

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

©2019 Л.Н. Коротков¹, Л.С. Стекленева¹, И.Н. Флеров^{2,3}, Е.А. Михалева², E. Rysiakiewicz-Pasek⁴, М.С. Молокеев^{2,3}, В.С. Бондарев^{2,3}, М.В. Горев^{2,3}, О.И. Сысоев⁵

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный технический университет». Воронеж, 394026, Россия.

²Институт физики им. Л.В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук - обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, 660036, Россия

³Институт Инженерной Физики и Радиоэлектроники, Сибирский федеральный Университет, Красноярск, 660074, Россия

⁴Division of Experimental Physics, Faculty of Fundamental Problems of Technology, Wrocław University of Science and Technology, 50-370 Wrocław, Poland

⁵ВУНЦ ВВС «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина», ул. Старых Большевиков, 54 «А», г. Воронеж, 394064, Россия

e-mail: lubov_stekleneva@mail.ru

Представлены результаты исследования рентгеновской дифракции, теплоемкости $C_p(T)$, диэлектрической проницаемости и коэффициента объемного теплового расширения композиционных материалов, полученных внедрением соли Rb_2ZnCl_4 в 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 Rb_2ZnCl_4 . Обнаружено значительное повышение температуры Кюри $\Delta T_C \approx 50$ К.

В настоящее время в физике твердого тела и физическом материаловедении наблюдается интерес к изучению явлений, связанных с проявлением размерного эффекта 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, KN_2PO_4 , NH_4HSO_4 и др.) изучено уже достаточно хорошо. Вместе с тем, физические свойства ультрадисперсных сегнетоэлектриков с несоразмерными фазами, до сих пор практически не были исследованы, за исключением нитрита натрия. Однако выявить существование несоразмерной фазы во внедренных частицах NaNO_2 до сих пор не удалось, что, вероятно, связано со слишком узкой температурной областью ее существования (около 1 К).

Существуют подобные материалы с несоразмерной фазой, занимающей более широкую температурную область. Примером является сегнетоэлектрик - сегнетоэластик тетрахлорцинкат рубидия (Rb_2ZnCl_4). В объемном кристалле переход из параэлектрической в несоразмерную фазу реализуется при температуре $T_i = 303$ К, а из несоразмерной в сегнетоэлектрическую – при температуре $T_c = 195$ К [8]. Таким образом, область существования несоразмерной фазы в данном материале составляет около 108 К, что делает его более подходящим объектом для изучения влияния «ограниченной геометрии» на фазовые переходы при T_i и T_c .

Целью настоящей работы является комплексное изучение влияния «ограниченной геометрии» на физические свойства и кооперативные процессы в тетрахлорцинкате рубидия.

Эксперименты выполнены на поликристаллическом образце тетрахлорцинка рубидия и композитах, полученных путем внедрения соли Rb_2ZnCl_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. (В дальнейшем для обозначения этих композитов примем аббревиатуры: RS – 46 и RS-320, соответственно.)

Процесс внедрения материала в предварительно отожженные матрицы осуществлялся из насыщенного водного раствора тетрахлорцинка рубидия при температуре около 100 °С в течение 3,5 часов. Затем образцы вынимались из раствора и тщательно высушивались при температуре 330 °С в течение 10 часов. Плотность незаполненных матриц обоих типов составила приблизительно $1,2$ г/см³, относительный объем пор – около 55 %, объемная доля Rb_2ZnCl_4 в порах $\approx 10\%$, а его доля по отношению к объему всего образца $\approx 6\%$.

Рентгенодифракционный анализ, проведенный с использованием рентгеновского дифрактометра «D2 PHASER» (длина волны характеристического излучения $\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418$ Å), показал, что внедренный материал кристаллизовался в порах матрицы в виде кристаллитов со структурой, соответствующей объемному Rb_2ZnCl_4 . Оценки размеров внедренных

частиц в порах, сделанные с использованием программы TOPAS 4.2 [9] дали $d \approx 70$ и 51 нм для RS – 46 и RS-320 соответственно.

