

УДК 537.226

## СТРУКТУРА, ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРАХЛОРЦИНКАТА РУБИДИЯ В ПОРИСТЫХ СТЕКЛАХ

© 2019 г. Л. Н. Коротков<sup>1</sup>, Л. С. Стеклёнева<sup>1, \*</sup>, И. Н. Флеров<sup>2</sup>, Е. А. Михалева<sup>2</sup>,  
Е. Рысякевич-Пасек<sup>3</sup>, М. С. Молокеев<sup>2, 4</sup>, В. С. Бондарев<sup>2, 4</sup>, М. В. Горев<sup>2, 4</sup>, О. И. Сысоев<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки “Институт физики имени Л.В. Киренского  
Сибирского отделения Российской академии наук”, Красноярск, Россия

<sup>3</sup>Вроцлавский технологический университет, Вроцлав, Польша

<sup>4</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Сибирский федеральный университет”, Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Красноярск, Россия

<sup>5</sup>Федеральное государственное казенное военное образовательное учреждение высшего образования  
“Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил “Военно-воздушная академия  
имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”, Воронеж, Россия

\*E-mail: [lubov\\_stekleneva@mail.ru](mailto:lubov_stekleneva@mail.ru)

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

Представлены результаты исследования рентгеновской дифракции, теплоемкости, диэлектрической проницаемости и коэффициента объемного теплового расширения композитных материалов, полученных внедрением соли  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в пористые матрицы из боросиликатного стекла со средним диаметром пор 46 и 320 нм для интервала температур 120–350 К. Анализ полученных данных позволил определить температуры переходов в несоизмерную и сегнетоэлектрическую фазы, а также температуру замораживания подвижности доменных границ в частицах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Обнаружено значительное повышение в них температуры Кюри.

DOI: 10.1134/S0367676519090138

В настоящее время в физике твердого тела и физическом материаловедении наблюдается интерес к изучению явлений, связанных с размерным эффектом в различных материалах, в частности, в системах ультрадисперсных частиц различной топологии и размерности.

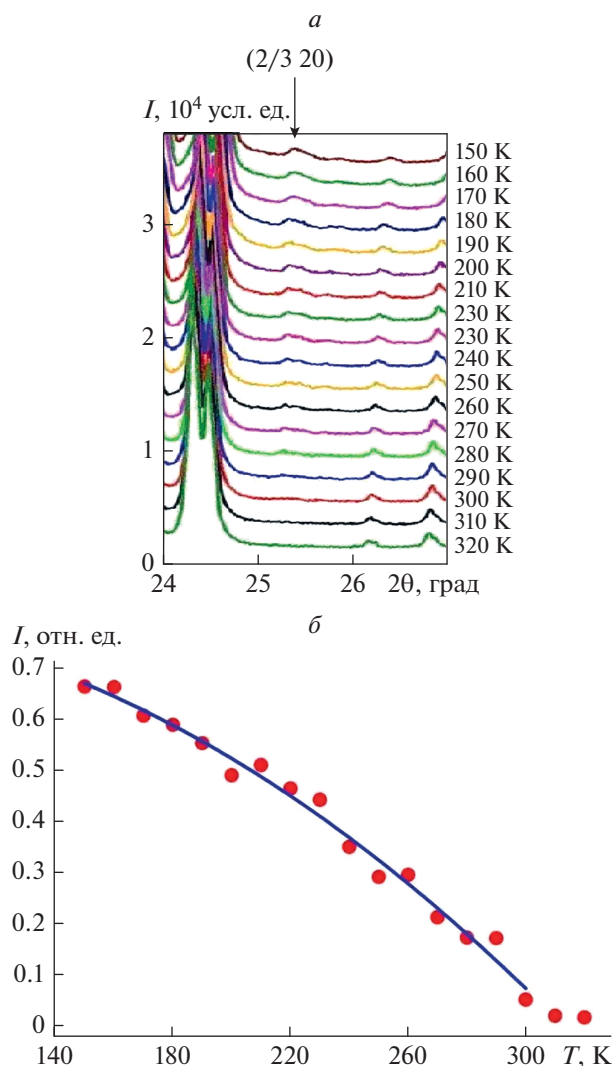
Влияние “ограниченной геометрии” на электрофизические свойства [1–5], структуру [6, 7] и фазовые переходы [1–7] в частицах ряда модельных сегнетоэлектриков (TGS,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{HSO}_4$  и др.) изучено уже достаточно хорошо. Вместе с тем физические свойства ультрадисперсных сегнетоэлектриков с несоизмерными фазами до сих пор практически не были исследованы, за исключением нитрата натрия [6, 7]. Однако выявление существования несоизмерной фазы во внедренных частицах  $\text{NaNbO}_3$  до сих пор не удалось, что, вероятно, связано со слишком узкой температурной областью ее существования (около 1 К).

