

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В НАНОСЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ С НЕСОРАЗМЕРНОЙ ФАЗОЙ $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$

© 2023 г. Л. Н. Коротков<sup>1,\*</sup>, Л. С. Стеклёнева<sup>2</sup>, М. А. Панкова<sup>3</sup>,  
А. И. Бочаров<sup>1</sup>, Е. Рысиакевич-Пасек<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

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

<sup>3</sup>Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации, Воронеж, Россия

<sup>4</sup>Вроцлавский 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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  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  $\lambda$ , которая несоизмерима с периодом решетки  $a$ , т.е. отношение  $\lambda/a$  иррационально. Длина волны  $\lambda$  возрастает по мере охлаждения кристалла, достигая вблизи температуры СЭ фазового перехода  $T_C$  величины, сопоставимой с размерами сегнетоэлектрических доменов, как, например, в модельном кристалле тетрагидрохлорид рублидия ( $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ).

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 тетрагидрохлорид рублидия наблюдается замораживание подвижности доменных границ [5, 9, 10].

Физические свойства нанокристаллического  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  слабо изучены. Вместе с тем исследования [11, 12] кристаллической структуры, диэлектрического отклика и удельной теплоемкости наночастиц  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , 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.

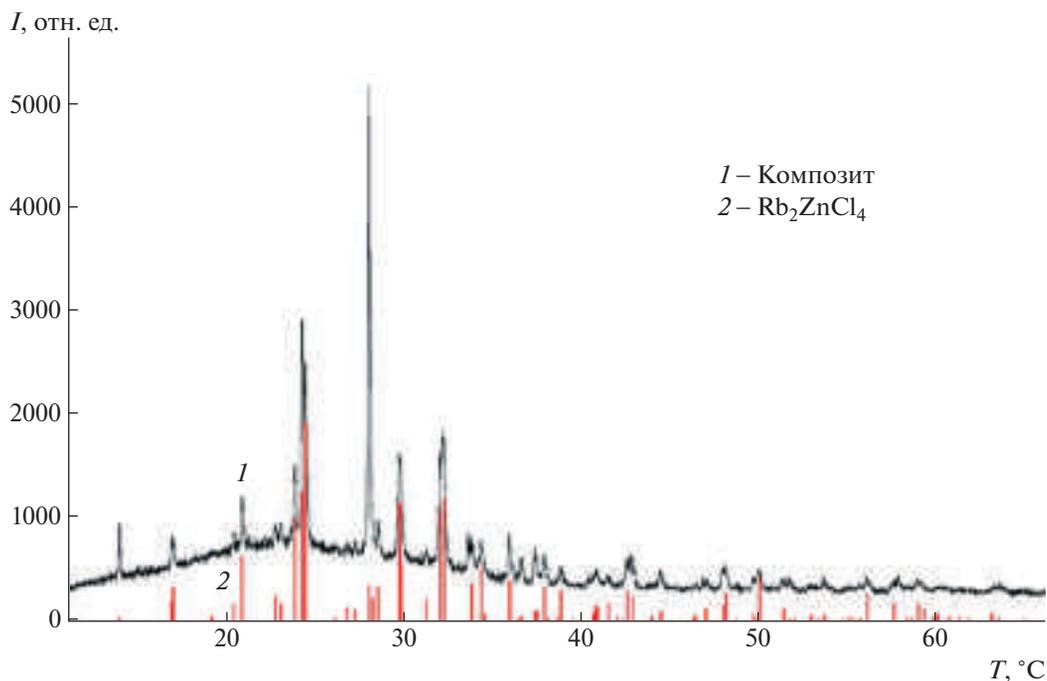


Рис. 1. Угловая зависимость интенсивности рассеянного рентгеновского излучения в исследуемом композите.

Целью данной работы стало исследование дисперсии диэлектрической проницаемости в нанокристаллитах тетрахлорцинка рубидия, внедренных в пористую стеклянную матрицу со средним размером сквозных разветвленных пор  $\sim 46$  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  $330^\circ\text{C}$  (для  $\text{SiO}_2$ ) погружали в бюкс с насыщенным водным раствором тетрахлорцинка рубидия. Бюкс помещали в герметичную камеру, где проводился процесс вакуумной дегазации. Внедрение  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  осуществляли при температуре около  $90^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

Полученный композит  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4\text{-SiO}_2$  подвергали термическому отжигу при температуре  $320^\circ\text{C}$  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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  в композите составила  $\sim 19\%$ .

