

ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НАНОСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ Rb_2ZnCl_4

© 2023 г. Л. Н. Коротков^{1,*}, Л. С. Стеклёнева², М. А. Панкова³,
А. И. Бочаров¹, Е. Рысиакевич-Пасек⁴

¹Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

²ВУНЦ ВВС “Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина”, Воронеж, Россия

³Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, Воронеж, Россия

⁴Вроцлавский университет науки и техники, Вроцлав, Польша

*E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023 г.

После доработки 14.02.2023 г.

Принята к публикации 14.02.2023 г.

В интервале температур 100–350 К на частотах 5–500 кГц изучены диэлектрические свойства композиционного материала, полученного внедрением соли сегнетоэлектрика Rb_2ZnCl_4 в пористую стеклянную матрицу со средним размером сквозных пор ~46 нм. Обнаружено увеличение глубины дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца, обусловленное повышением концентрации релаксаторов и ростом значения их дипольного момента. Анализ особенностей диэлектрического отклика показал, что в сегнетоэлектрической фазе частиц Rb_2ZnCl_4 формируется доменная структура, подвижность которой вблизи температуры замораживания T_f подчиняется эмпирическому соотношению Фогеля–Фулчера.

DOI: 10.31857/S0023476123600593, EDN: EKDRQQ

ВВЕДЕНИЕ

В сферу научных интересов Льва Александровича Шувалова входили многие из наиболее интересных проблем физики ферроиков. Значительное внимание он уделял и исследованиям сегнетоэлектрических (СЭ) кристаллов с несоизмерными фазами (НФ), о чем свидетельствуют многочисленные публикации, например [1–5], посвященные необычным физическим явлениям в этих кристаллах.

Сегнетоэлектрики с НФ интересны тем, что в них ниже температуры перехода в несоизмерную фазу (T_i) развиваются локальные смещения отдельных атомов решетки, формирующие пространственную волну с длиной λ , которая несоизмерима с периодом решетки a , т.е. отношение λ/a иррационально. Длина волны λ возрастает по мере охлаждения кристалла, достигая вблизи температуры СЭ фазового перехода T_C величины, сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов, как, например, в модельном кристалле тетрагидроцинката рубидия (Rb_2ZnCl_4).

К настоящему времени физические свойства этого кристалла в значительной степени изучены [1–10].

В частности, известно, что переход из нормальной параэлектрической ($Pnma$) в несоизмерную фазу происходит при температуре $T_i \approx 303$ К, а из НФ в соразмерную СЭ ($Pn2_1a$) – при температуре $T_C \approx 192$ К [6]. Около температуры $T_f \approx 165$ К в кристалле тетрагидроцинката рубидия наблюдается замораживание подвижности доменных границ [5, 9, 10].

Физические свойства нанокристаллического Rb_2ZnCl_4 слабо изучены. Вместе с тем исследования [11, 12] кристаллической структуры, диэлектрического отклика и удельной теплоемкости наночастиц Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористую стеклянную матрицу со средним размером около 46 нм, в широком интервале температур выявили существенное повышение в них температуры СЭ фазового перехода ($T_C \approx 235$ К). Наряду с этим значения температур T_i и T_f изменились несущественно.