Существуют подобные материалы с несоизмерной фазой, занимающей более широкую температурную область. Примером является сегнето-

электрик – сегнетоэластик тетрахлорцинка рубидия ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ). В объемном кристалле переход из параэлектрической в несоизмерную фазу реализуется при температуре  $T_i = 303$  К, а из несоизмерной в сегнетоэлектрическую – при температуре  $T_c = 195$  К [8]. Таким образом, область существования несоизмерной фазы в данном материале составляет около 108 К, что делает его более подходящим объектом для изучения влияния “ограниченной геометрии” на фазовые переходы при температурах  $T_i$  и  $T_c$ .

Цель настоящей работы – комплексное изучение влияния “ограниченной геометрии” на физические свойства и кооперативные процессы в тетрахлорцинка рубидия.

Эксперименты выполнены на поликристаллическом образце тетрахлорцинка рубидия и композитах, полученных путем внедрения соли  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в стеклянные матрицы в виде пластин с внешними размерами  $10 \times 10 \times 0.5$  мм и средним диаметром сквозных пор ~46 и 320 нм. (Далее для



**Рис. 1.** Фрагмент рентгеновской дифрактограммы для композита RS-46 при различных температурах. Стрелкой помечен сверхструктурный пик  $(2/3\ 2\ 0)$  (а); температурная зависимость интенсивности сверхструктурного пика  $(2/3\ 2\ 0)$  (б).

обозначения этих композитов примем аббревиатуры: RS-46 и RS-320 соответственно.)

Процесс внедрения материала в предварительно отожженные матрицы осуществлялся из насыщенного водного раствора тетрахлорцинка рублидия при температуре около  $100^\circ\text{C}$  в течение 3.5 ч. Затем образцы вынимались из раствора и тщательно высушивались при температуре  $330^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Плотность незаполненных матриц обоих типов составила приблизительно  $1.2\ \text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ , относительный объем пор — около 55%, объемная доля  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в порах  $\approx 10\%$ , а его доля по отношению к объему всего образца  $\approx 6\%$ .

Рентгенодифракционный анализ, проведенный с использованием рентгеновского дифракто-

метра D2 PHASER (длина волны характеристического излучения  $\lambda_{\text{Cu}} = 1.5418\ \text{\AA}$ ), показал, что внедренный материал кристаллизовался в порах матрицы в виде кристаллитов со структурой, соответствующей объемному  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Оценки размеров внедренных частиц в порах, сделанные с использованием программы TOPAS 4.2 [9], дали  $d \approx 70$  и  $51\ \text{нм}$  для RS-46 и RS-320 соответственно.

Дифракционные спектры для образца RS-46 были подробно изучены в интервале температур  $143\text{--}320\text{K}$ , с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение), снабженного камерой Anton Paar и линейным детектором VANTEC. Измерения проводили в диапазоне углов  $2\theta = 10^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $2\theta = 0.016^\circ$ , при этом время счета составляло 1 с на шаг.

Для проведения диэлектрических исследований на поверхности образцов были нанесены серебряные электроды. Образцы помещали в криостат, где температура изменялась от 100 до 350 K и контролировалась с помощью платинового термометра сопротивления с погрешностью, не превышающей  $\pm 0.2\ \text{K}$ . Измерения диэлектрической проницаемости осуществлялось с помощью измерителя иммитанса E7-12 на частоте 10 кГц в процессах охлаждения и нагрева образца со скоростью около  $1\text{--}2\ \text{K/мин}$ . Перед каждым измерением для удаления адсорбированной из воздуха влаги осуществляли отжиг образцов при температуре  $\approx 400\ \text{K}$ .