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

ным анодом ( $\text{CuK}_\alpha$ -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  $\sim 51$  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  $\pm 0.2$  К. Измерения диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) проводили с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частотах  $f = 5\text{--}500$  кГц в ходе охлаждения образца со скоростью  $\sim 2$  К/мин.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

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

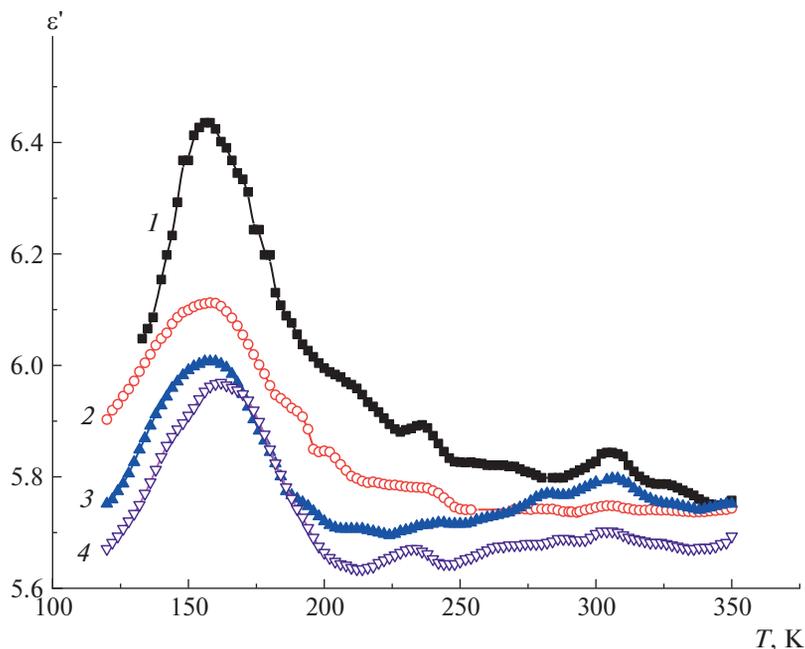


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные в ходе охлаждения на частотах 5 (1), 10 (2), 50 (3) и 500 (4) кГц.

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

Максимум  $\epsilon'$  около 307 К соответствует температуре перехода  $T_i$  из нормальной параэлектрической в несоизмерную фазу. Небольшой размытый пик  $\epsilon'$  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  $\epsilon'$ , 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  $\epsilon_s$  и  $\epsilon_\infty$  — 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  $\epsilon'$  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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , 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  $\tau$ , что делает невозможным даже приближенно использовать  $\epsilon'(5 \text{ кГц})$  в качестве статической диэлектрической проницаемости.

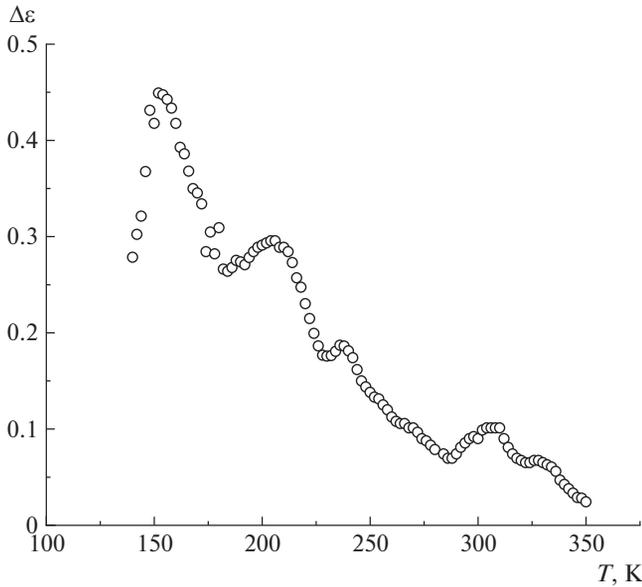


Рис. 3. Температурная зависимость глубины дисперсии диэлектрической проницаемости.