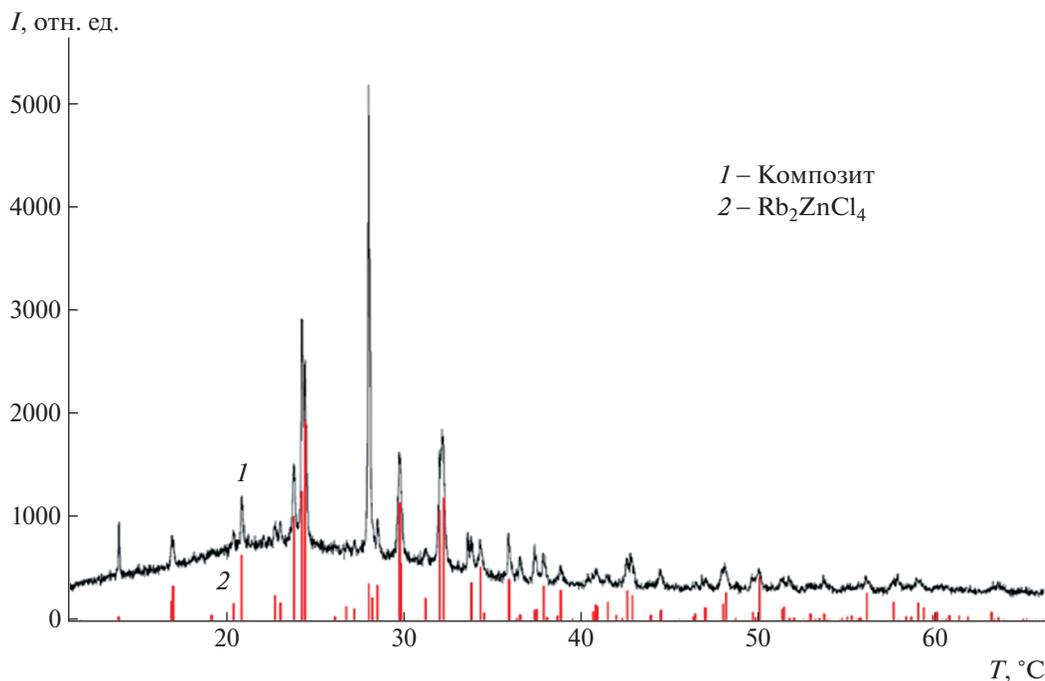


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в исследуемом композите.

Целью данной работы стало исследование дисперсии диэлектрической проницаемости в нанокристаллитах тетрахлорцинка рубидия, внедренных в пористую стеклянную матрицу со средним размером сквозных разветвленных пор ~ 46 нм в широком интервале температур.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБРАЗЦЫ

Образцы для эксперимента получали путем внедрения исследуемого материала в пористую стеклянную матрицу из насыщенного водного раствора. Для этого образцы пористого стекла после предварительного отжига в течение 50 ч при температуре 330°C (для SiO_2) погружали в бюкс с насыщенным водным раствором тетрахлорцинка рубидия. Бюкс помещали в герметичную камеру, где проводился процесс вакуумной дегазации. Внедрение Rb_2ZnCl_4 осуществляли при температуре около 90°C в течение 5 ч.

Полученный композит $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4\text{-SiO}_2$ подвергали термическому отжигу при температуре 320°C в течение 8 ч для удаления остатков влаги.

Содержание тетрахлорцинка рубидия в композите определяли посредством взвешивания образца до и после процедуры внедрения наполнителя. Согласно сделанным оценкам объемная доля Rb_2ZnCl_4 в композите составила $\sim 19\%$.

Рентгенодифракционные исследования были проведены на дифрактометре “Bruker D2 Phaser” с использованием рентгеновской трубки с мед-

ным анодом (CuK_α -излучение, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). Результаты исследований представлены на рис. 1. На кривой интенсивности рентгеновского рассеяния видны как резкие брегговские пики, характерные для кристаллической структуры тетрахлорцинка рубидия, так и размытое гало, обусловленное стеклянной матрицей.

Оценка размеров кристаллитов (области когерентного рассеяния), проведенная с использованием формулы Дебая–Шеррера при помощи программы DIFFRAC.EVA 3.0, дала значение ~ 51 нм.

Перед проведением диэлектрических измерений образцы, представляющие собой плоскопараллельные пластины размером $10 \times 10 \times 0.5$ мм, подвергали механической обработке для снятия приповерхностного слоя и затем наносили серебряные электроды. Образцы помещали в криостат, где температура изменялась от 100 до 350 К и контролировалась с погрешностью, не превышающей ± 0.2 К. Измерения диэлектрической проницаемости (ϵ') и диэлектрических потерь (ϵ'') проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частотах $f = 5\text{--}500$ кГц в ходе охлаждения образца со скоростью ~ 2 К/мин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные на различных частотах в ходе охлаждения образца, показаны на

