

05:06

Структура и электрофизические свойства аморфного материала на основе феррониобата свинца

© Л.Н. Коротков,¹ С.Н. Кожухарь,¹ В.В. Посметьев,¹ Д.В. Уразов,¹ Д.Ф. Роговой,¹
Ю.В. Бармин,¹ С.П. Кубрин,² С.И. Раевская,² И.П. Раевский²

¹ Воронежский государственный технический университет,
394026 Воронеж, Россия

² НИИ физики Южного федерального университета
e-mail: l_korotkov@mail.ru

(Поступило в Редакцию 4 августа 2008 г.)

Представлена совокупность результатов рентгенодифракционных, диэлектрических и мессбауровских исследований аморфного материала на основе феррониобата свинца (PFN), полученных для широкого интервала температур. Установлено, что атомная структура аморфного PFN является существенно разупорядоченной, что обуславливает подавление присущих кристаллическому PFN переходов в упорядоченные состояния в подсистемах электрических и магнитных диполей. Показано, что зависимость электрической проводимости σ от частоты ω измерительного поля соответствует закону $\sigma \sim \omega^s$, где s — параметр, линейно убывающий с повышением температуры, что соответствует коррелированному, вследствие кулоновского взаимодействия, прыжковому механизму переноса носителей заряда.

PACS: 77.84.-s, 77.22.Gm.

Введение

Среди слабо упорядоченных сегнетоэлектриков наибольшей степенью разупорядочения обладают аморфные и аморфно-кристаллические материалы, полученные на основе полярных диэлектриков путем закалки из жидкой фазы или иным способом [1]. Они представляют собой новый класс конденсированных сред, физические свойства которых в настоящее время мало изучены, несмотря на то что сообщения о них появились около тридцати лет тому назад [2–5]. Уже первые эксперименты показали, что эти материалы обладают рядом специфических физических свойств [2–12], значительно отличающихся от свойств кристаллических модификаций тех же веществ.

Можно ожидать, что подробное изучение данных объектов позволит определить закономерности влияния структурного разупорядочения на их физические свойства, и, в частности, на протекающие в них кооперативные процессы.

Особый интерес с этой точки зрения представляют аморфные материалы, полученные на основе сегнетомагнетиков — кристаллов, характеризующихся спонтанным упорядочением как в магнитной, так и в дипольной подсистемах. Примером такого материала является аморфный феррониобат свинца $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN).

Кристаллический PFN — хорошо известный сегнетоэлектрик-сегнетомагнетик, обладающий полупроводниковыми свойствами [13–15]. В процессе охлаждения в нем при температуре Кюри ($T_C \approx 387$ К) реализуется переход из кубической параэлектрической в тетрагональную, а затем при 335–360 К — в ромбоэдрическую сегнетоэлектрические фазы. Ниже температуры Нееля

$T_N \approx 140$ – 160 К имеет место переход из высокотемпературной парамагнитной фазы в антиферромагнитную.

Физические свойства PFN в аморфном состоянии до настоящего времени практически не были исследованы. В связи с этим целью настоящей работы явилось изучение атомной и магнитной структуры, а также электрических и диэлектрических свойств аморфного материала, полученного на основе модельного сегнетоэлектрика-сегнетомагнетика феррониобата свинца.

Методика эксперимента и образцы

Для экспериментов были использованы образцы аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ размером около $4 \times 5 \times 0.03$ см, полученные путем закалки из расплава с применением метода „молота и наковальни“ [1]. Плавка предварительно синтезированного материала производилась в лодочке из алундовой керамики, которую помещали в печь с резистивным нагревателем. В качестве „молота“ и „наковальни“ использовались массивные медные диски (диаметром 70 и толщиной 20 мм) с полированными закаливающими поверхностями. Закачивание проводилось при горизонтальном расположении дисков.

Анализ элементного состава, проведенный на сканирующем рентгеновском микроанализаторе JXA-840, показал, что образец имеет состав, близкий к стехиометрическому, с незначительным содержанием примесей Si и Al.