Дифракционные спектры для образца RS – 46 были подробно изучены в интервале температур $143 - 320$ К, с помощью дифрактометра Bruker D8 ADVANCE (Cu-K α -излучение), снабженного камерой Anton Paar и линейным детектором VANTEC. Измерения проводили в диапазоне углов $2\theta = 10-90^\circ$ 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 К и контролировалась с помощью платинового термометра сопротивления с погрешностью не превышающей $\pm 0,2$ К. Измерения диэлектрической проницаемости осуществлялось с помощью измерителя иммитанса E7-12 на частоте 10 кГц в процессах охлаждения и нагрева образца со скоростью около $1 \div 2$ К/мин. Перед каждым измерением для удаления адсорбированной из воздуха воды осуществляли отжиг образцов при температуре ≈ 400 К.

Измерения теплоёмкости $C_p(T)$ в широком интервале температур было выполнено на автоматизированном адиабатическом калориметре, описанном в работе [10]. Измерения проводили в вакууме 10^{-6} мм рт. ст. в режиме дискретных и непрерывных нагревов. Погрешность определения теплоемкости не превышала $\pm 1,0\%$.

Тепловое расширение исследовалось на dilatометре DIL-402C в интервале $100-370$ К в динамическом режиме со скоростью изменения температуры 3 К/мин в атмосфере гелия.

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

Анализ спектров рентгеновского рассеяния для композита RS – 46, полученных для интервала температур $140 - 320$ К показал (рис. 1а), что ниже 310 К появляется сверхструктурный пик ($2/3 \ 2 \ 0$), соответствующей температуре T_i объемного Rb_2ZnCl_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 тетрагидрохлоридата рубидия. Это обстоятельство может быть связано с весьма небольшим количеством сегнетоэлектрического компонента в композите.

Определена структура кристаллитов Rb_2ZnCl_4 в условиях «ограниченной геометрии» при температурах 320 К, 205 К 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.), и при всех температурах практически почти совпадает с данными [8].

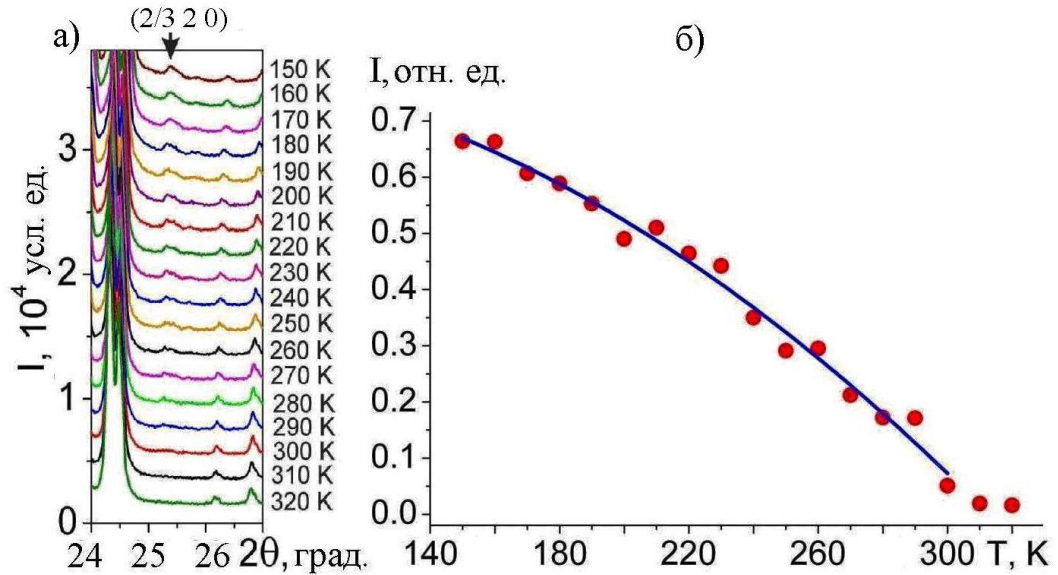


Рис1. а) - Фрагмент рентгеновской дифрактограммы для композита RS – 46 при различных температурах. Стрелкой помечен сверхструктурный пик $(2/3\ 2\ 0)$. б) - Температурная зависимость интенсивности сверхструктурного пика $(2/3\ 2\ 0)$.