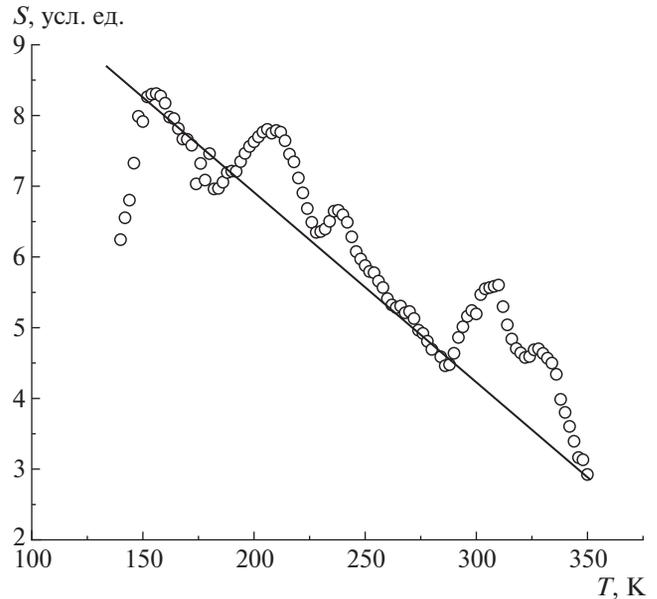


Рис. 4. Температурная зависимость параметра  $S$ .

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  $\epsilon_s$ , особенно при низких температурах, где существенно возрастает время релаксации  $\tau$ . Вместе с тем на основании сделанных оценок и общих соображений, можно заключить, что эф-

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  $T_f$ .

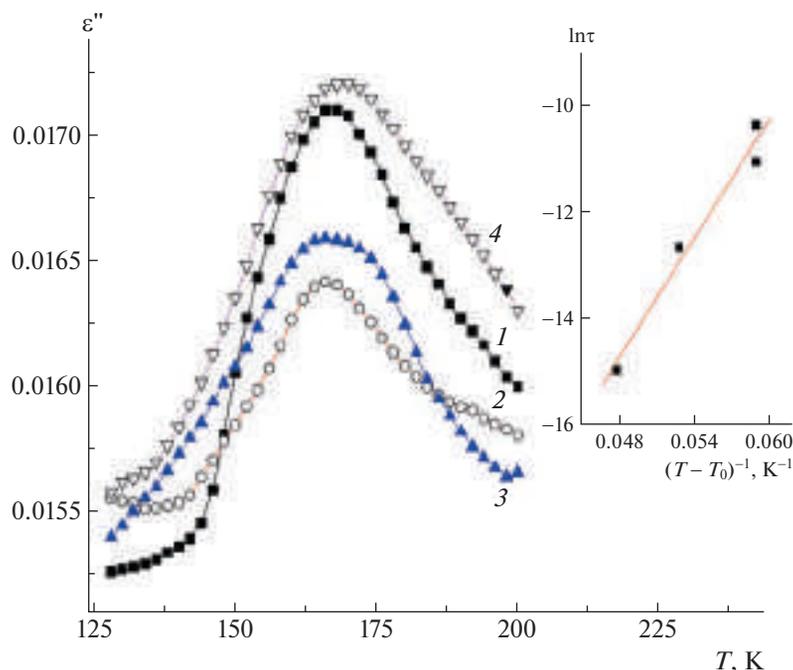
Явление замораживания подвижности доменной структуры наблюдается во многих СЭ-кристаллах. Наиболее подробно оно исследовано на примере кристаллов семейства дигидрофосфата калия [14, 15] и связывается с фазовым переходом в доменных границах [14]. Снижение подвижности границ доменов приводит к появлению максимума на температурной зависимости мнимой компоненты диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$ , 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  $\epsilon''$  наблюдается при выполнении условия  $2\pi f = 1/\tau$ , где  $\tau$  – характерное время релаксации, можно найти температурную зависимость  $\tau$ .

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  $\tau_0$  — 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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , 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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

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  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ ” Дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Воронеж: ВГТУ, 1994.