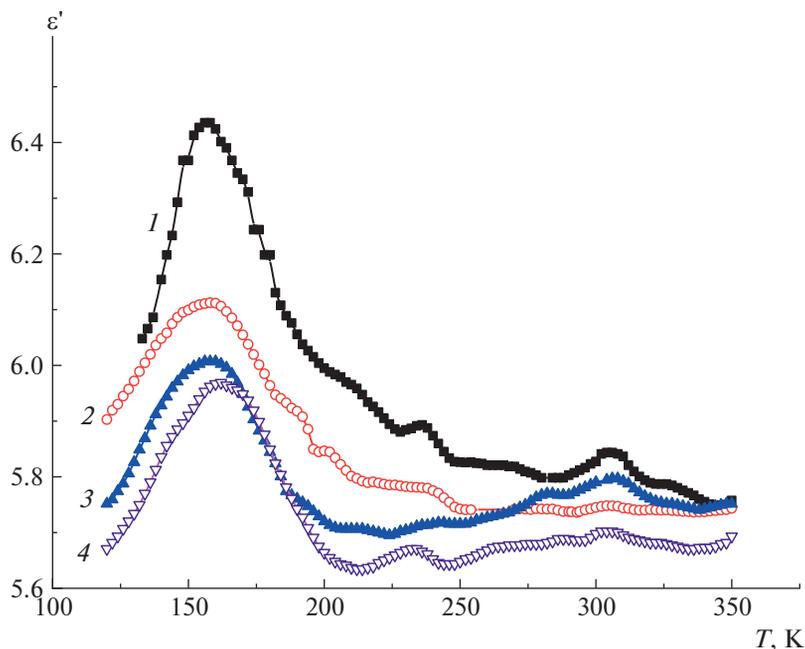


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в ходе охлаждения на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц.

рис. 2. На них можно выделить три аномалии вблизи температур 162, 237 и 307 К.

Максимум ϵ' около 307 К соответствует температуре перехода T_i из нормальной параэлектрической в несоизмерную фазу. Небольшой размытый пик ϵ' в окрестностях 237 К совпадает с температурой СЭ фазового перехода T_C [7]. Наиболее мощная аномалия диэлектрической проницаемости, наблюдаемая при $T_f \approx 162$ К, связана с перестройкой и замораживанием подвижности доменной структуры [5, 9–12].

С понижением частоты измерительного поля диэлектрическая проницаемость материала возрастает во всем интервале доступных в эксперименте температур. При этом максимумы ϵ' , обусловленные переходами из параэлектрической фазы в несоизмерную и СЭ фазовым переходом, становятся более отчетливыми.

Оценим зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$ от температуры (здесь ϵ_s и ϵ_∞ — диэлектрическая проницаемость на частотах $f \rightarrow 0$ и $f \rightarrow \infty$ соответственно.) Примем приближенно $\Delta\epsilon \approx \epsilon'(5 \text{ кГц}) - \epsilon'(500 \text{ кГц})$, где частоты $f = 5$ и $f = 500$ кГц — наиболее низкая и наиболее высокая частоты, используемые в эксперименте.

Видим, что зависимость $\Delta\epsilon(T)$ является немонотонной. Она проходит через максимумы при температурах T_i , T_C и T_f (рис. 3). Вместе с тем глубина $\Delta\epsilon$ заметно возрастает с понижением температуры вплоть до T_f . Это свидетельствует о том,

что наблюдаемая частотная зависимость диэлектрического отклика не обусловлена поляризацией Максвелла–Вагнера, присущей композитам и обычно усиливающейся с температурой из-за повышения электропроводности. Дисперсию ϵ' уместно связать с процессами тепловой поляризации, проявляющимися при измерениях в диапазоне сравнительно низких частот.

Судя по виду зависимости $\Delta\epsilon(T, f)$, наблюдаемый релаксационный процесс характеризуется широким спектром распределения релаксационных времен. Естественно ожидать, что в диэлектрический отклик дают вклады различные типы релаксаторов.

Рост $\Delta\epsilon$ в несоизмерной фазе, по-видимому, связан с динамикой зарядов, локализованных на поверхности нанокристаллитов Rb_2ZnCl_4 , возникших вследствие разрушения несоизмерно модулированной волны ионных смещений. В СЭ-фазе нанокристаллита, как и в случае объемного образца [2], релаксация диэлектрической проницаемости предположительно связана с солитонным и доменным механизмами поляризации.

