

УДК 537.226.4

©1995

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ $Rb_2ZnCl_4$ И $Rb_2ZnBr_4$ В ОБЛАСТИ ПЕРЕХОДА НЕСОИЗМЕРИМАЯ-СОИЗМЕРИМАЯ ФАЗА

*А.У.Шелег, И.А.Афонская, К.В.Иодковская,  
Н.Ф.Курилович, Л.Е.Сошников*

Институт физики твердого тела и полупроводников АН Беларуси, Минск  
(Поступила в Редакцию 4 июля 1994 г.  
В окончательной редакции 9 ноября 1994 г.)

Исследовано влияние  $\gamma$ -облучения на диэлектрическую проницаемость кристаллов  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$  в области перехода несоизмеримая-соизмеримая фаза. Показано, что с ростом дозы облучения величина пика диэлектрической проницаемости для обоих кристаллов уменьшается, а ширина увеличивается. Установлено, что с увеличением дозы температура фазового перехода для  $Rb_2ZnCl_4$  уменьшается, а для  $Rb_2ZnBr_4$  растет.

Кристаллы  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$  принадлежат к большой группе изоморфных соединений типа  $A_2BX_4$ . Характерной особенностью большинства кристаллов этой группы является то, что переход из парафазы в сегнетофазу происходит через промежуточное состояние кристалла — несоизмеримую фазу. Температурная область существования несоизмеримой фазы у разных кристаллов различная и зависит как от химического состава, так и от внутреннего состояния кристаллической решетки (дефекты, напряжения, искажения и т.п.). Несоизмеримая фаза в кристаллах  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$  ограничена температурами  $T_i = 302$  К,  $T_c = 192$  К и  $T_i = 355$  К,  $T_c = 200$  К соответственно [1,2].

Диэлектрические свойства кристаллов  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$  достаточно хорошо изучены [3-7]. Проведены исследования гистерезисных явлений в области фазовых переходов [2,6-9], изучено влияние дефектов роста кристаллов на диэлектрические свойства [3,10]. В кристаллах  $Rb_2ZnCl_4$  исследованы эффекты памяти в окрестности фазового перехода несоизмеримая-соизмеримая фаза [11]. Для более глубокого понимания природы и механизма образования модулированных структур в последнее время большое внимание уделяется изучению влияния дефектов структуры и примесей на различные свойства кристаллов с несоизмеримыми фазами, особенно в области фазовых переходов [3,10,12-15]. В [12] исследовалось влияние облучения ионным пучком на диэлектрическую проницаемость кристаллов  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$  в области существования несоизмеримой фазы. Работы по исследованию влияния  $\gamma$ -облучения на диэлектрические свойства кристаллов  $Rb_2ZnCl_4$  и  $Rb_2ZnBr_4$ , насколько нам известно, в литературе отсутствуют.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния  $\gamma$ -облучения на диэлектрическую проницаемость кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области перехода из несоизмеримой в соизмеримую фазу и на температуру этого перехода. Облучение кристаллов проводилось на  $\gamma$ -установке от источника  $\text{Co}^{60}$  с мощностью в зоне облучения  $\approx 300 \text{ R/s}$ . Доза облучения изменялась от 1 до 100 MR.

Монокристаллы  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  выращивались нами из водных растворов солей методом испарения при температурах 298–299 К. Максимальные размеры кристаллов не превышали 25 мм. В большинстве случаев наибольшими естественными гранями роста были плоскости (010), хотя в некоторых кристаллах огранкой служили плоскости (100) и (001). Образцы для измерений вырезались из кристалла, а затем обрабатывались. Определение кристаллографических направлений и выведение кристаллографических плоскостей на поверхность образцов в случае необходимости проводилось рентгенографическим методом. Образцы исследуемых кристаллов подвергались отжигу при температуре 530 К в течение 10–12 часов.

Измерение диэлектрической проницаемости проводилось с помощью измерителя Е7-12 в слабых полях на частоте 1 Hz. Образцами служили пластинки толщиной  $\sim 1 \text{ mm}$ , вырезанные перпендикулярно направлению [100]. На поверхности образцов наносились контактные электроды из серебряной пасты. Паста вжигалась при температуре  $\sim 380 \text{ K}$  в течение нескольких часов. Образцы охлаждались парами азота. Измерения проводились в режиме нагрева со скоростью  $0.5 \text{ K/min}$ .

