лов на основе уже известных высокотемпературных сверхпроводников. Так, например, система YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-4</sub> допускает частичную замену иттрия скандием, который значительно легче иттрия и имеет меньший ионный радиус. Кроме того, скандий образует высокоустойчивые соединения Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ScF<sub>3</sub>, что наводит на мысль о возможности частичной соединении  $Y_{1-x}Sc_xBa_2Cu_3O_{7-y}$ фтором в замены кислорода (Y<sub>1-x</sub>Sc<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-y-z</sub>F<sub>z</sub>). Что касается соединений на основе висмута и таллия (например, Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+y</sub>), то здесь возможна замена висмута (таллия) осмием и рутением. Рутений (Ru<sup>4+</sup>) и осмий (Os<sup>4+</sup>) имеют малые ионные радиусы — 0,62 и 0,65 Å соответственно и легче висмута и таллия. Оба металла образуют устойчивые окислы: RuO<sub>4</sub>, OsO4, что указывает на возможность значительного уменьшения параметров кристаллографической элементарной ячейки при частичном замещении ими висмута (таллия). Следовательно, налицо возможность сильно уменьшить обменную корреляционную длину  $\langle r_c \rangle$  и тем самым повысить критическую температуру Т<sub>c</sub>. В этом случае также не исключена возможность частичной замены кислорода фтором. Следует, однако, обратить внимание на обеспечение стабильности кристаллической решетки при замещении ионов Bi4+ ионами осмия и рутения, так как их максимальная степень окисления равна восьми. То же относится и к соединениям на основе таллия.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Савченко М. А., Стефанович А. В.//ДАН СССР. 1990. 315, № 6. С. 1417. [2] Савченко М. А., Стефанович А. В.//Обзоры по высокотемпературной сверхпроводимости. М. (МЦНТИ), 1991. Вып. 6. С. 3. [3] Ильичев В. И., Савченко М. А., Стефанович А. В. Высокотемпературная сверхпроводимость керамических систем. М., 1992. [4] Сазрагу R., Bredle C. D., Spille H. et al.//Physica C. 1988. 153/155. Pt. I. P. 876. [5] Fisher R. A., Gordon J. E., Kim S. et al.//Physica C. 1988. 153/155. Pt. II. P. 1092. [6] Мазоп Т. Е., Аеррli G., Моок Н. А.//Phys. Rev. Lett. 1992. 168, N 9. Р. 1414. [7] Савченко М. А., № 3. С. 348.

Поступила в редакцию 08.06.92

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1993. Т. 34, № 3

УДК 537.226.4

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенных ИЗ раствора и расплава

Б. А. Струков, Е. П. Рагула, С. Н. Горшков (кафедра общей физики для естественных факультетов)

Для кристаллов Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенных из раствора и из расплава, в области температуры Кюри исследованы гистерезисные явления в зависимости диэлектрической проницаемости от приложенного внешнего электрического поля и температуры. Доказана зависимость гистерезисных явлений от степени дефектности кристаллической структуры образца.

Известно, что кристаллы  $Rb_2ZnCl_4$  при охлаждении претерпевают переход из высокотемпературной симметричной фазы в несоразмерную фазу при  $T_i=303$  K и из несоразмерной фазы в соразмерную при  $T_c=$  =193 К с общим понижением симметрии при переходе из высокотемпературной симметричной фазы в соразмерную Pnam->Pna2<sub>1</sub> [1]. Исследования показывают [2-9], что в широкой области температур *T* < *T*<sub>*i*</sub>, включающей область, в которой осуществляется соразмерная фаза, зависимость диэлектрической проницаемости є в кристаллах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> от температуры T и от напряженности приложенного внешнего поля Е носит неоднозначный, гистерезисный характер. Установлено [2], что гистерезисные явления в кристаллах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, как и в других кристаллах, в которых наблюдается несоразмерная фаза, связаны с пиннингом несоразмерной структуры кристалла на дефектах. Пиннинг препятствует изменению периода этой структуры при изменении внешних условий и приводит к возникновению метастабильных состояний. При исследовании диэлектрических свойств кристаллов Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенных различными методами, выяснилось [10], что условия получения кристаллов весьма сложным образом влияют на гистерезисные явления.