Измерения теплоемкости  $C_p(T)$  в широком интервале температур было выполнено на автоматизированном адиабатическом калориметре, описанном в работе [10]. Измерения проводили в вакууме  $10^{-6}$  мм рт. ст. в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Погрешность определения теплоемкости не превышала  $\pm 1.0\%$ .

Тепловое расширение исследовалось на dilatометре DIL-402C в интервале температур  $100\text{--}370\ \text{K}$  в динамическом режиме со скоростью изменения температуры  $3\ \text{K/мин}$  в атмосфере гелия.

Измерения линейного коэффициента теплового расширения стеклянных матриц показали отсутствие аномального поведения, при этом его величина  $\alpha \leq 5 \cdot 10^{-6}\ \text{K}^{-1}$ .

Анализ спектров рентгеновского рассеяния для композита RS-46, полученных для интервала температур  $140\text{--}320\ \text{K}$  показал (рис. 1а), что ниже  $310\ \text{K}$  появляется сверхструктурный пик  $(2/3\ 2\ 0)$ , соответствующий температуре  $T_i$  объемного  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . Интенсивность пика увеличивается по мере охлаждения образца (рис. 1б). Других сверхструктурных линий в ходе эксперимента не наблюдалось, в отличие от данных работы [8], где изучались монокристаллические образцы тетрахлорцинка рублидия. Это обстоятельство может

быть связано с весьма небольшим количеством сегнетоэлектрического компонента в композите.

Определена структура кристаллитов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в условиях “ограниченной геометрии” при температурах 320, 205 и 143 К (табл. 1). Сравнение параметров элементарной ячейки при комнатной температуре с данными для монокристаллического образца [8] показало их хорошее совпадение. Объем ячейки  $V$  кристаллитов, приходящийся на формульное число  $Z$ , незначительно уменьшается при охлаждении (табл. 1) и при всех температурах практически почти совпадает с данными [8].

Полученные при различных температурах значения отношения  $V/Z$  позволяют сделать оценку коэффициента объемного расширения ( $\beta$ ) частиц  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , входящих в состав композита RS-46. Воспользовавшись данными, представленными в таблице, найдем коэффициент объемного расширения  $\beta \approx 153 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Это очень близко к величине  $\beta$  (рис. 2), определенной для монокристалла тетрахлорцинка рубидия [11].

В случае композитов RS-46 и RS-320 температурные зависимости  $\beta$  лежат существенно ниже зависимости  $\beta(T)$  для массивного  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (рис. 2). Это обусловлено тем, что они преимущественно состоят из щелочно-боросиликатного стекла, характеризующегося очень небольшим коэффициентом  $\beta \leq 15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  в интервале температур 100–310 К [12].

Принимая это во внимание, можно заключить, что внедренные в пористые матрицы частицы испытывают деформации растяжения при охлаждении.

Какие-либо особенности на зависимостях  $\beta(T)$  для композитов RS-46 и RS-320 в окрестностях как  $T_i$ , так и  $T_C$  не наблюдаются. Они едва заметны и для монокристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [11], что проиллюстрировано на рис. 2.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образцов исследу-

