Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 5, с. 348 – 352 © 2021 г. 10 марта

Фазовый переход в сегнетоэластике $CsHSO_4$ в магнитном поле

Е. Д. Якушкин[1)], *В. А. Сандлер*

Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова,
Федеральный научно-исследовательский центр "Кристаллография и фотоника" РАН, 119333 Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 декабря 2020 г.
После переработки 21 января 2021 г.
Принята к публикации 22 января 2021 г.

Обнаружено магнитоиндуцированное замедление начальной стадии изотермического фазового перехода сегнетоэластика-суперпротоника гидросульфата цезия. Эффект проявляется во временных зависимостях протонной проводимости во внешнем магнитном поле при переохлаждении высокотемпературной фазы монокристалла. При этом в однородной суперпротонной фазе выше температуры перехода магнитное поле на проводимость заметного влияния не оказывает. Наблюдаемое явление, по-видимому, связано с магнитной трансформацией центров пиннинга, уменьшающей подвижность межфазных границ.

DOI: 10.31857/S1234567821050098

Фазовый переход первого рода сопровождается появлением и ростом зародышей новой фазы и соответствующим движением межфазных границ. В монокристаллах подвижность этих межфазных границ связана с преодолением потенциальных барьеров. И в этом смысле она аналогична подвижности дислокаций. Исходя из этой аналогии и уже известных закономерностей магнитного воздействия на дислокации, представлялось актуальным исследовать воздействие магнитного поля на движение фазового фронта при фазовом переходе первого рода в диамагнитном монокристалле. Движение фазового фронта фиксировалось по изменению проводимости монокристалла. Из-за характерных гистерезисных явлений это удобнее делать в условиях изотермического фазового перехода при переохлаждении высокотемпературной фазы. Результаты именно такого эксперимента приводятся ниже. Фактически, это первое исследование *in-situ* кинетики структурного фазового перехода первого рода в магнитном поле.

Ранее исследовалось электрическое переключение сегнетоэлектрика-сегнетоэластика молибдата гадолиния при одновременном воздействии постоянного магнитного поля, и был обнаружен магнитоиндуцированный пиннинг сегнетоэластических доменных стенок [1]. Исследовались также сегнетоэлектрические свойства триглицинсульфата после его экспозиции в магнитном поле, и была продемонстрирована корреляция изменений электрических и механических свойств [2].

В данном случае, для эксперимента был выбран монокристалл гидросульфат цезия $CsHSO_4$ (CHS). Этот кристалл испытывает сегнетоэластический фазовый переход первого рода из тетрагональной фазы в моноклинную ($4/mmm \leftrightarrow 2/m$) при температуре $T_c \approx 414\,\mathrm{K}$, и в точке фазового перехода наблюдаются все характерные для этого случая аномалии [3–5]. Примечательно, что наблюдавшийся в монокристалле CHS аномальный рост диэлектрических потерь при фазовом переходе изначально не вызывал удивления [3]. Но позднее было установлено, что эта аномалия означает рост объемной проводимости вследствие разупорядочения водородных связей, причем скачок проводимости в точке фазового перехода составляет 3–4 порядка и проводимость в высокотемпературной (суперпротонной) фазе достигает значения $10^{-2}\,\mathrm{Ом}^{-1}\cdot\mathrm{см}^{-1}$ [6]. С цитирования этой статьи теперь начинаются все многочисленные работы по суперпротонной тематике во всем мире, и сам термин "суперпротонная" проводимость стал обиходным (см., например, [7–10]). Кристалл CHS интересен и в отношении механических свойств – при фазовом переходе из высокотемпературной параэластической фазы PP в низкотемпературную сегнетоэластическую FP в монокристалле CHS возникает значительная спонтанная деформация ($\sim 10^{-2}$), образуются сегнетоэластические домены. В этой фазе наблюдается обратимая "суперпластичность": при сдвиговом напряжении всего $\sim 10\,\mathrm{кг/см}^2$ можно значительно деформировать образцы монокристалла и изменить их форму [4, 11].