В настоящей работе приводятся результаты исследования гистерезисных явлений в зависимости диэлектрической проницаемости є от приложенного электрического поля и температуры в кристаллах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенных из раствора и из расплава. Измерения диэлектрической проницаемости кристаллов Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> проводились на частоте 10 кГц с помощью мостов Р-5016 и «Сюлливан» с точностью измерения емкости 0,01 пФ. Образцы имели форму пластин размерами  $5 \times 5 \times 0,5$  мм, вырезанных перпендикулярно полярной оси, на грани которых серебряной пастой были нанесены плоские электроды. Температурный режим при измерениях задавался с помощью компьютеризированной системы на базе ЭВМ ДЗ-28: по заданной программе температура кристалла изменялась с постоянной скоростью (0,2 К/мин) или фиксировалась (точность стабилизации температуры ±0,001 К). В режиме стабилизации генератором напряжения в образце создавалось меняющееся электрическое поле в виде цикла длительности Т=30 с: в течение 15 с напряженность поля линейно возрастала со временем от нуля до некоторого значения Emax, затем линейно падала до нуля. Зависимости емкости образца от температуры (в постоянном электрическом поле) и от напряженности электрического напряжения (при постоянной температуре) фиксировались на двух двухкоординатных самописцах Н-307.

Кристалл, выращенный из раствора, имел меньшую степень дефектности, чем выращенный из расплава, что подтверждается меньшей величиной температурного гистерезиса фазового перехода  $\Delta T = T_c^h - T_c^c$  ( $T_c^h$  — температура перехода при нагревании,  $T_c^c$  — при охлаждении): в первом случае величина гистерезиса составляет 1,2 К (рис. 1, *a*), во втором — 3,5 К (рис. 1, *b*). Далее в тексте мы будем называть кристалл, выращенный из раствора, «чистым», а из расплава — «дефектным».

Из рис. 1, а, б видно, что в отсутствие электрического поля максимальные значения диэлектрической проницаемости на кривых охлаждения для кристаллов обоих типов примерно одинаковы. Видно также, что в «дефектном» кристалле величина диэлектрической проницаемости в области соразмерной фазы гораздо выше соответствующих значений для «чистого» кристалла; при  $T \approx T_c c$ —10 К имеем  $\varepsilon_{\rm расплав}/\varepsilon_{\rm раствор} \sim$ ~5. Отметим, что величина  $\varepsilon_{\rm расплав}$  в несоразмерной фазе существенно зависит от скорости понижения температуры и уменьшается с уменьшением этой скорости.



Рис. 1, Температурная зависимость диэлектрической проницаемости кристалла  $Rb_2ZnCl_4$ , выращенного из раствора (a) и из расплава (b) в режиме охлаждения и нагрева в отсутствие (1) и при наложении постоянного электрического поля; a: E=1,25 (2); 2,5 (3); 3,75 (4) и 5 кВ/см (5); b: E=0,8 (2); 1,6 (3); 2,4 (4) и 3,2 кВ/см (5)

При наложении на кристалл постоянного внешнего электрического поля значения є уменьшаются; при этом, хотя общий ход изменения величины є с изменением температуры близок к данным, полученным в [3, 7], детальный анализ полученных кривых показал, что в области соразмерной фазы вблизи  $T_c$  в электрическом поле выявляется дополнительный «максимум»; подобные аномалии наблюдались нами ранее на кристаллах (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> [11] и TMATC-Zn [12]. Значения  $T_c$ <sup>c</sup> и  $T_c$ <sup>h</sup> при увеличении поля возрастают со скоростью  $dT_c/dE=0,35$  К·кВ<sup>-1</sup>·см для «чистого» кристалла и  $dT_c/dE=0,57$  К·кВ<sup>-1</sup>·см для «дефектного» кристалла (рис. 2).