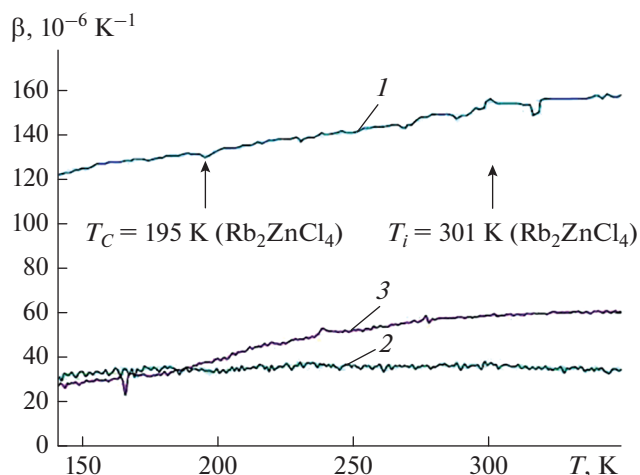


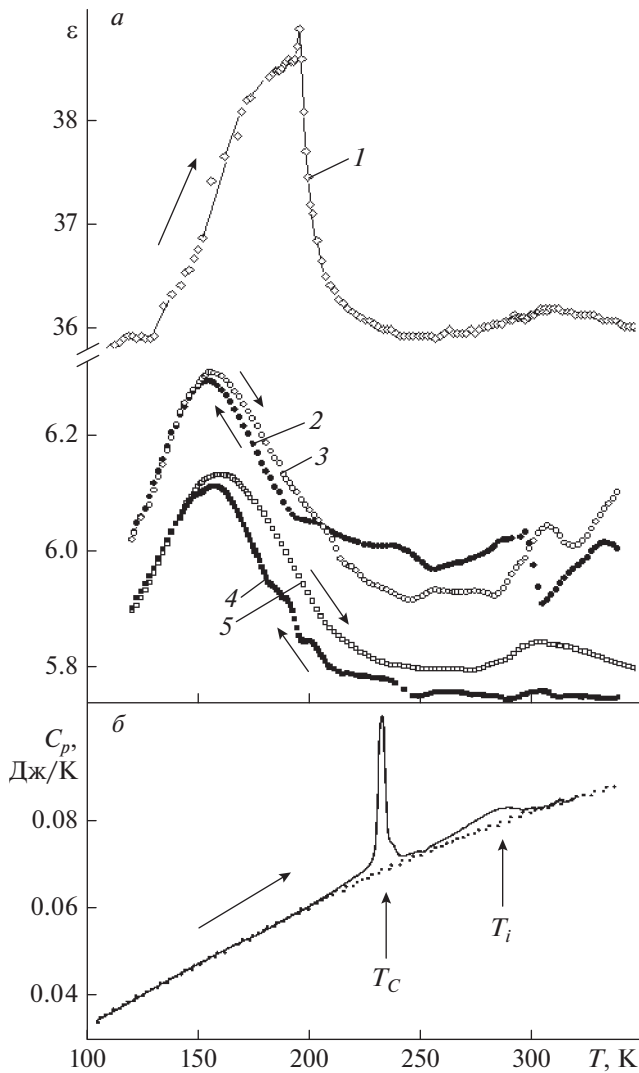
Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения для монокристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (1) [11] и композитов RS-320 (2) и RS-46 (3).

емых материалов, представлены на рис. 3а. Зависимость  $\epsilon(T)$ , полученная для массивного  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , имеет, по меньшей мере, два максимума. Первый (в окрестностях температуры  $T_i \approx 307 \text{ K}$ ) соответствует переходу из параэлектрической фазы в несоразмерную; второй представляет собой отчетливый, несимметричный пик при температуре  $T_C \approx 192 \text{ K}$ , соответствующий переходу между сегнетоэлектрической и несоразмерной фазами. В некотором интервале температур, лежащем ниже  $T_C$ , диэлектрическая проницаемость остается сравнительно высокой, образуя так называемую область “плато”, обусловленную высокой подвижностью доменных границ [13].

В монокристаллических образцах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  “температура замораживания” аномально высокой подвижности доменов происходит при температуре  $T^* \approx 154 \text{ K}$ , которой соответствует слабая аномалия теплоемкости [13, 14] и максимум тангенса угла диэлектрических потерь [13, 15].

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в матрице пористого стекла со средним диаметром пор 46 нм

Температура $T$ , К	320	205	143	
Пространственная группа	$Pnma$	$Pnma: -1ss$	$Pn2_1a$	
Параметры ячейки	$a$ , Å	9.2759 (3)	27.681 (2)	27.603 (3)
	$b$ , Å	7.2926 (2)	7.2557 (5)	7.2328 (8)
	$c$ , Å	12.7523 (4)	12.6613 (7)	12.616 (1)
Объем ячейки $V$ , Å <sup>3</sup>	862.64 (5)	2543.0 (3)	2518.7 (5)	
Формульное число $Z$	4	12	12	
$V/Z$ , Å <sup>3</sup>	215.66	211.92	209.92	



**Рис. 3.** *a* – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллического образца  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (1) и композитов RS-320 (2, 3) и RS-46 (4, 5), полученные в ходе нагрева (1, 3, 5) и охлаждения (2, 4); *б* – температурная зависимость теплоемкости композита RS-46.