Ниже T_f происходит сильный спад $\Delta\epsilon$, что уместно связать с уменьшением вкладов доменного и солитонного механизмов в диэлектрический отклик. Кроме того, при низких температурах значительно возрастает время релаксации τ , что делает невозможным даже приближенно использовать $\epsilon'(5 \text{ кГц})$ в качестве статической диэлектрической проницаемости.

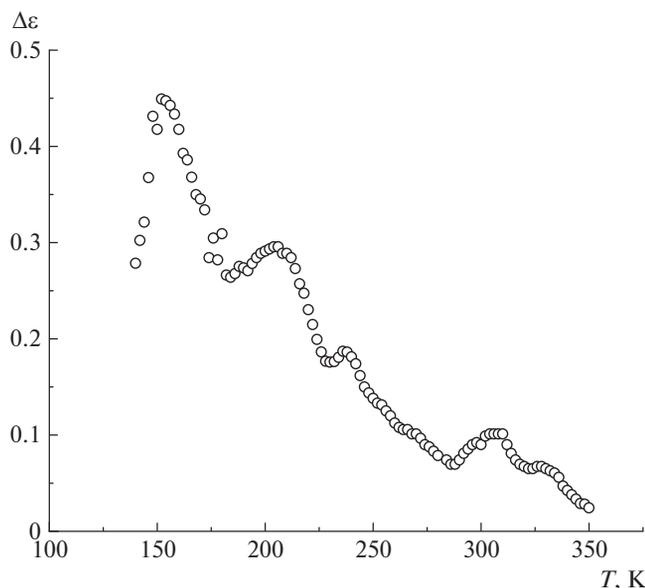


Рис. 3. Температурная зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости.

Вклад в статическую диэлектрическую проницаемость от i -го типа диполей в случае тепловой поляризации определяется соотношением [13]:

$$\epsilon_{si} = p_i^2 n_i / 3kT, \quad (1)$$

где p_i — дипольный момент i -го типа диполей, n_i — концентрация диполей с моментом p_i , k — постоянная Больцмана. Полная статическая проницаемость определяется суммой вкладов отдельных групп электрических диполей:

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + (3kT)^{-1} \sum p_i^2 n_i = \epsilon_\infty + T^{-1} S, \quad (2)$$

где $S = 3k \sum p_i^2 n_i$. Если момент электрических диполей и их концентрация не меняются с температурой, то $S = \text{const}$.

Воспользовавшись полученной экспериментально зависимостью $\Delta\epsilon(T)$ и соотношением (2), построим температурную зависимость S (рис. 4). Можно увидеть, что параметр S в интервале 160–350 К значительно возрастает с понижением температуры. Это показывает, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца обусловлено не столько увеличением поляризуемости вследствие ослабления тепловых флуктуаций, сколько ростом концентрации релаксаторов и значения их дипольного момента.

Полученная зависимость $S(T)$ является приближенной, поскольку очевидно, что $\epsilon(f=5 \text{ кГц})$ меньше ϵ_s , особенно при низких температурах, где существенно возрастает время релаксации τ . Вместе с тем на основании сделанных оценок и общих соображений, можно заключить, что эф-

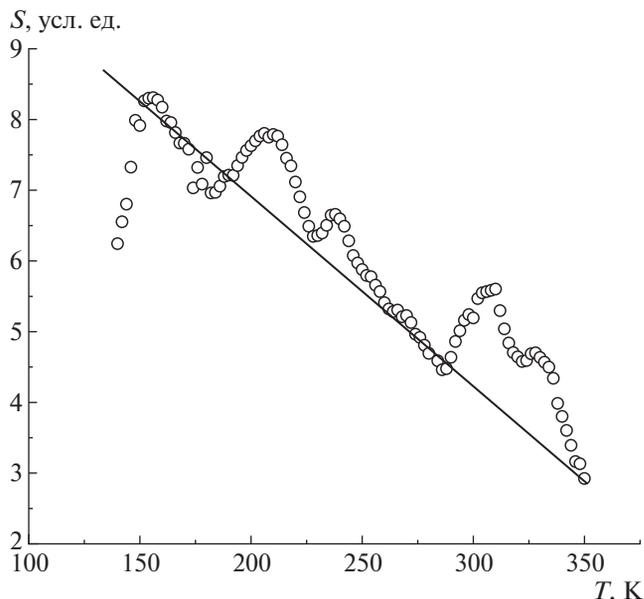


Рис. 4. Температурная зависимость параметра S .

