

# Влияние $\gamma$ -облучения на гистерезисные явления в области перехода несоизмерная–соизмерная фаза кристаллов $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$

© А.У. Шелег, К.В. Иодковская, Н.Ф. Курилович

Институт физики твердого тела и полупроводников Академии наук Белоруссии,  
220072 Минск, Белоруссия

(Поступила в Редакцию 16 марта 1998 г.)

Исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на температурный гистерезис диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  кристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области фазового перехода (ФП) несоизмерная–соизмерная (INC  $\leftrightarrow$  C) фаза. Установлено, что на кривых  $\varepsilon(T)$  и  $\text{tg } \delta(T)$  в области температуры ФП  $T_c$  наблюдаются аномалии в виде максимумов. Обнаружено наличие гистерезиса измеренных свойств, в том числе и температуры перехода  $T_c$  ( $\Delta T = T_c^h - T_c^c$ ), как для необлученных, так и облученных образцов. Показано, что при увеличении дозы облучения величина гистерезиса  $\Delta T$  растет, значения  $\varepsilon_{\text{max}}$  и  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  в точке перехода уменьшаются, а аномалии размываются.

Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  являются представителями обширной группы соединений  $\text{A}_2\text{BX}_4$ , которые при изменении температуры претерпевают ряд последовательных фазовых переходов (ФП). В процессе охлаждения при температуре  $T_i \cong 347$  К в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  происходит ФП второго рода из парафазы в несоизмерную фазу (INC), а при  $T_c \cong 200$  К — ФП первого рода из INC в сегнетоэлектрическую соизмерную (C) фазу с волновым вектором модуляции  $q_c = (1/3)c^*$  и вектором поляризации  $P_s \parallel a$  (при выборе осей  $b > c > a$ ) [1]. Кроме этих ФП в кристаллах  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  при более низких температурах наблюдаются еще три ФП при  $T_3 \cong 108$  К,  $T_4 \cong 80$  К,  $T_5 \cong 50$  К, которые в последнее время интенсивно исследуются [2]. Известно, что свойства кристаллов с несоизмерными фазами очень чувствительны к наличию примесей и различного рода дефектов в кристаллической решетке. Особенно это относится к молекулярным кристаллам и ионным, таким как  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , где межатомные силы в тетраэдрах  $\text{ZnBr}_4$  достаточно велики, в то время как сила химической связи между ионами  $\text{Rb}^+$  и тетраэдрами мала по величине и весьма чувствительна к различным изменениям в кристаллической решетке [3].

Имеется достаточно много работ, посвященных исследованию влияния примесей и дефектов кристаллической решетки, в том числе и индуцированных, на физические свойства кристаллов с модулированными структурами [4–9]. В [4,5] проведены исследования влияния ионного облучения (ионы водорода и серы) на диэлектрическую проницаемость кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области ФП INC  $\leftrightarrow$  C-фаза. Показано, что с ростом дозы облучения происходит уменьшение пиков  $\varepsilon_{\text{max}}$  в точке ФП, а температура перехода  $T_c$  практически не изменяется. В [9] исследовалось влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрические характеристики кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и показано, что температура перехода  $T_c$  после облучения слегка уменьшается. Необычным является то, что после облучения величина пика  $\varepsilon_{\text{max}}$  практически удваивается на всех трех частотах, используемых в работе. Нами в [10] показано, что в результате  $\gamma$ -облучения  $\varepsilon_{\text{max}}$  в точке перехода  $T_c$  для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$

уменьшаются, величина  $T_c$  для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  несколько понижается, а для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  растет. Следует отметить, что температурные исследования в [10] проводились в режиме нагревания.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния  $\gamma$ -облучения на гистерезисные явления в температурной зависимости диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области ФП INC  $\leftrightarrow$  C-фаза.