Рис. 2. Зависимости температур  $T_c^c$  (1) и  $T_c^h$ (2), соответствующих максимумам є на кривых охлаждения и нагревания на рис. 1, от напряженности электрического поля в кристаллах Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенных из раствора (черные значки) и из расплава (светлые)

На рис. 3, *а*, *б* приведены зависимости диэлектрической проницаемости кристаллов  $Rb_2ZnCl_4$  от величины электрического поля при фиксированных температурах при осуществлении двух последовательных циклов наложения поля ( $0 \rightarrow E_{max} \rightarrow 0 \rightarrow -E_{max} \rightarrow 0$ ). Значения температуры, при которых производилось наложение поля, схематически показаны на кривых, размещенных в верхнем левом углу каждого из рис. 3, *а*, *б* (эти кривые воспроизводят соответствующие кривые 1 на рис. 1, *а*, *б* в отсутствие поля): точки 0—7 находятся на кривой охлаждения, 8—13 — на кривой нагревания; максимальное значение прикладываемого электрического поля составляло  $E_{\rm max}$ =6 кВ/см.

Рассмотрим сначала случай «чистого» кристалла. Как видно из рис. 3, *a*, если исходные значения  $\varepsilon$  соответствовали кривой охлаждения (левый столбец графиков на рис. 3, *a*), то после цикла наложения поля  $0 \rightarrow E_{max} \rightarrow 0$  эти исходные значения не совпадают с конечными (это же относится к области температур вдали от точки фазового перехода, в частности справедливо для точек 0, 6, 7); в точках 0-2 исходные значения лежат ниже, а в точках 3-7 — выше конечных. Существенно, что во всех точках конечные значения  $\varepsilon$  в результате цикла наложения электрического поля оказываются близкими к их значениям на кривой нагревания. Указанный эффект имеет место также в случае, если цикл наложения поля осуществлялся в кристалле, начальное состояние которого соответствовало кривой нагревания (правый столбец графиков на рис. 3, *a*). Подобные свойства зависимости  $\varepsilon(E)$  наблюдались ранее в кристаллах (NH)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> [11] и подробно описаны в [9].

Существенно другая картина наблюдается в случае «дефектного» кристалла (рис. 3, б). Результаты, аналогичные полученным выше для «чистого кристалла», воспроизводятся здесь только для части кривой нагревания, отвечающей  $T > T_c^h$  (точки 11-13). Во всех остальных температурных точках наложение электрического поля приводит к некоторому увеличению є с последующим ее уменьшением и выходом на более высокое значение в конце цикла. При этом наблюдался непрерывный «дрейф» диэлектрической проницаемости, свидетельствующий о том, что в ходе цикла величина є не успевала принимать квазистационарные значения, отвечающие изменяющимся значениям напряженности электрического поля. Именно с этим связаны наблюдавшиеся провалы в зависимости  $\varepsilon(E)$  в точках 8-10 (см. рис. 3, 6).

Интересно отметить, что величина значений диэлектрической проницаемости «дефектного» кристалла на кривой охлаждения в соразмерной фазе сильно зависит от времени пребывания кристалла в несоразмерной фазе (этот факт отмечался также в [13]), причем чем большее время образец находился в несоразмерной фазе, тем большие значения принимает є в соразмерной фазе. В «чистом» кристалле Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, а также в исследованных ранее кристаллах (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>BeF<sub>4</sub> [11] подобных явлений мы не наблюдали.

Относительная устойчивость диэлектрических характеристик «чистого» кристалла Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> позволила нам установить еще одну, ранее не отмечавшуюся особенность обсуждаемых гистерезисных явлений. Оказывается, что если состояние кристалла изначально соответствовало кривой охлаждения, то значение є в конечном состоянии зависит от величины приложенного поля. Если максимальная величина поля не слишком велика и меньше некоторого критического значения (в нашем случае  $E_{\text{крит}} = 6.85 \text{ кB/см}$ , кристалл оказывается в некотором относительно устойчивом промежуточном состоянии (рис. 4); величина є в этом состоянии как функция температуры T описывается некоторой кривой, по форме промежуточной между зависимостями e(T), снятыми в режиме нагрева и охлаждения, и достигает максимума в некоторой точке между Tc<sup>c</sup> и Tc<sup>h</sup>. Зависимость температуры, при которой достигается указанный максимум диэлектрической проницаемости еmax, от максимальной величины напряженности электрического поля  $E_{\max}$  в цикле представлена на рис. 5. При увеличении максимальной величины электрического поля от нуля до Екрит происходит, как видно из