В настоящей работе нами исследовалось изменение во времени проводимости, соответствующее дви-

[1)]e-mail: yakushkin@crys.ras.ru

жению фазового фронта при изотермическом фазовом переходе в монокристалле CHS во внешнем магнитном поле. При этом мы исходили из наблюдаемых магнитоиндуцированных эффектов в диамагнитных кристаллах и из соответствующих механических аналогий [12]. В связи с особенностями электрических свойств кристалла CHS, из-за своеобразия его протонной подсистемы, можно было ожидать влияния магнитного поля на миграцию протонов по водородным связям, на частоту перескока протонов по связям, например, посредством влияния на спиновое состояние возникающих парамагнитных дефектов. Тем более, что аналогичные спин-зависимые эффекты довольно ярко проявляются в магнитном влиянии на темновую проводимость полупроводников [13]. К сожалению, в нашем случае прямого магнитного влияния на суперпротонную проводимость исследуемого монокристалла в однородном состоянии выше точки перехода наблюдать не удается, во всяком случае, с чувствительностью имеющихся вполне современных измерительных средств. Вместе с тем, при измерениях электрических свойств кристалла в смешанном состоянии, при переохлаждении его высокотемпературной фазы, ясно и воспроизводимо наблюдается магнитоиндуцированное изменение кинетических параметров изотермического фазового перехода. Ниже приводятся результаты этих измерений.

Исследуемые монокристаллы CHS выращивались из водного раствора и были номинально чистыми кристаллами. Образцы монокристаллов представляли собой прямоугольные пластины, вырезанные перпендикулярно моноклинной оси b с характерными размерами $L \sim 5{-}8$ мм и толщиной $H \leq$ ≤ 1 мм. На образцы наносились серебряные электроды. Образец монокристалла в ячейке-термостате помещался в зазор электромагнита с индукцией B 1.3 Тл. Это и максимальное значение индукции для используемого электромагнита, и типичное значение, при котором уже наблюдаются магнитоиндуцированные эффекты в диамагнитных веществах. Ячейка-термостат обеспечивала точность измерения и поддержания температуры не хуже 10^{-3} К. Измерялся комплексный импеданс образцов в диапазоне частот $10^2{-}5 \cdot 10^6$ Гц, из которого рассчитывалась статическая объемная проводимость σ. Измерения проведены при различной ориентации вектора индукции $\mathbf{B}$ и кристаллографической оси b и, соответственно, вектора плотности измерительного тока $\mathbf{j}$ в кристалле. Абсолютное значение $\mathbf{j}$, задаваемое и током проводимости, и током смещения, составляло даже в высокотемпературной фазе и на высоких частотах значение менее 10^{-3} А/см^2, что исключало сколько-нибудь значимое амперовское взаимодействие с внешним постоянным магнитным полем.

На рисунке 1 показано изменение статической объемной проводимости кристалла с изменением

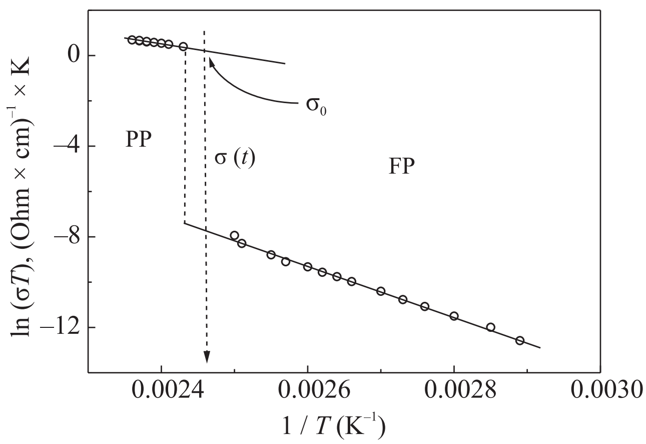

Рис. 1. Температурная зависимость и скачок статической объемной проводимости при фазовом переходе в монокристалле CHS. Показаны выбранная температура изотермического фазового перехода и значение σ_0, экстраполированное к этой температуре и использованное для обработки временных зависимостей проводимости

температуры. Вблизи скачка проводимости исключена область специфических предпереходных явлений, связанных с адсорбцией атмосферной воды на поверхности кристалла, также ранее исследованных [14]. Экспериментальные точки получены при стабилизации температуры в каждом измерении и при стандартной обработке частотных зависимостей импеданса. Это типичная температурная зависимость, соответствующая соотношению $\sigma \sim (1/T) \times$ $\times \exp(-U/kT)$, где U – энергия активации проводимости, k – постоянная Больцмана. Значения U составляют 0.9 и 0.3 эВ (± 0.02 эВ) для фаз FP и PP, соответственно. В данном случае, рис. 1 служит нескольким целям. Это и свидетельство качества образца (и качества измерений), и указание опорных значений в последующих измерениях. Пунктирная стрелка на рис. 1 показывает направление временного изменения значений $\sigma(t)$ и температуру изотермических измерений. Еще раз отметим, что включение магнитного поля в области суперпротонной высокотемпературной фазы никак не влияет на верхнюю часть экспериментальной кривой.