## 1. Методика эксперимента

Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  выращивались из водных растворов бромцинка рубидия методом испарения при температурах 298–299 К. Соединение бромцинка рубидия было синтезировано предварительно из рубидия углекислого  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$ , окиси цинка  $\text{ZnO}$  и бромистоводородной кислоты  $\text{HBr}$ , взятых в стехиометрическом соотношении. Образцы вырезались из монокристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в виде пластинок размером  $5 \times 4 \times 0.8$  мм, грани которых были перпендикулярными полярной оси  $a$ . В качестве контактов использовалась серебряная паста, нанесенная на грани пластинок, которая вжигалась при температуре  $\sim 380$  К в течение нескольких часов. Специальный держатель, в котором крепился образец, опускался в пары азота. Температура регулировалась с помощью нагревателя, который был вмонтирован в держатель образцов. Температура образца измерялась с помощью хромель-копелевой термопары, спай которой находился на поверхности образца.

Измерение диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  и тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  проводили в области температур 150–240 К методом непрерывного охлаждения–нагревания со скоростью 0.5 К/мин в слабых полях на частоте 1 МГц, используя цифровой измеритель Е7-12. Облучение образцов проводилось при комнатной температуре на  $\gamma$ -установке от источника  $\text{Co}^{60}$  с мощностью дозы в зоне облучения  $\sim 180$  Р/с. Доза облучения накапливалась путем последовательных экспозиций в одном и том же образце постепенно и составила  $10^6$ ,  $10^7$ ,  $5 \cdot 10^7$ ,  $10^8$  и  $2 \cdot 10^8$  Р.