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры Rb_2ZnCl_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 ³		862.64 (5)	2543.0 (3)	2518.7 (5)
Формульное число Z		4	12	12
V/Z , Å ³		215,66	211,92	209,92

Полученные при различных температурах значения отношения V/Z позволяют сделать оценку коэффициента объемного расширения (β) частиц Rb_2ZnCl_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 β (рис. 2), определенной для монокристалла тетрахлорцинка рублия [11].

В случае композитов RS-46 и RS-320 температурные зависимости β лежат существенно ниже зависимости $\beta(T)$ для массивного Rb_2ZnCl_4 (рис. 2). Это обусловлено тем, что исследуемые композиты 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 Rb_2ZnCl_4 [11], что проиллюстрировано на рис.2.

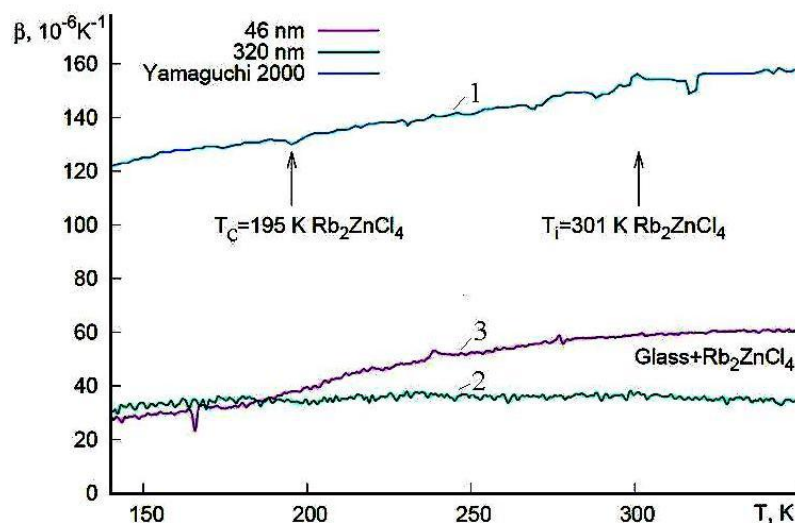


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента объемного теплового расширения для монокристалла Rb_2ZnCl_4 (1) [11] и композитов RS-320 (2) и RS-46 (3).

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости, полученные для образцов исследуемых материалов, представлены на рис. 3а. Зависимость $\epsilon(T)$, полученная для массивного Rb_2ZnCl_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 Rb_2ZnCl_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].

Температурные зависимости ϵ для композитов RS-46 и RS-320 (рис. 3а) имеют почти одинаковый вид. Очевидно, это связано с тем, что несмотря на заметное различие среднего диаметра пор стеклянных матриц, доля внедренного вещества, а также средние размеры частиц Rb_2ZnCl_4 в порах различаются незначительно.

На зависимостях $\epsilon(T)$ наблюдаются три аномалии около 160, 245 и 307 К. Максимум ϵ около 307 К соответствует температуре, ниже которой появляется сверхструктурный рефлекс (2/3 2 0). Это обстоятельство позволяет связать данный максимум диэлектрической проницаемости с переходом между несоразмерной и параэлектрической фазами.

Для идентификации других особенностей диэлектрического отклика наряду с рентгенодифракционным экспериментом были проведены измерения теплоемкости образца композита RS-46 (рис. 3б). На зависимости $C_p(T)$, полученной в ходе нагрева, отчетливо видны два максимума. Размытый максимум, локализованный около 285 К, по-видимому связан с переходом из несоразмерной в параэлектрическую фазу. (Причины, вследствие которых его позиция не совпадает с позицией максимума ϵ в окрестностях $T_i \approx 307$ К требует дополнительных исследований, выходящих за рамки данной работы.)

Четкий пик C_p вблизи 232 К имеет такой же вид, что и аномалия теплоемкости для монокристаллического тетрахлорцинка рубидия в окрестностях T_C [14]. Это говорит о том, что данный максимум теплоемкости обусловлен сегнетоэлектрическим фазовым переходом. Вблизи его на зависимостях $\epsilon(T)$, полученных в ходе охлаждения, композитов RS-46 и RS-320, регистрируется ступенькообразная аномалия. Однако ее температура лежит несколько выше позиции пика C_p и составляет ≈ 245 К.