фективный дипольный момент релаксаторов и их концентрация, характеризующие диэлектрический отклик композита, значительно возрастают с понижением температуры, по крайней мере вплоть до температуры замораживания подвижности доменной структуры T_f .

Явление замораживания подвижности доменной структуры наблюдается во многих СЭ-кристаллах. Наиболее подробно оно исследовано на примере кристаллов семейства дигидрофосфата калия [14, 15] и связывается с фазовым переходом в доменных границах [14]. Снижение подвижности границ доменов приводит к появлению максимума на температурной зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' , положение которого на оси температур зависит от частоты измерительного поля.

Рассмотрим зависимости $\epsilon''(T)$, полученные на различных частотах вблизи температуры замораживания подвижности доменов (рис. 5). Видим, что все зависимости $\epsilon''(T)$ проходят через максимум, который смещается в направлении более высоких температур с повышением частоты f .

Учитывая, что максимум ϵ'' наблюдается при выполнении условия $2\pi f = 1/\tau$, где τ — характерное время релаксации, можно найти температурную зависимость τ .

Анализ экспериментальных результатов показал, что зависимость $\tau(T)$ удовлетворительно описывается эмпирическим законом Фогеля—Фулчера [16]:

$$\tau = \tau_0 \exp[U/k(T - T_0)], \quad (3)$$

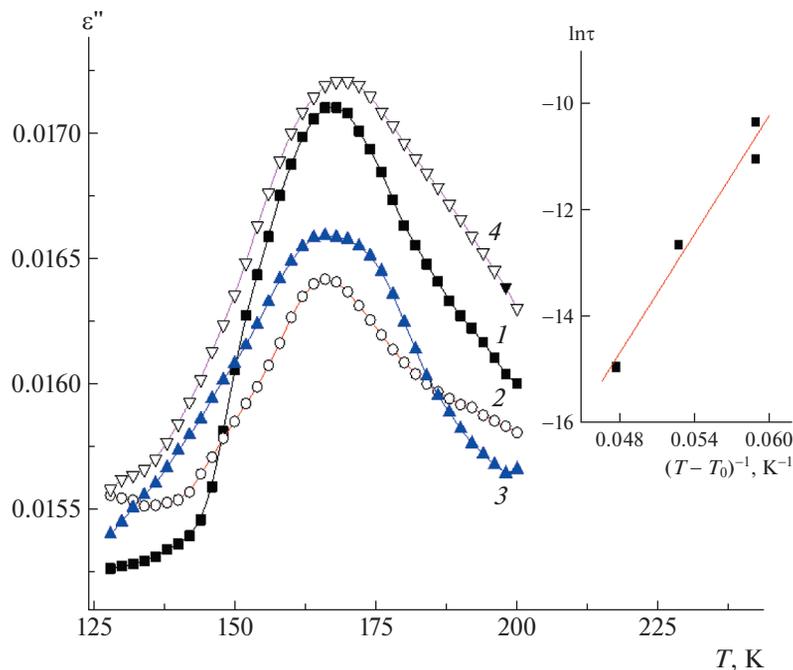


Рис. 5. Температурные зависимости мнимой компоненты комплексной диэлектрической проницаемости на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц, полученные в режиме охлаждения. На вставке — зависимость $\ln\tau$ от $1/(T - T_0)$.

где τ_0 — время, обратное частоте попыток преодоления потенциального барьера, U — энергия активации релаксационного процесса, T_0 — температура Фогеля—Фулчера, имеющая смысл температуры статического замораживания подвижности доменных границ.

Можно убедиться, что зависимость $\ln\tau$ от $(T - T_0)^{-1}$ представляет собой прямую линию (вставка на рис. 5).