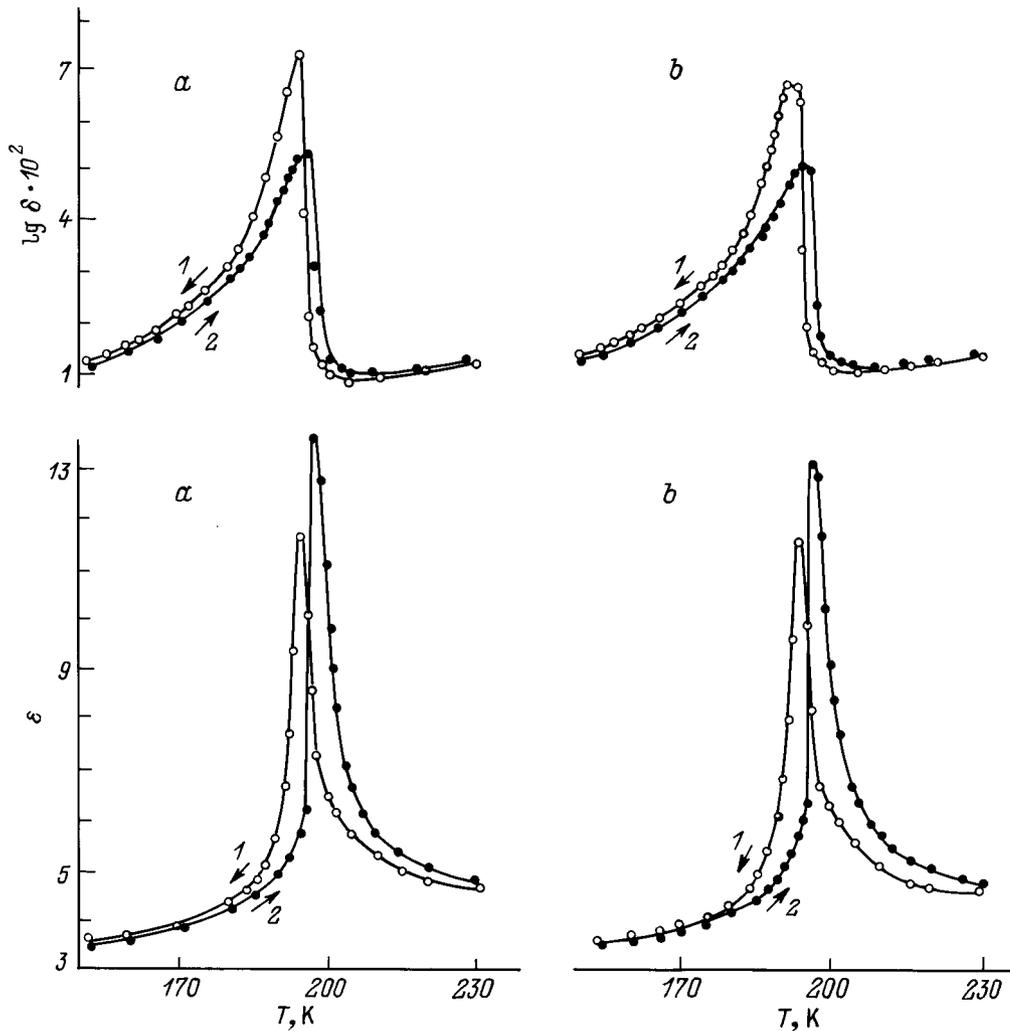
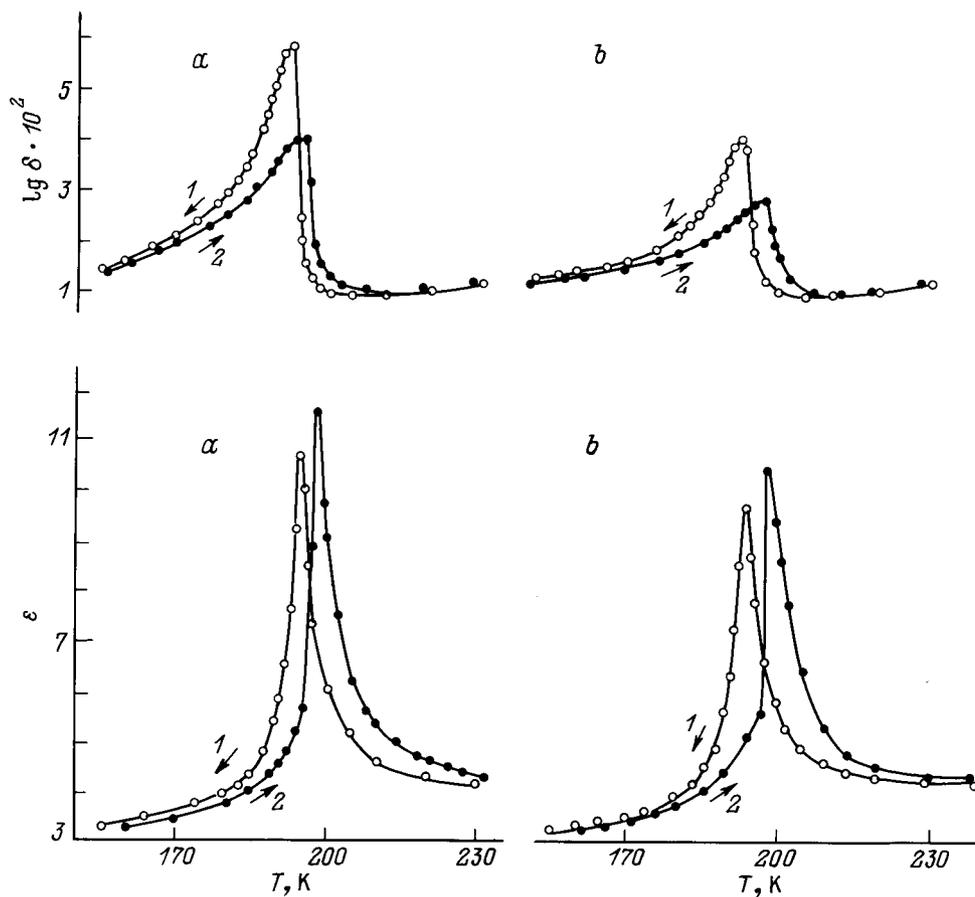


Рис. 1. Температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь  $\text{tg } \delta$  и диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  для необлученных кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  (a) и облученных дозой  $10^6 \text{ R}$  (b). 1 — охлаждение, 2 — нагревание.