Рис. 3. Зависимости  $\varepsilon(E)$  для фиксированных T в кристалле

рис. 5, изменение температуры, отвечающей максимальному значению  $\varepsilon_{\max x}$ , от  $T_c^c$  до  $T_c^h$ .

Переходя к обсуждению полученных результатов, отметим, что нащи данные в целом подтверждают известное предположение о связи гистерезисных явлений в кристаллах с несоразмерной фазой со степенью дефектности кристаллической структуры. В наших экспериментах отчетливо выявилось различие в характере гистерезисных явлений в «чистом» (выращенном из раствора) и «дефектном» (выращенном из расплава) кристаллах Rb2ZnCl4. Как видно, способ получения кристалла в значительной степени определяет характер его дефектной структуры: величина гистерезиса температуры фазового перехода в кристалле, выращенном из расплава, почти в три раза больше, чем в кристалле, выращенном из раствора. Другой важной отличительной чертой «дефектного» кристалла является долговременная релаксация несоразмерной структуры к устойчивому состоянию с характерными временами, лежащими в области 1—10<sup>2</sup> мин. Существование таких времен отмечалось в [14], где, однако, не проводилось различие между свойствами кристаллов, выращенных из раствора и из расплава.

Обращают на себя внимание также отмеченные выше дополнительные аномалии на зависимостях  $\varepsilon(T, E)$ : при наличии электрического



Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub>, выращенном из раствора (а) и из расплава (б)

поля на кривых охлаждения и нагревания вблизи  $T_c$  в «дефектном» и «чистом» кристаллах выявляются дополнительные «максимумы». Таким образом, под действием поля происходит как бы «расщепление» фазового перехода. Подобное явление отмечалось в ряде кристаллов с несоразмерной фазой [11, 12, 15, 16]. Однако в кристаллах  $Rb_2ZnCl_4$ , исследованных ранее, такие дополнительные аномалии не наблюдались.

Особенно четко различие между кристаллами, выращенными из раствора и из расплава, можно проследить по зависимостям диэлектрической проницаемости от электрического поля (рис. 3, а, б). Видно, что закономерности, описывающие ход зависимости  $\varepsilon(E)$  для «чистого» кристалла, вполне соответствуют имеющимся представлениям о последовательности метастабильных состояний, реализующихся в кристалле при наложении и снятии электрического поля, в частности, при всех температурах реализуется переход кристалла из состояния, отвечающего кривой охлаждения, в состояние, отвечающее кривой нагревания, под действием достаточно большого поля. В то же время, как показал эксперимент, в «дефектном» кристалле даже относительно устойчивые состояния возникают после наложения поля только по истечении времени порядка 10<sup>2</sup> мин и соответствуют (судя по значениям величины ε) не кривой нагревания, а некоторым промежуточным значениям между кривыми нагревания и охлаждения.

Из рис. 4,5 следует, что при приложении (с последующим снятием) к «чистому» кристаллу, состояние которого соответствует кривой



Рис. 4. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости выращенного из раствора кристалла  $Pb_2ZnCl_4$ , снятая в режиме охлаждения и нагрева, и ее изменение в результате цикла наложение – снятие электрического поля: 1 - при E=0; 3 - при E=3,2 кB/см; 2 - после снятия поля E=3,2 кB/см



Рис. 5. Зависимость темпесоответствующей ратуры, максимуму диэлектрической проницаемости ещах кри-Rb<sub>2</sub>ZnCl<sub>4</sub> (рис. 4, сталла кривая 2). OT величины значения максимального напряженности  $E_{\max}$ в цикле наложения - снятие электрического поля