Кривые  $\epsilon(T)$  для композитов RS-46 и RS-320 (рис. 3*a*) имеют почти одинаковый вид. Очевидно это связано с тем, что несмотря на заметное различие среднего диаметра пор матриц, доля внедренного вещества, а также средние размеры частиц  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в порах различаются незначительно. На зависимостях  $\epsilon(T)$  наблюдаются три аномалии около 160, 245 и 307 К. Максимум  $\epsilon$  около 307 К близок к температуре, ниже которой появляется сверхструктурный рефлекс (2/3 2 0). Это обстоятельство позволяет связать его с переходом между несоизмерной и параэлектрической фазами.

Для идентификации других особенностей диэлектрического отклика наряду с рентгеноди-

фракционным экспериментом были проведены измерения теплоемкости образца композита RS-46 (рис. 3*б*). На кривой  $C_p(T)$ , полученной в ходе нагрева, отчетливо видны два максимума. Размытый максимум, локализованный около 285 К, по-видимому, связан с переходом из несоизмерной в параэлектрическую фазу. (Причины, вследствие которых его позиция не совпадает с позицией максимума  $\epsilon$  вблизи  $T_i \approx 307$  К, требуют дополнительных исследований, выходящих за рамки данной работы.)

Четкий пик  $C_p$  около 232 К имеет такой же вид, что и аномалия теплоемкости для монокристаллического тетрагидрохлорид рублия в окрестностях  $T_c$  [14]. Это говорит о том, что данный пик теплоемкости обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом. В его окрестностях при температуре  $\approx 245$  К на зависимостях  $\epsilon(T)$ , полученных в ходе охлаждения композитов RS-46 и RS-320, регистрируется ступенькообразная аномалия. На зависимостях  $\epsilon(T)$ , полученных при нагреве, отчетливых аномалий диэлектрического отклика, индицирующих сегнетоэлектрический фазовый переход не выявлено.

Обсудим размытый максимум диэлектрической проницаемости при  $T^* = 160$  К. В отличие от аномалий  $\epsilon$  вблизи  $T_i$  и  $T_c$ , максимум при  $T^*$  не сопровождается какой-либо особенностью на кривой  $C_p(T)$ . Это показывает, что он не связан со структурным фазовым переходом, а, по-видимому, обусловлен перестройкой в доменной структуре. Такой максимум  $\epsilon$  около 160 К ранее обнаружен для монокристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  с высоким содержанием дефектов [14].

При циклическом изменении температуры выше некоторой  $T_0 \approx 151$  К появляется температурный гистерезис диэлектрической проницаемости (рис. 3*a*). Ниже  $T_0$  гистерезисные явления не наблюдаются. В случае монокристаллического тетрагидрохлорид рублия имеет место похожий гистерезис  $\epsilon$ , который снизу ограничен  $T_0$ , а сверху –  $T_i$ . Считается, что данный гистерезис преимущественно обусловлен закреплением солитонов и доменных границ дефектами кристаллической решетки [13–15].

В отличие от монокристаллического  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , в случае композитов RS-46 и RS-320 гистерезис  $\epsilon$  простирается существенно выше  $T_i$ . Это позволяет предполагать, что наряду с вышеупомянутыми механизмами в композитах дополнительный вклад в необратимость зависимости  $\epsilon(T)$  связан с релаксацией упругих напряжений, возникающих во внедренных частицах вследствие различия температурных коэффициентов  $\alpha$  компонентов композита.

Подводя итог работе, основываясь на результатах проведенных исследований, можно констатировать, что температура перехода в несоизмер-

ную фазу  $T_i$  в частицах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , внедренных в пористые матрицы с размером пор 46 и 320 нм, мало изменяется по сравнению с массивным монокристаллическим образцом.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  возникает подвижная доменная структура, которая “замораживается” при  $T_0 \approx 151$  К, как и в объемном материале.

