягчению колебательного спектра, как в случае фазы II, не работает. Предполагалось, что появление указанного пика обусловлено рождением связанного фононного состояния — бифона. Предположение базируется на теории связанных многофононных состояний [31], которая предсказывает возможность появления достаточно узких интенсивных резонансных пиков вблизи гармонических многофононных особенностей. Для их появления необходимо наличие в кристалле сильно ангармонических фонон-фононных взаимодействий. Формированию связанных многофононных состояний благоприятствует также низкая размерность системы. Кристаллическая структура фазы III идеально удовлетворяет перечисленным условиям. Таким образом, для двух кристаллических фаз гидросульфата цезия были обнаружены различные ангармонические эффекты колебаний протонов в цепочках водородных связей, связанные с особенностями кристаллической структуры этих фаз.

## 8. ПАРАМЕТРЫ ДИФфуЗИИ ПРОТОНОВ В СУПЕРПРОТОНИКАХ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ

Метод квазиупругого рассеяния нейтронов позволяет экспериментально определить времен-

ные и пространственные характеристики процессов диффузии. Это было реализовано в экспериментах на гидросульфате цезия, проведенных с энергетическим разрешением спектрометра 15 и 50 мкэВ [32, 33]. При разрешении 15 мкэВ наблюдалось однородное уширение линии в спектре упругого рассеяния нейтронов. Этот факт однозначно указывал на трансляционную диффузию протонов в кристалле. Количественный анализ данных основывался на модели прыжковой диффузии протонов по регулярной сетке кристаллографических позиций, определенных по данным порошковой нейтронной дифракции высокого разрешения. На рис. 10 приведены для сравнения с модельным описанием процесса экспериментально определенные ширины линии в зависимости от квадрата вектора квазиупругого рассеяния нейтронов при 433 К. На вставке к рисунку показана зависимость времени корреляции (время жизни протона в кристаллографической позиции) от температуры. На основе модельного описания экспериментальных данных было получено расстояние между ближайшими позициями протонов 2.8 Å, которое практически идеально согласуется с кристаллографическими данными. В области малых значений векторов рассеяния нейтрона, что соответствует гидродинамическому пределу, когда микроскопические параметры процесса диффузии усредняются по всему образцу, результаты нейтронного эксперимента можно сравнить с данными ядерного магнитного резонанса (ЯМР) [34]. На рис. 10 пунктиром показан

закон Фика с коэффициентом диффузии, полученным в ЯМР-экспериментах. Макроскопический коэффициент диффузии из данных нейтронного рассеяния был рассчитан по формуле  $D = l^2/6\tau$ , где  $l$  – расстояние между ближайшими позициями протонов в кристалле,  $\tau$  – время жизни протона в позиции. В результате в диапазоне температур 423–448 К изменения коэффициента диффузии протонов оказались в пределах  $(1.00–1.17) \times 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с, что хорошо согласуется с данными ЯМР.

При проведении экспериментов с разрешением 50 мкЭВ было обнаружено дополнительное квазиупругое рассеяние, отвечающее более быстрым процессам, чем трансляционная диффузия протонов. Его количественный анализ показал, что этот процесс связан с реориентациями групп HSO<sub>4</sub> вокруг атома серы. На основе моделирования сигнала квазиупругого рассеяния временные и пространственные характеристики процесса реориентаций оказались в хорошем согласии с имеющимися данными экспериментов, проведенных другими методами.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленные материалы хорошо иллюстрируют эффективность использования рассеяния нейтронов в решении некоторых задач физики диэлектриков. Основную роль играют высокая проникающая способность нейтронов, позволяющая регистрировать объемные эффекты, не искаженные локальными флуктуациями свойств на поверхности, и, что еще более важно, высокая чувствительность нейтронов к легким элементам, в данном случае к водороду (дейтерию). Именно эта особенность рассеяния нейтронов позволила правильно определить структуру многочисленных кристаллических фаз, выяснить особенности динамики водорода в суперпротониках, определить временные и пространственные характеристики процессов диффузии водорода.

Рассмотренные в настоящем обзоре работы Л.А. Шувалова с соавторами из ЛНФ ОИЯИ все еще активно цитируют, а изложенные в них результаты продолжают обсуждать. В качестве примера можно сослаться на работы [35–37], в которых рассмотрены суперпротоники CHS и CHSe, их структура и ФП, а также особенности динамики водорода.

Необходимо упомянуть, что помимо проведения совместных экспериментов и написания статей сотрудничество между лабораторией Л.А. Шувалова и ЛНФ включало в себя проведение в Дубне рабочих совещаний по проблемам физики диэлектриков, начало которым было положено в 1988 г. Благодаря высокому научному авторитету и широким научным связям Л.А. Шувалова эти пона-

чалу узкие совещания вскоре стали ежегодными и фактически всесоюзными. Для участия в них приезжали многие известные физики из ведущих твердотельных научных центров: Е.Г. Понятовский, В.Ш. Шехтман и А.И. Колесников (ИФТТ РАН, Черноголовка), В.П. Дмитриев и В.Б. Налбандян (РГУ, Ростов-на-Дону), С.А. Гриднев и Л.Н. Коротков (ПИ, Воронеж), С.Б. Вахрушев и С.Г. Лушников (ФТИ им А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) и целая группа сотрудников ИК РАН (Москва) – А.И. Баранов, И.П. Макарова, Б.А. Максимов, Б.В. Меринов, Н.М. Шагина и другие.