Изотермический фазовый переход происходит как зарождение и рост новой фазы при неизменной температуре, причем оба эти процесса не разделены во времени и идут параллельно. Если T_c – это равновесная температура, выше температуры T_0

потери устойчивости, характерной для фазового перехода первого рода, то при некоторой температуре T, $T_0 < T < T_c$, кристалл находится в метастабильном состоянии, при котором возникают и разрастаются зародыши новой фазы. Именно при такой температуре переохлаждения осуществлялось изотермическое фазовое превращение, и измерялись временные зависимости проводимости $\sigma(t)$. При этом падение проводимости со временем отвечает увеличению объема низкотемпературной сегнетоэластической фазы. Измерения проведены и без воздействия магнитного поля, и в условиях магнитного поля в реальном времени.

Кристалл нагревался до 420 К ($T > T_c$), затем приблизительно за 1 мин охлаждался до 406 К (именно эта температура отмечена на рис. 1), и измерялась временная зависимость проводимости. Изотермические измерения проведены на фиксированной частоте (10 кГц), выбранной из частотных зависимостей импеданса так, чтобы исключить влияние электродов и измеряемая проводимость максимально соответствовала статической объемной проводимости образца.

На рисунке 2а показано относительное изменение проводимости $\Delta\sigma/\sigma_0$ при изотермическом фазовом превращении в монокристалле CHS при его переохлаждении до 406 К, при этом $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma(t)$, σ_0 – значение проводимости ($3.17 \cdot 10^{-3}$ Ом$^{-1} \cdot$ см$^{-1}$), экстраполированное из высокотемпературной фазы к температуре измерения (см. рис. 1), $\sigma(t)$ – текущее измеряемое значение проводимости. Максимальное время эксперимента составляло 250 мин. При этом проводимость изменялась приблизительно на порядок. В одном случае поле (1.3 Тл) было приложено постоянно, и продолжительность эксперимента составляла 40 мин, вследствие необходимости предотвратить нагрев образца непрерывно работающим электромагнитом. Во втором случае то же самое поле подавалось непосредственно во время измерения, фактически только на 15 с, и поскольку нагревом можно было пренебречь, время всего эксперимента также составляло 250 мин.

Видно, что при достаточно большой длительности эксперимента эволюция фазового превращения одинакова и для измерений без поля, и для измерений во внешнем магнитном поле. Причем, скорость превращения становится очень малой приблизительно через 1/2 ч измерений, и соответствующие кривые становятся неразличимы. Магнитное поле заметно модифицирует только начальную стадию фазового превращения, причем эффект зависит от времени приложения поля. При постоянно подаваемом маг-

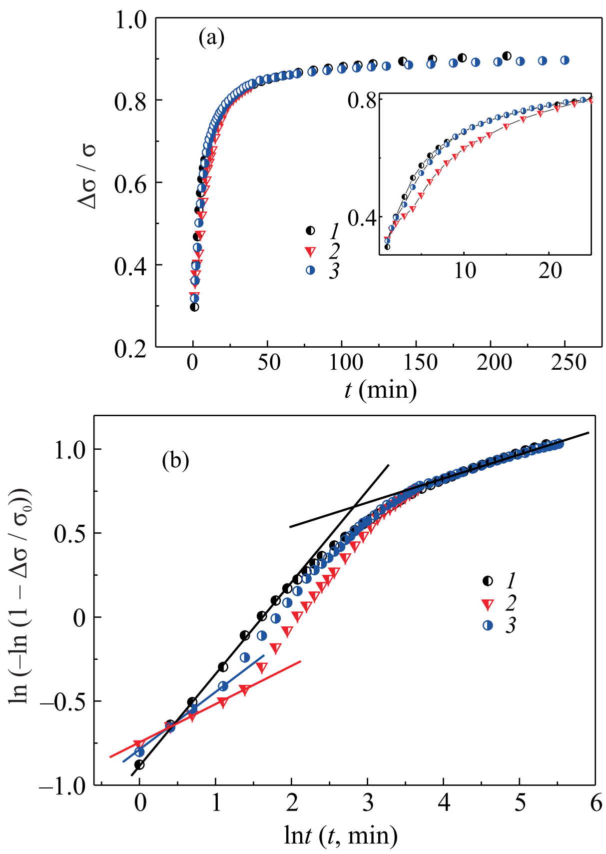

Рис. 2. (Цветной онлайн) (a) – Изменение относительной проводимости со временем при изотермическом фазовом переходе в монокристалле CHS без поля и во внешнем магнитном поле, причем на вставке показана начальная стадия превращения в увеличенном масштабе; (b) – те же зависимости, обработанные в соответствии с уравнением Колмогорова–Аврами. *1* – исходная зависимость без поля; *2* – с постоянно приложенным внешним магнитным полем с индукцией 1.3 Тл; *3* – с кратковременно (∼ 15 с) приложенным внешним магнитным полем с индукцией 1.3 Тл

нитном поле наблюдается существенное замедление фазового превращения – скорость $d(\Delta\sigma)/dt$ изменения проводимости в первые 5 мин в магнитном поле оказывается в 2–2.5 раза ниже. На вставке к рис. 2а можно видеть, что магнитное поле, подаваемое в режиме реального времени измерения (∼ 15 с), также приводит к замедлению превращения, хотя эффект выражен слабее.