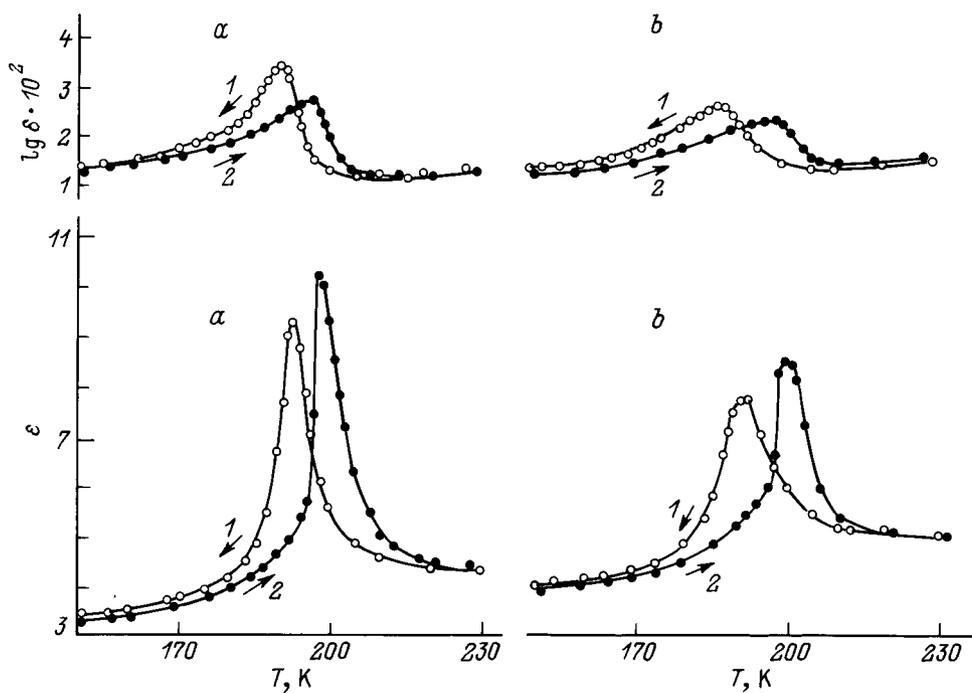
## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

На рис. 1–3 представлены температурные зависимости  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  необлученных и облученных различными дозами  $\gamma$ -квантов образцов кристалла  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . Как видно из рисунков, в области ФП INC  $\leftrightarrow$  С-фаза на кривых  $\text{tg } \delta(T)$  и  $\epsilon(T)$  наблюдаются аномалии в виде четких максимумов. При измерениях в циклическом режиме охлаждение–нагревание наблюдается температурный гистерезис исследуемых свойств, в том числе и температуры перехода  $T_c$ . Гистерезисные явления в  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , как и в других кристаллах, в которых при определенных условиях появляются модулированные структуры, обусловлены взаимодействием модулированной волны с дефектами кристаллической решетки. В результате этого взаимодействия происходит пиннинг несоизмерной структуры на дефектах. При изменении температуры пиннинг препятствует изменению периода