На рис. 1, 2 представлены температурные зависимости диэлектрической проницаемости  $\epsilon_a$  в окрестности температуры фазового перехода  $T_c$  для необлученных и облученных различной дозой кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . На рис. 3 приведены дозовые зависимости отношений температур фазовых переходов облученных образцов к температурам необлученных для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . Из приведенных рисунков видно, что увеличение дозы для обоих кристаллов приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости  $\epsilon_{\text{max}}$  в точке фазового перехода, уширению пиков и смещению их в область низких температур для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и в область более высоких температур для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ . Следует отметить, что для некоторых образцов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  при начальных дозах облучения (как правило, одна-две дозы) температура фазовых переходов  $T_c$  смещалась в сторону, противоположную общей тенденции, которая наблюдалась для этих кристаллов, т. е. для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  температура  $T_c$  сначала увеличивалась, а потом уменьшалась с ростом дозы облучения, а для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  — наоборот. Аналогичная ситуация наблюдалась в [16], где исследовалась концентрационная зависимость температуры сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c$  в кристаллах  $\text{NaNH}_4(\text{SO}_4)_{1-x}(\text{SeO}_4)_x \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Показано, что при малых концентрациях с ростом  $x$   $T_c$  сначала уменьшается, достигая минимума при  $x = 0.3$ , а потом растет.

Таким образом, для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  с ростом дозы температура фазового перехода понижается, в то время как для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  происходит повышение  $T_c$ . Следует отметить, что увеличение дозы  $\gamma$ -облучения от 0 до 100 MR приводит к изменению температуры фазового перехода на  $\sim 4 \text{ K}$  для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  и  $\sim 1.5 \text{ K}$  для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ . В [12] показано, что ионное облучение кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$



Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon_\alpha$  в области фазового перехода  $T_c$  для  $\gamma$ -облученных различными дозами кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ .

$W$  (MR): 1 — 0, 2 — 10, 3 — 40, 4 — 70, 5 — 100.

и  $\text{Rb}_2\text{ZnVt}_4$  приводит к значительному уменьшению пика  $\epsilon_{\max}$  и практически не влияет на температуру фазового перехода. Хотя, как правило, для сегнетоэлектриков облучение приводит к уменьшению температуры фазовых переходов с ростом дозы [17–19], что не согласуется с результатами для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnVt}_4$ .

В результате  $\gamma$ -облучения происходит уменьшение максимумов физических величин теплоемкости, диэлектрической проницаемости, поглощения ультразвука при температурах фазовых переходов, размытие фазового перехода и смещение температуры перехода в область

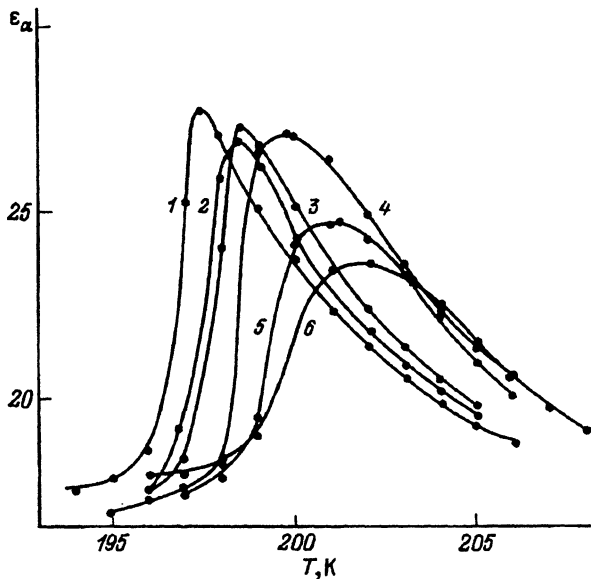


Рис. 2. Температурная зависимость  $\epsilon_{\alpha}$  в окрестности фазового перехода  $T_c$   $\gamma$ -облученных различными дозами кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$ .  $W$  (MR): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 10, 4 — 48, 5 — 75, 6 — 100.

более низких температур. Доминирующую роль в этих процессах играют дефекты ионизационного типа (заряженные дефекты), которые возникают в результате  $\gamma$ -облучения. Размытие фазовых переходов, возможно, происходит за счет взаимодействия полярных дефектов со спонтанной поляризацией исходного кристалла [18]. Согласно [20], понижение температуры фазового перехода с ростом дозы облучения обусловлено уменьшением концентрации сегнетоэлектрически активных диполей в кристалле.

Кристаллы  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  принадлежат к тому же семейству, что и  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$ , и имеют много общих свойств: одинаковый тип структуры, волновой вектор модуляции  $q_i$  у обоих кристаллов направлен вдоль оси  $c$ , а вектор поляризации  $P_s$  — вдоль оси  $a$  (при выборе осей  $b > c > a$ ), похожую последовательность фазовых переходов с достаточно большой по сравнению с другими кристаллами областью существования несоизмеримой фазы (110 и 135 K для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  и для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  соответственно), — однако наблюдаются и значитель-

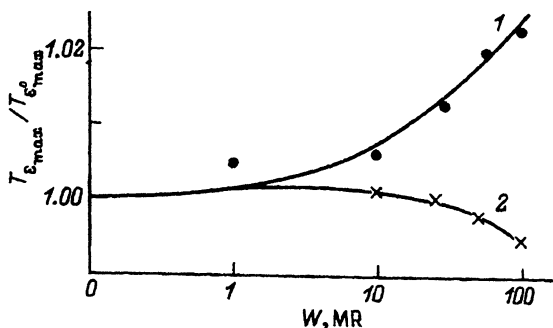


Рис. 3. Дозовые зависимости относительного изменения температуры перехода несоизмеримая—соизмеримая фаза  $T_{\epsilon_{\max}}/T_{\epsilon_{\max}}^0$  ( $T_{\epsilon_{\max}}^0$  — температура перехода необлученных образцов) для кристаллов  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  (1) и  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  (2).