Следует заметить, что на зависимостях $\epsilon(T)$, полученных при нагреве образцов композиционных материалов отчетливых аномалий диэлектрического отклика, индицирующих сегнетоэлектрический фазовый переход не выявлено.

Обсудим размытый максимум диэлектрической проницаемости при $T^* = 160$ К. В отличие от аномалий ϵ близки 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 обусловлен некими процессами в доменной структуре. Такой максимум ϵ около 160 К обнаружен для монокристалла Rb_2ZnCl_4 с высоким содержанием дефектов [14].

Существенным является то, что при измерениях в ходе циклического изменения температуры выше T_0 имеет место заметный температурный гистерезис ϵ (рис.3а). Похожий гистерезис характерен и для монокристаллического тетрахлорцинка рубидия, где он

обусловлен метастабильными состояниями, связанными с пиннингом солитонов и доменных границ дефектами кристаллической решетки [13 - 15]. Ниже T_0 гистерезисные явления не наблюдаются.

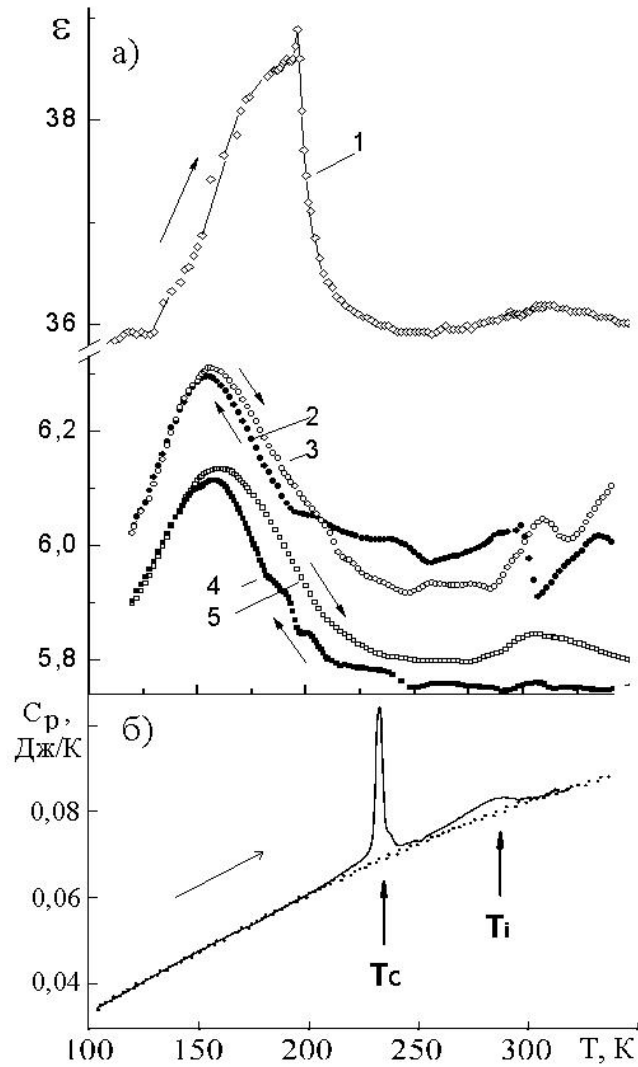


Рис. 3. (а) Температурные зависимости диэлектрической проницаемости для кристаллического образца Rb_2ZnCl_4 (1) и композитов RS-320 (2, 3) и RS-46 (4, 5), полученные в ходе нагрева (1, 3, 5) и охлаждения (2, 4). (б) Температурная зависимость теплоемкости композита RS-46.

Подводя итог работе, основываясь на результатах проведенных исследований можно констатировать, что температура перехода в несоизмерную фазу T_i в частицах Rb_2ZnCl_4 , внедренных в пористые матрицы с нанометровым размером пор мало изменяется по сравнению с массивным монокристаллическим образцом.