Наряду с этим температура сегнетоэлектрического фазового перехода в условиях ограниченной геометрии повышается на величину  $\Delta T_C \approx 50$  К. Учитывая, что во внедренных частицах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  при охлаждении появляются упругие напряжения растяжения ( $\sigma$ ), можно предположить, что именно они ответственны за повышение  $T_C$ . Оцени максимальное упругое напряжение в частице:  $\sigma \approx \beta c \Delta T \approx 3.5 \cdot 10^7$  Па (здесь  $\beta$  – коэффициента объемного расширения для монокристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ,  $c$  – среднее значение упругого модуля, полученное с использованием данных работы [16], и  $\Delta T \approx 100$  К – разница между температурой внедрения вещества и  $T_C$ ). Принимая во внимание, что  $dT_C/dP = -50$  К/ГПа для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  [17], получим  $\Delta T_C \approx 1.5$  К, что существенно меньше наблюдаемого смещения температуры Кюри.

Можно предположить, что сегнетоэлектрический фазовый переход в отдельной наночастице  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  реализуется в условиях, когда длина волны пространственных смещений атомов  $\lambda$ , возрастающая по мере удаления от  $T_i$  в сторону низких температур, становится сопоставимой с размером частицы  $d$ . Для оценки длины  $\lambda$  воспользуемся экспериментальной температурной зависимостью параметра несоизмерности  $\delta$  [8]. Для  $T = 250$  К параметр  $\delta \approx 0.026$ . Принимая период трансляции  $C \approx 1$  нм, находим  $\lambda = C/\delta \approx 38.5$  нм. Видим, что действительно размеры частиц ( $d \approx 70$  и  $51$  нм для RS-46 и RS-320 соответственно) сопоставимы с  $\lambda$  вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода во внедренных в пористые матрицы частицах  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

Данное предположение, однако, нуждается в экспериментальной проверке.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogazinskaya O.V., Milovidova S.D., Sidorkin A.S. *и др.* // *Ferroelectrics*. 2010. V. 397. P. 191.
2. Tarnavich V., Korotkov L., Karaeva O. *et al.* // *Opt. Appl. Opt.* 2010. V. 40. P. 305.
3. Cizman A., Rysiakiewicz-Pasek E., Kutrowska J. *et al.* // *Sol. St. Phenom.* 2013. V. 200. P. 144.
4. Mikhaleva E.A., Flerov I.N., Kartashev A.V. *et al.* // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. P. 12132.
5. Mikhaleva E.A., Flerov I.N., Kartashev A.V. *et al.* // *Ferroelectrics*. 2017. V. 513. P. 44.
6. Fokin A.V., Kumzerov Yu.A., Okuneva N.M. *et al.* // *Phys. Rev. Lett.* 2002. V. 89. Art. № 175503.
7. Бескровный А.И., Василевский С.Г., Вахрушев С.Б. *и др.* // *ФТТ*. 2010. Т. 52. № 5. С. 1021; *Beskrovny A.I., Vasilovskii S.G., Vakhrushev S.B. et al.* // *Phys. Sol. St.* 2010. V. 52. № 5. P. 1092.
8. Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш. // *ФТТ*. 1999. Т. 41. № 6. С. 1084; *Bagautdinov B.Sh., Shekhtman V.Sh.* // *Phys. Sol. St.* 1999. V. 41. № 6. P. 987.
9. Bruker AXS TOPAS V4. Karlsruhe: Bruker AXS, 2008.
10. Kartashev A.V., Flerov I.N., Volkov N.V. *et al.* // *Phys. Sol. St.* 2008. V. 50. № 11. P. 2115.
11. Yamaguchi T., Shimizu F. // *Ferroelectrics*. 2000. V. 237. P. 201.
12. Михалева Е.А., Флёров И.Н., Карташев А.В. *и др.* // *ФТТ*. 2018. Т. 60. № 7. С. 1328; *Mikhaleva E.A., Flerov I.N., Kartashev A.V. et al.* // *Phys. Sol. St.* 2018. V. 60. № 7. P. 1338.
13. Гриднев С.А., Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н. // *Кристаллография*. 1997. Т. 42. № 4. С. 730.
14. Труков Б.А., Белов А.А., Горшков С.Н. *и др.* // *Изв. АН СССР. Сер. физ.* 1991. Т. 55. № 3. С. 470.
15. Gridnev S.A., Shuvalov L.A., Gorbatenko V.V. *et al.* // *Ferroelectrics*. 1993. V. 140. P. 145.
16. Hirotsu S.H., Toyota K., Hamano K. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1979. V. 46. P. 1389.
17. Gesi K. // *Ferroelectrics*. 1985. V. 64. P. 97.