охлаждения вблизи T<sub>c</sub><sup>c</sup>, цикла электрического поля с E<sub>max</sub> < 6,85 кB/см, кристалл переходит в новое устойчивое состояние со значением є, зависящим от величины этого поля. Следовательно, наложением электрического поля в промежутке  $T_c^c - T_c^h$  можно формировать различные метастабильные состояния со значениями в, лежащими в интервале от значения этой величины на кривой нагревания (при температуре кристалла) до значения  $\varepsilon_{max}$ , отвечающего температуре  $T_c^h$ . Поскольку значения в вблизи Т<sub>с</sub> определяются в основном плотностью доменных стенок в кристалле, мы приходим к выводу о том, что электрическое поле может вызывать существенное изменение плотности доменных стенок; при этом основным результатом воздействия поля на доменную структуру является, по-видимому, «схлопывание» доменных стенок. так что после цикла наложения электрического поля в кристалле их остается тем меньше, чем большее по величине поле было приложено. Поля, большие критического, уменьшают число доменных стенок, приводя их плотность к значениям, соответствующим состоянию кристалла на кривой нагревания. Если предположить, что наложение енятие электрического поля приближает состояние кристалла к состоянию термодинамического равновесия, то равновесная зависимость є от температуры описывается кривой, близкой к кривой нагревания, и. следовательно, при T < T<sub>c</sub><sup>h</sup> характеризуется малыми значениями є и соответственно низкой плотностью доменных стенок. Более высокие значения є на кривой охлаждения в этом интервале температур соответствуют повышенным и поэтому неравновесным значениям плотности

доменных стенок. Отметим, что в некотором отношении удивительным представляется тот факт, что «подталкивание» кристалла к равновесному состоянию увеличивающимся внешним электрическим полем выводит его в конце концов в состояние, соответствующее кривой нагревания; согласно существующим представлениям «истинно равновесная» температурная зависимость є должна располагаться между соответствующими кривыми, снятыми в режиме охлаждения и нагревания.

## ЛИТЕРАТУРА

[1] Gesi K., Iizumi M.//J. Phys. Soc. Japan. Lett. 1979. 46. Р. 697. [2] Наmano K., Ykeda Y., Fujimoto T. et al.//J. Phys. Soc. Japan. 1980. 49, N 6. P. 2278. [3] Fousek J., Kroupa J.//J. Phys. C. 1988. 21, N 32. P. 5483. [4] Unruh H.-G., Stromich J.//Solid State Commun. 1981. 39, N 6. P. 737. [5] Sorge G., Maack H., Shuvalov L. A.//Phys. Stat. Solidi (a). 1986. 93, N 3. P. 315. [6] Holakovsky J., Dvorak V.//J. Phys. C: Solid St. Phys. 1988. 21, N 31. P. 5449. [7] Amalric E., Benyacar M. A. R. et al.//Solid State Commun. 1989. 72, N 3. P. 259. [8] Гладкий В. В., Кириков В. А., Гупта С. К. и др.//ФТТ. 1989. 31, № 9. С. 290. [9] Strukov B. A.//Phase Trans. 1989. 15. P. 143. [10] Jannot B. Benhmida M., Fahli M. et al.//Japan J. Appl. Phys. 1985. 24, Suppl. N 24-2. P. 753. [11] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 199. [12] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 199. [12] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 199. [12] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 499. [12] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 499. [12] Струков Б. А., Куруленко Е. П.//ФТТ. 1987. 29, № 1. С. 499. [13] Мувалов Л. А., Прасолов Б. Н., Санников В. Г.//ФТТ. 1989. 31, № 9. С. 97. [15] Кгоира J., Ічапоv N. R., Fousek J.//Ferroelektrics. 1988. 49, Pt. 2, N 1.-4. Р. 287. [16] Гладкий В. В., Кириков В. А., Гупта С. К., Брже зина Б.//ФТТ. 1989. 31, № 7. С. 260.

Поступила в редакцию 11.06.92