Были организованы и международные совещания. Так, в сентябре 1993 г. в Дубне по инициативе и под руководством Л.А. Шувалова прошел международный семинар по суперпротонным проводникам. В нем приняли участие ученые из России и научных центров Великобритании, Германии, Италии, Польши, Сербии, Словении, США, Франции, Швеции и Японии. В докладах были представлены результаты исследований физических свойств, особенностей структурных ФП, обсуждали структурные механизмы протонной проводимости. Представленные на семинаре доклады были опубликованы в специальном выпуске журнала *Ferroelectrics* [38].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 075-10-2021-115 от 13 октября 2021 г., внутренний номер 15.СИН.21.0021).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Balagurov A.M., Dutt I.D., Gheorghiu Z. et al. // *Phys. Status Solidi*. A. 1979. V. 51. P. 367.
2. Bacon G.E., Pease R.S. // *Proc. Roy. Soc.* 1955. V. 230. P. 359.
3. Kennedy N.S.J., Nemes R.J., Thornley F.R., Rouse K.D. // *Ferroelectrics*. 1976. V. 14. P. 591.
4. Nakano J., Shiozaki Y., Nakamura E. // *Ferroelectrics*. 1974. V. 8. P. 483.
5. Балагуров А.М., Дамт И.Д., Савенко Б.Н., Шувалов Л.А. // *ФТТ*. 1980. Т. 22. С. 2735.
6. Balagurov A.M., Savenko B.N., Dutt I.D., Shuvalov L.A. // *Ferroelectrics*. 1983. V. 48. P. 163.
7. Шувалов Л.А., Иванов Н.Р., Ситник Т.К. // *Кристаллография*. 1967. Т. 12. С. 366.
8. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Дамт И.Д. и др. // *Сообщения ОИЯИ*, № 14–84–69 (Дубна, ОИЯИ, 1984).
9. Baranov A.I., Merinov B.V., Tregubchenko A.B. et al. // *Ferroelectrics*. 1988. V. 81. P. 187.
10. Belushkin A.V., Tomkinson J., Shuvalov L.A. // *J. Phys. C: France*. 1993. V. 3. P. 217.
11. Белишкин А.В., Ибберсон Р.М., Шувалов Л.А. // *Кристаллография*. 1993. Т. 38. С. 63.
12. Ichikawa M., Gustavsson T., Olovsson I. // *Acta Cryst.* B. 1992. V. 48. P. 633.

13. Баранов А.И., Шувалов Л.А., Шагина Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1982. Т. 36. С. 381.
14. Плакида Н.М. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 95.
15. Балагуров А.М., Бескровный А.И., Дамт И.Д. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 1087.
16. Yokota S. // J. Phys. Soc. Jpn. 1982. V. 51. P. 1884.
17. Балагуров А.М., Белишкин А.В., Бескровный А.И. и др. // Краткие сообщения ОИЯИ. 1985. № 13–85. С. 18.
18. Belushkin A.V., Natkaniec I., Plakida N.M. et al. // J. Phys. C. 1987. V. 20. P. 671.
19. Меринов Б.В., Баранов А.И., Максимов Б.А., Шувалов Л.А. // Кристаллография. 1986. Т. 31. С. 450.
20. Jirak Z., Dlouhá M., Vratislav S. et al. // Phys. Status Solidi. A. 1987. V. 100. P. K117.
21. Понятовский Е.Г., Рацупкин В.И., Синицын В.В. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 41. С. 114.
22. Belushkin A.V., Adams M.A., Hull S., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. 1995. V. 77. P. 91.
23. Belushkin A.V., Adams M.A., Hull S. et al. // Physica B. 1995. V. 213–214. P. 1034.
24. Шахматов В.С. // Кристаллография. 1993. Т. 38. С. 176.
25. Belushkin A.V., David W.I.F., Ibberson R.M., Shuvalov L.A. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 161.
26. McGreevy R.L. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. 1995. V. 354. P. 1.
27. Belushkin A.V., McGreevy R.L., Zetterstrom P., Shuvalov L.A. // Physica B. 1998. V. 241–243. P. 323.
28. Zetterström P., Belushkin A.V., McGreevy R.L., Shuvalov L.A. // Solid State Ionics. 1999. V. 116. P. 321.
29. Белишкин А.В. // Успехи физических наук. 2003. Т. 173. С. 1258.
30. Belushkin A.V., Adams M.A., Kolesnikov A.I., Shuvalov L.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1994. V. 6. P. 5823.
31. Agranovich V.M. // Spectroscopy and Excitation Dynamics of Condensed Molecular Systems / Eds. Agranovich V.M., Hochstrasser R.M. Elsevier Science Pub. Co., 1983. P. 83.
32. Belushkin A.V., Carlile C.J., David W.I.F. et al. // Physica B. 1991. V. 174. P. 268.
33. Belushkin A.V., Carlile C.J., Shuvalov L.A. // J. Phys.: Condens. Matter. 1992. V. 4. P. 389.
34. Blinc R., Dolinšek J., Lahajnar G. et al. // Phys. Status Solidi. B. 1984. V. 123. P. K83.
35. Menes D. De Sousa, Simon P., Luspín Y. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14382.
36. Chisholm R.I., Jang Y.H., Haile S.M., Goddard W.A. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 134103.
37. Wood B.C., Marzari N. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 134301.
38. Proceedings of the International Seminar on Superprotonic Conductors (ISSPC). Ferroelectrics. 1995. V. 167. P. 1–136 / Guest Ed. Shuvalov L.A. Dubna, Russia, 7–11 September, 1992.