Анализ экспериментальных результатов показывает, что в сегнетоэлектрической фазе наночастиц Rb_2ZnCl_4 возникает подвижная доменная структура, которая «замораживается» при $T_0 \approx 155$ 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 Rb_2ZnCl_4 при охлаждении появляются упругие напряжения растяжения (σ), можно предположить, что именно они ответственны за повышение T_C . Оценим эти напряжения: $\sigma \approx \beta c \Delta T \approx 3,5 \cdot 10^7$ Па (здесь β - коэффициента объемного расширения для монокристалла Rb_2ZnCl_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 Rb_2ZnCl_4 [17], получим $\Delta T_C \approx 1,5$ К, что существенно меньше наблюдаемого смещения температуры Кюри.

Для объяснения большого сдвига T_C в частицах тетрахлорцинката рубидия, внедренных в пористые матрицы, учтем, что несоизмерная фаза характеризуется волной пространственных смещений атомов длиной λ [18]. По мере удаления от T_i в сторону низких температур λ возрастает и при некоторой температуре она становится сопоставимой с размером частицы d . Тогда можно предположить, что сегнетоэлектрический фазовый переход в отдельной частице реализуется при условии $\lambda/2 \approx d$. Для оценки длины волны λ воспользуемся экспериментальной температурной зависимостью параметра несоизмерности δ , полученной в работе [8]. Для $T = 250$ К параметр $\delta \approx 0,026$. Принимая, что период трансляции $C \approx 1$ нм, находим $\lambda = C/\delta \approx 38,5$ нм. Таким образом, действительно, вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода во внедренных в пористые матрицы частицах Rb_2ZnCl_4 выполняется соотношение $\lambda/2 \approx d$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rogazinskaya O. V., Milovidova S. D., Sidorkin A. S., Popravko N. G., Bosykh M. A., Enshina V. S. // *Ferroelectrics*, 2010. Vol. 397. P. 191.
2. Tarnavich V., Korotkov L., Karaeva O., Naberezhnov A., Rysiakiewicz-Pasek E. // *Optica applicate*, 2010. Vol. 40. P. 305.
3. Ciżman A., Rysiakiewicz -Pasek E., Kutrowska J., Poprawski R. // *Solid State Phenomena*, 2013. Vol. 200. P. 144.
4. E.A. Mikhaleva, I.N. Flerov, A. V. Kartashev, et al. // *J. Mater Sci.*, 2018. V. 53. P.12132.

5. E. A. Mikhaleva, I. N. Flerov, A. V. Kartashev, et al. // *Ferroelectrics*, 2017, V. 513. P. 44.
6. Fokin A.V., Kumzerov Yu. A., Okuneva N.M., Naberezhnov A. A., Vakhrushev S. B. // *Phys. Rev. Lett.*, 2002. Vol. 89. P. 175503.
7. Бескровный А.И., Василовский С.Г., Вахрушев С.Б., Курдюков Д.А., Зворыкина О.И., Набережнов А.А., Окунева Н.М., Товар М., Rysiakiewicz-Pasek E., Jagus P. // *ФТТ*, 2010. Т. 52. С. 1021.
8. Багаутдинов Б.Ш., Шехтман В.Ш. // *ФТТ*, 1999. Т. 41. С. 1084.
- 9 Bruker AXS TOPAS V4, General profile and structure analysis software for powder diffraction data — User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany (2008).
10. A.V. Kartashev, I.N. Flerov, N.V. Volkov, K.A. Sablina. *Phys. Solid State* **50**, 2115 (2008).
11. Yamaguchi T., Shimizu F. // *Fermelectrics*. 2000. V. 237. P. 201.
12. Е.А. Михалева, И.Н. Флёрров, А.В. Карташев и др. // *ФТТ*, 2018. т. 60. Вып. 7. С.1328.
13. Гриднев С.А., Горбатенко В.В., Прасолов Б.Н. // *Кристаллография*, 1997. Т.42. №4. С. 730.
14. Струков 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.
- 18.

**X-Ray, Dielectric and Thermophysical Studies of Rubidium Tetrachlorozincate
Within Porous Glasses.**