Представлялось разумным эти же временные зависимости представить с использованием известного кинетического уравнения Колмогорова–Аврами [15, 16]. Это уравнение дает достаточно общее описание кинетики фазовых переходов первого рода независимо от особенностей зарождения и этапов роста новой фазы. Оно используется, например, при описании мартенситных фазовых переходов, для которых, так же, как и для сегнетоэластиков, характерны большие спонтанные деформации [17, 18]. Уравнение Колмогорова–Аврами устанавливает связь доли превращенного объема $\Delta V/V$ со временем t фазового превращения. В данном случае, для использованных пластинчатых образцов, $H/L \ll 1$, можно считать, что рост новой фазы происходит по всей толщине образца, и электрические свойства оказываются аддитивными. Тогда, для относительного изменения проводимости имеем – $\Delta\sigma/\sigma_0 \approx \Delta V/V$, и уравнение Колмогорова–Аврами можно записать в виде:

$$\Delta\sigma/\sigma_0 = 1 - \exp(-Kt^n), \tag{1}$$

где K и n – некоторые кинетические параметры, причем K отображает скорость зарождения и роста новой фазы, в частности, ее температурную зависимость, а n отображает детали механизма зародышеобразования. Уравнение (1) можно переписать в виде $\ln(-\ln(1 - \Delta\sigma/\sigma_0)) = \ln K + n \ln t$ и экспериментальные значения представить в координатах $\ln(-\ln(1 - \Delta\sigma/\sigma_0)) - \ln t$, что и показано на рис. 2b. И это типичные зависимости, отображающие временную эволюцию двухфазной системы. Аппроксимация экспериментальных точек прямыми линиями на рис. 2b свидетельствует и о применимости уравнения (1) в данном случае, и отображает различные значения параметра n (наклон прямых). Изломы прямых на рис. 2b соответствуют изменению кинетических параметров, т.е. в магнитном поле происходит смена режимов изотермического фазового превращения. Причем магнитное поле заметно воздействует на двухфазную систему только первые 5 мин. Фактически это означает замедление зародышеобразования (или замедленный рост) новой фазы на начальной стадии фазового превращения. На исходной зависимости без поля параметр n изменяется от 0.5 в начале превращения до 0.15 на второй стадии медленного роста новой фазы. В данном случае – это качественная характеристика. В простых модельных ситуациях он связан с размерностью системы [17]. Значения параметра $n < 1$ принято связывать с образованием доменов, зарождением на дислокациях, и т.п. Для режима с замедлением в магнитном поле имеем $n \approx 0.2$, но это значение может несколько различаться в зависимости от тепловой предыстории образца. В данном случае, основной обнаруженный эффект на качественном уровне – это излом на кинетических кривых, свидетельствующий о появлении в магнитном поле нового режима начальной эволюции системы. И он не зависит от тепловой предыстории и воспроизводится в различных условиях эксперимента. При достаточно большой длительности система эволюционирует во всех трех случаях одинаково.

Обнаруженный эффект не зависит от взаимной ориентации векторов **B** и **j**, а также не зависит от смены знака магнитного поля.

По аналогии с положительным эффектом магнитопластичности, на движение границ новой фазы, по-видимому, влияют модифицированные магнитным полем дефекты-стопоры. Действие поля здесь также не силовое, поле воздействует на спиновое состояние дефектов-стопоров, что приводит к снятию запрета на определенный электронный переход и к соответствующему изменению структуры стопоров, задающих потенциальный рельеф и, таким образом, скорость движения границ. В уравнении (1) это отображается коэффициентом K. Движение фазовых границ при изотермическом превращении представляет собой термически активируемый процесс, и если считать, что $K \sim \exp(-E/kT)$, то в магнитном поле энергетический барьер E, преодолеваемый фазовой границей, повышается, увеличивается время задержки границ на дефектах, что и приводит к замедлению движения границ. При этом общая ситуация, по-видимому, такова: барьеры на начальной стадии зародышеобразования повышаются в магнитном поле, процесс идет медленнее. А на последующих стадиях число тормозящих факторов увеличивается, причем значительная часть из них не чувствительна к магнитному полю (например, фазовые границы начинают мешать друг другу). Таким образом, повышение исходных барьеров для фазовых границ в магнитном поле перестает сказываться на их подвижности.