ные различия. Замена аниона хлора на бром в указанных выше соединениях приводит к потере стабильности нормальной фазы, росту температуры фазового перехода  $T_i$ , расширению области несоизмеримой фазы и увеличению числа фазовых переходов [21,22]. Вектор модулированной волны  $\mathbf{q}_i = (1 - \delta)\mathbf{c}^*/3$  для  $\text{Rb}_2\text{ZnCl}_4$  плавно изменяется с уменьшением температуры, в то время как для  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  он остается постоянным во всей области существования несоизмеримой фазы и только вблизи перехода в интервале температур  $T_c + 10$  К происходит резкое изменение параметра  $\delta$  [1]. Кроме того, как установлено в [23], в  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  в области температур  $T_c + 10$  К возникают еще две волны сверхструктурной модуляции с  $\gamma = 11/37$  и  $7/23$  ( $\mathbf{q}_i = \gamma\mathbf{c}^*$ ). Возможно, что одновременное сосуществование трех длиннопериодических модуляций в окрестности фазового перехода, их взаимодействие с радиационными дефектами и приводит к увеличению температуры перехода в  $\text{Rb}_2\text{ZnBr}_4$  с ростом дозы облучения. Однако для выяснения причины и механизма этого явления необходимы специальные исследования.

Данная работа финансировалась Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь.

### Список литературы

- [1] Gesi K., Iizumi M. J. Phys. Soc. Jap. **46**, 2, 697 (1979).
- [2] Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hirotsu S. J. Phys. Soc. Jap. **6**, 2278 (1980).
- [3] Jannot B., Benhmida M., Fahli M., Dumas C., Jannin M., Gits S., Ribet M., Godefray G. Jap. J. Appl. Phys. **24**, Suppl. 24-2, 753 (1986).
- [4] Mashiyama H. J. Phys. Soc. Jap. **50**, 8, 2655 (1981).
- [5] Гладкий В.В., Кириков В.А., Гунта С.К. ФТТ **31**, 9, 290 (1989).
- [6] Kleef R.P.A.R., Rasing Th., Stoelinga J.H.M., Wyder P. Solid State Commun. **39**, 433 (1981).
- [7] Pater C.T. Phys. Stat. Sol. (a) **48**, 2, 503 (1978).
- [8] Струков В.А., Рагула Е.П., Горшков С.Н. Вест. МГУ. Сер.3, Физика, астрономия **34**, 64 (1993).
- [9] Hamano K. Incommensurate Phases in Dielectrics / Ed. R.Blinic and A.P.Levanyuk. North Holland, Amsterdam (1986), V. 14.1, P. 365.
- [10] Hedoux A., Grebille D., Lefebvre J., Perret R. Phase Trans. **14**, 177 (1989).
- [11] Gupta S.K., Gladkii V.V., Krishan Lal J. Phys. Cond. Matter. **4**, 855 (1992).
- [12] Schmirgeld L., Benyacar M.A.R., Carrau G., Ceva H., Lanza H. Radiation Effect and Defect in Solids **110**, 61 (1989).
- [13] Leon-Gits S. Phase Trans. **11**, 297 (1988).
- [14] Durand D., Denoyer F. Phase Trans. **11**, 241 (1988).
- [15] Lebedev N.I., Levanyuk A.P., Sigov A.S. Ferroelectrics **78**, 145 (1988).
- [16] Ono H., Irokawa K., Miyazaki A., Komukae M., Osaka T., Makita Y. J. Phys. Soc. Jap. **62**, 12, 4194 (1993).
- [17] Струков В.А., Минаев К.А., Спиридонов Г.П. ФТТ **31**, 3, 288 (1989).
- [18] Kassem M.E., El-Muraikhi M., Al-Houty L., Mohamed A.A. Phase Trans. **38**, 229 (1992).
- [19] Струков В.А., Тараскин С.А., Сонг Ёонг Вон, Варикаш В.М., Пупкевич П.А. Изв. АН. Сер. физ. **57**, 6, 12 (1993).
- [20] Gonzalo A., Alonzo L. J. Phys. Chem. Sol. **25**, 3, 303 (1964).
- [21] Nomoto K., Atake T., Chaudhuri B.K., Chihara M. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 10, 3475 (1983).
- [22] Ueda T., Iida S., Terauchi H. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 12, 3953 (1982).
- [23] Iizumi M., Gesi K. J. Phys. Soc. Jap. **52**, 7, 2526 (1983).