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных была получена при следующих значениях параметров в соотношении Фогеля—Фулчера (3): $\tau_0 \approx 0.3 \times 10^{-13}$ с, $U \approx 0.03$ эВ и $T_0 \approx 149$ К.

Найденное значение температуры T_0 практически совпадает с температурой Фогеля—Фулчера в монокристаллическом Rb_2ZnCl_4 , где согласно [17] $T_0 \approx 148.3$ К. Это свидетельствует о том, что обнаруженная в окрестностях температуры T_f диэлектрическая релаксация является следствием того же механизма, что и в монокристалле тетрагидрохлоридата рубидия — процессом замораживания подвижности доменной структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показали, что наблюдаемое в эксперименте увеличение глубины дисперсии $\Delta\epsilon$ при охлаждении образца преимущественно обусловлено увеличением концентрации релаксаторов и ростом значения их дипольного

момента. Это дает основание предполагать, что в композите с понижением температуры, начиная с T_i , происходят непрерывное зарождение полярных структур и увеличение их дипольного момента подобно тому, как это имеет место в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом.

По-видимому, релаксаторами, обуславливающими дисперсию диэлектрического отклика, являются полярные микрообласти, подобные тем, что образуются в сегнетоэлектриках с размытым фазовым переходом, сегнетоэлектрические домены, а также области несоразмерной фазы, дипольный момент которых не скомпенсирован в пределах нанокристаллита.

Анализ особенностей диэлектрического отклика показал, что в сегнетофазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 формируется доменная структура, подвижность которой замораживается при $T_f \approx 162$ К.

Обнаружено, что характерное время диэлектрической релаксации в области замораживания подвижности доменной структуры подчиняется закону Фогеля—Фулчера с температурой $T_0 \approx 149$ К, приблизительно такой же, как и в объемном монокристалле Rb_2ZnCl_4 .

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект № FZGM-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // ФТТ. 1984. Т. 26. Вып. 1. С. 272.
2. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Горбатенко В.В. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1990. Т. 54. № 4. С. 726.
3. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1987. Т. 15. № 12. С. 2229.
4. Шувалов Л.А., Гриднев С.А., Прасолов Б.Н., Санников В.Г. // ФТТ. 1988. Т. 30. Вып. 2. С. 620.
5. Gridnev S.A., Shuvalov L.A., Gorbatenko V.V., Prasolov B.N. // *Ferroelectrics*. 1993. V. 140. P. 145. <https://doi.org/10.1080/00150199308008277>
6. Cummins H.Z. // *Phys. Rep. (Rev. Phys. Lett.)*. 1990. 185. № 5–6. P. 211. [https://doi.org/10.1016/0370-1573\(90\)90058-a](https://doi.org/10.1016/0370-1573(90)90058-a)
7. Janovec V., Godfroy G., Godfroy L.R. // *Ferroelectrics*. 1984. V. 53. P. 333. <https://doi.org/10.1080/00150198408245081>
8. Hirotsu S.H., Toyota K., Hamano K. // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1979. V. 46. P. 1389. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.46.1389>
9. Струков Б.А., Белов А.А., Горшков С.Н., Кожевников М.Ю. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1991. Т. 55. № 3. С. 470.
10. Гриднев С.А., Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н. // Кристаллография. 1997. Т. 42. № 4. С. 730.
11. Коротков Л.Н., Стеклёнова Л.С., Флеров И.Н. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 9. С. 1182. <https://doi.org/10.1134/s0367676519090138>
12. Стеклёнова Л.С., Брянская А.А., Панкова М.А. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2022. Т. 24. № 3. С. 362. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/9859>
13. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков: учеб. пособие для вузов. Киев: Вища школа. Головное изд-во, 1980. 400 с.
14. Сидоркин А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2000. 239 с.
15. Schmidt V.H., Bohannan G., Arbogast D., Tuthill G. // *J. Phys. Chem. Solids*. 2000. № 61. P. 283. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00294-2](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00294-2)
16. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 556 с.
17. Горбатенко В.В. “Динамика доменных границ и солитонов в сегнетоэлектрическом кристалле Rb_2ZnCl_4 ” Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГТУ, 1994.