Как и в ранее проведенных экспериментах, условием наблюдения магнитоиндуцированных эффектов является термодинамически неравновесное состояние системы, на которую действует магнитное поле. Именно неравновесное состояние системы обеспечивает высокую чувствительность дефектов к внешнему магнитному полю.

Таким образом, из проведенного исследования ясно, что кинетика структурного фазового перехода первого рода изменяется во внешнем магнитном поле, во всяком случае, на начальной стадии зарождения и роста новой фазы. А именно – процесс замедляется. И, по-видимому, это замедление связано с изменением состояния дефектов-стопоров межфазных границ.

Насколько обнаруженный эффект является общим? В данном случае исследовался сегнетоэластический фазовый переход. Но, по-видимому, во всех случаях, когда имеются фазовые границы, связанные с определенными структурными магниточувствительными дефектами-стопорами, будет и изменение их подвижности во внешнем магнитном поле.

Следует еще раз отметить, что измеряемое временное изменение проводимости связано именно с эволюцией неоднородного состояния переохлажденной высокотемпературной фазы кристалла. На собственно же суперпротонную проводимость кристалла CHS магнитное поле заметно не влияет. Априори можно было ожидать влияния магнитного поля на электронное и спиновое состояние анионной подрешетки, участвующей в формировании коллективной миграции протонов. Однако, выполненные эксперименты показали, что такое влияние не наблюдается. Во всяком случае, в поле с индукцией порядка 1 Тл при различной взаимной ориентации электрического и магнитного полей, изменения проводимости наблюдать не удается. Фактически, это означает, что приведенная на рис. 1 и характерная для суперпротоников температурная зависимость проводимости никак не изменяется в таком магнитном поле.

Авторы благодарны В. И. Альшицу за предложение экспериментальной задачи и обсуждение результатов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

1. Е. Д. Якушкин, Письма в ЖЭТФ **106**, 523 (2017).
2. Е. А. Петржик, В. И. Альшиц, Е. С. Иванова, Известия РАН, серия Физическая **78**(10), 1305 (2014).
3. M. Komukae, T. Osaka, Y. Makita, T. Ozaki, B. K. Itoh, and E. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **50**, 3187 (1981).
4. T. Ozaki, B. K. Itoh, and E. Nakamura, J. Phys. Soc. Jpn. **51**, 213 (1982).
5. K. Kamazawa, M. Harada, T. Araki, Y. Matsuo, M. Tyagi, and J. Sugiyama, J. Phys. Soc. Jpn. **83**, 074604 (2014).
6. А. И. Баранов, Л. А. Шувалов, Н. М. Щагина, Письма в ЖЭТФ **36**, 381 (1982).
7. S. M. Haile, A. D. Boysen, C. R. I. Chisholm, and R. B. Merle, Nature **410**, 910 (2001).
8. M. G. Compton, K. C. Maynes, J. Pavelites, and D. B. Baker, Solid State Commun. **136**, 138 (2005).
9. B. C. Wood and N. Marzari, Phys. Rev. B **76**, 134301 (2007).
10. C. R. I. Chisholm, Y. H. Jang, S. M. Haile, and W. A. Goddard, Phys. Rev. B **72**, 134103 (2005).
11. Л. Ф. Кирпичникова, А. А. Урусовская, В. И. Мозговой, Письма в ЖЭТФ **62**, 616 (1995).
12. В. И. Альшиц, Е. В. Даринская, М. В. Колдаева, Р. К. Котовский, Е. А. Петржик, П. Трончик, УФН **187**, 327 (2017).
13. И. С. Волчков, В. М. Каневский, М. Д. Павлюк, Письма в ЖЭТФ **107**, 276 (2018).
14. А. И. Баранов, В. В. Синицын, Е. Г. Понятовский, Л. А. Шувалов, Письма в ЖЭТФ **44**, 186 (1986).
15. А. Н. Колмогоров, Известия АН СССР **1**, 355 (1937).
16. M. Avrami, J. Chem. Phys. **8**, 212 (1940).
17. J. W. Christian, *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*, Oxford, Pergamon Press (2002).
18. A. L. Roitburd, *Martensitic Transformation as a Typical Phase Transformation in Solids, in Solid State Physics*, ed. by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turubull, Academic Press, N.Y. (1978), p. 317.