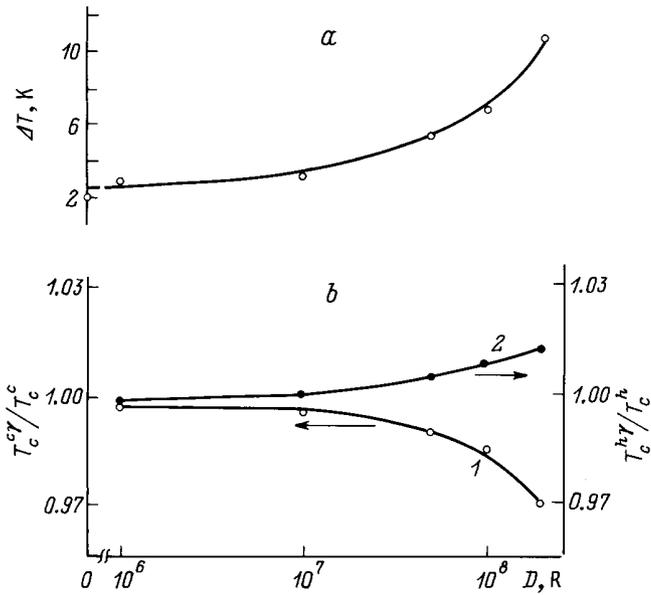
модуляции и приводит к возникновению метастабильных состояний. Гистерезис диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  наблюдается в области температур  $\sim 170\text{--}240 \text{ K}$ , в то время как для  $\text{tg } \delta$  эта область равна  $\sim 170\text{--}205 \text{ K}$ . Гистерезис температуры перехода  $T_c$  для необлученных образцов составляет  $T_c^h - T_c^c = \Delta T = 2 \text{ K}$ , где  $T_c^h$  и  $T_c^c$  — температуры максимума  $\text{tg } \delta$  при нагревании и охлаждении соответственно. Для такого типа кристаллов, как  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ ,  $\Delta T = 2 \text{ K}$  — сравнительно небольшая величина, что является свидетельством достаточно хорошего качества используемых образцов. Как видно из рис. 1–3, кривые охлаждения как  $\text{tg } \delta(T)$ , так и  $\epsilon(T)$  в области С-фазы находятся значительно выше соответствующих кривых нагревания, что объясняется состоянием доменной структуры. При нагревании выше  $T_c$  доменная структура разрушается, а складывающаяся в процессе циклического охлаждения доменная структура находится в возбужденном неравновесном состоянии, которому свойственны повышенные значения  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon$  [11].



**Рис. 2.** Температурные зависимости  $\lg \delta$  и  $\epsilon$  для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , облученных дозами  $10^7$  (a) и  $5 \cdot 10^7$  R (b). 1 — охлаждение, 2 — нагревание.



**Рис. 3.** Температурные зависимости  $\lg \delta$  и  $\epsilon$  для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ , облученных дозами  $10^8$  (a) и  $2 \cdot 10^8$  R (b). 1 — охлаждение, 2 — нагревание.



**Рис. 4.** Дозовые зависимости величины гистерезиса  $\Delta T$  температуры ФП  $T_c$  (а) и относительного изменения температур перехода (б) при охлаждении  $T_c^{c\gamma}/T_c^c$  (1) и нагревании  $T_c^{h\gamma}/T_c^h$  (2), где  $T_c^{c\gamma}$  и  $T_c^{h\gamma}$  — температуры перехода облученных образцов при охлаждении и нагревании соответственно,  $T_c^c$  и  $T_c^h$  — то же самое для необлученных образцов.

Обращает на себя внимание асимметричный характер аномалий на кривых  $\text{tg } \delta(T)$  в области ФП INC  $\leftrightarrow$  С-фаза. Кривые  $\text{tg } \delta(T)$  как охлаждения, так и нагревания в области С-фазы спадают медленно по мере удаления от  $T_c$ , в то время как в области INC-фазы наблюдается резкий характер зависимости  $\text{tg } \delta(T)$ . Диэлектрическая проницаемость при нагревании в области температур  $T > T_c^h$ , т.е. в INC-фазе, изменяется плавно по закону, близкому к закону Кюри–Вейсса. В то время как в С-фазе при  $T < T_c^h$  с повышением температуры происходит резкое изменение  $\varepsilon$  в зависимости от  $T$ . Такой характер зависимости  $\varepsilon(T)$  близок к теоретическим температурным зависимостям диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрических кристаллов в окрестности  $T_c$  [12]. Следует отметить, что такая тенденция зависимостей  $\varepsilon(T)$  характерна только для необлученных образцов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  и  $\gamma$ -облученных сравнительно малой дозой. Кривые охлаждения  $\varepsilon(T)$  в области  $T < T_c^c$  спадают сравнительно медленно, что не согласуется с теоретической зависимостью  $\varepsilon(T)$  [12]. Причина этих аномальных гистерезисных явлений, как показано в [12–14], состоит в возникновении метастабильных состояний, обусловленных ”зацеплением” доменных стенок (ДС) за дефекты кристаллической решетки. При анализе модулированных структур в ряде теоретических работ [15–17] отмечается, что при понижении температуры в области INC-фазы ДС становятся достаточно узкими, в результате появляется возможность ”зацепления” их за плоскости кристаллической решетки и влияния дефектной структуры кристал-

ла на подвижность ДС, что обуславливает возникновение долгоживущих метастабильных состояний.

На рис. 4 представлены дозовые зависимости величины гистерезиса  $\Delta T$  температуры ФП  $T_c$  и относительных изменений температуры перехода при нагревании  $T_c^h$  и при охлаждении  $T_c^c$ . Из приведенных рис. 1–4 видно, что с ростом дозы облучения  $D$  происходят, во-первых, уменьшение величин  $\text{tg } \delta_{\text{max}}$  и  $\varepsilon_{\text{max}}$  как при охлаждении, так и при нагревании; во-вторых, увеличение гистерезиса измеряемых свойств, в том числе и температуры ФП  $T_c$ , достигающего величины  $\Delta T \cong 11$  К при  $D = 2 \cdot 10^8$  R (рис. 4, а); в-третьих, размытие аномалий. С увеличением дозы облучения происходит рост  $T_c^h$  в режиме нагревания и уменьшение  $T_c^c$  в режиме охлаждения. Хотя следует отметить, что изменение  $T_c^c$  несколько большее по величине, чем изменение  $T_c^h$ , т.е.  $\Delta T$  с ростом дозы увеличивается в большей степени за счет снижения  $T_c^c$  в цикле охлаждения (рис. 4, б).

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда фундаментальных исследований Белоруссии (проект Ф013.016).

## Список литературы

- [1] T. Ueda, S. Iida, H. Terauchi. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 12, 3953 (1982).
- [2] H. Kasano, H. Shigematsu, H. Mashiyama, Yu. Iwata, H. Kasatami, M. Terauchi. J. Phys. Soc. Jap. **63**, 5, 1681 (1994).
- [3] М.С. Новикова, Р.А. Тамазян, И.П. Александрова. Кристаллография **40**, 1, 37 (1995).
- [4] M.A.R. Benyacar, E. Cattaneo, H. Ceva, H. Lanza, L. Schmirgeld. Phys. Rev. **B 37**, 7, 3409 (1988).
- [5] L. Schmirgeld, M.A.R. Benyacar, G. Carrau, H. Catau, H. Ceva, H. Lanza. Rad. Eff. Def. Sol. **110**, 61 (1989).
- [6] S. Leon-Gits. Phase Trans. **11**, 297 (1988).
- [7] K. Hamano, H. Sakata, K. Yoneda, K. Ema, S. Hirotsu. Phase Trans. **11**, 279 (1988).
- [8] D. Durand, F. Denoyer. Phase Trans. **11**, 241 (1988).
- [9] D. Zhang, Y. Zhu, H. Yang, W. Ma, B. Gua. Acta Phys. Sinica **3**, 3, 176 (1994).
- [10] А.У. Шелег, И.А. Афонская, К.В. Иодковская, Н.Ф. Курилович, Л.Е. Сошников. ФТТ **37**, 5, 1492 (1995).
- [11] Е.В. Пешиков. Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках. Ташкент (1986). 138 с.
- [12] Б.А. Струков. Изв. АН СССР. Сер. физ. **51**, 10, 1717 (1987).
- [13] K. Hamano, T. Hishimura, K. Ema. J. Phys. Soc. Jap. **50**, 8, 2666 (1981).
- [14] K. Hamano, Y. Ikeda, T. Fujimoto, K. Ema, S. Hirotsu. J. Phys. Soc. Jap. **49**, 2278 (1980).
- [15] M.H. Jansen, P. Bak. Phys. Rev. **B 29**, 6280 (1984).
- [16] W.L. McMillan. Phys. Rev. **B 14**, 1496 (1976).
- [17] S. Aubry. Ferroelectrics **24**, 53 (1981).