Для сравнительных исследований наряду с аморфным образцом использовался поликристаллический образец PFN, полученный по обычной керамической технологии, а также монокристаллы PFN, выращенные методом массовой кристаллизации из раствора в расплаве [15].

Мессбауэровские спектры порошков PFN, приготовленных измельчением соответствующих образцов, снимались с помощью экспрессного мессбауэровского спектрометра MC-1104Em [16]. Использовался источник резонансного излучения на основе ^{57}Co в матрице хрома активностью 0.02 Кюри. Калибровка проводилась по стандартному поглотителю $\alpha\text{-Fe}$. Спектры обрабатывались с помощью программы анализа мессбауэровских спектров „Univem-MS“. Спектрометр подсоединен к гелиевому криостату-рефрижератору замкнутого цикла Janis Ccs-850, позволяющему проводить измерения в диапазоне 12–300 К.

Для определения температуры антиферромагнитного фазового перехода (T_N) в необогащенных изотопом ^{57}Fe образцах была создана методика экспресс-определения интенсивности парамагнитных линий мессбауэровских спектров [16]. Применение специально разработанных функций движения в спектрометре MC-1104Em и его схематехника позволили реализовать циклические измерения попеременно на двух заданных интервалах скоростей (в зоне резонанса и на крыле спектра) с суммированием результатов отдельных циклов на каждом интервале для устранения искажений, обусловленных дрейфом спектрометрического тракта.

Рентгенодифракционный эксперимент производился на дифрактометре „ДРОН-3.0“ в геометрии отражения с использованием квазифокусировки по Бреггу–Брентано. Монохроматизация излучения для уменьшения флюоресцентного фона осуществлялась путем использования графитового монохроматора МГП-РД 50, расположенного в дифрагированном пучке. Измерения проводились с использованием $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 1.5393 \cdot 10^{-10}$ м) в режиме многократного повторного сканирования с шагом 0.2° .

Измерения диэлектрической проницаемости и электропроводности на переменном токе осуществлялись на образцах в виде тонких пластин с электродами, полученными путем нанесения серебряносодержащей пасты. Для удаления растворителя из материала электродов образцы подвергались термической обработке при температуре около 100°C в течение 1.5–2 часов.

Образцы помещали в термостат, где температура изменялась от 78 до 1000 К и контролировалась с погрешностью не более ± 0.5 К. Температурные зависимости действительной (ϵ') и мнимой (ϵ'') компонент комплексной диэлектрической проницаемости ($\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$) и проводимости (σ) были получены с использованием измерителя иммитанса E7-20 на частоте $f = 25\text{--}10^6$ Hz.

Измерения электропроводности на постоянном токе σ_{dc} осуществлялись в вакуумной камере четырехзондовым методом. Расстояние между соседними зондами составляло около 1 мм.

Температура кристаллизации материала $T_{cr} \approx 850$ К была определена методом дифференциального термического анализа.

Атомная структура аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

Усредненная рентгеновская дифрактограмма $I_X(2\theta)$ представлена на рис. 1, а. Она имеет типичный для аморфного материала вид.

Расчет радиальной функции распределения (РФР) $G_X(r)$, показанной на рис. 1, б, был выполнен с использованием методики, основанной на сплайн-аппроксимации средней линии структурного фактора и позволяющей корректно восстановить начальный участок РФР за счет использования аналитических свойств структурных функций [17].

Полученная зависимость $G_X(r)$, согласно формализму Фабера–Займана, является линейной комбинацией парциальных радиальных функций распределения $G_{ij}(r)$ для соответствующих компонентов i и j :

$$G_X(r) = \sum_{i,j} W_{Xij} G_{Xij}(r), \quad G_n(r) = \sum_{i,j} W_{nij} G_{nij}(r), \quad (1)$$

где $W_{ij} = c_i c_j f_i(0) f_j(0) / \langle f \rangle^2$ — весовые коэффициенты Фабера–Займана, $\langle f \rangle^2 = \sum_i c_i f_i^2(0)$, c_i — атомная концентрация i -го компонента, $f_i(0)$ — атомная ам-

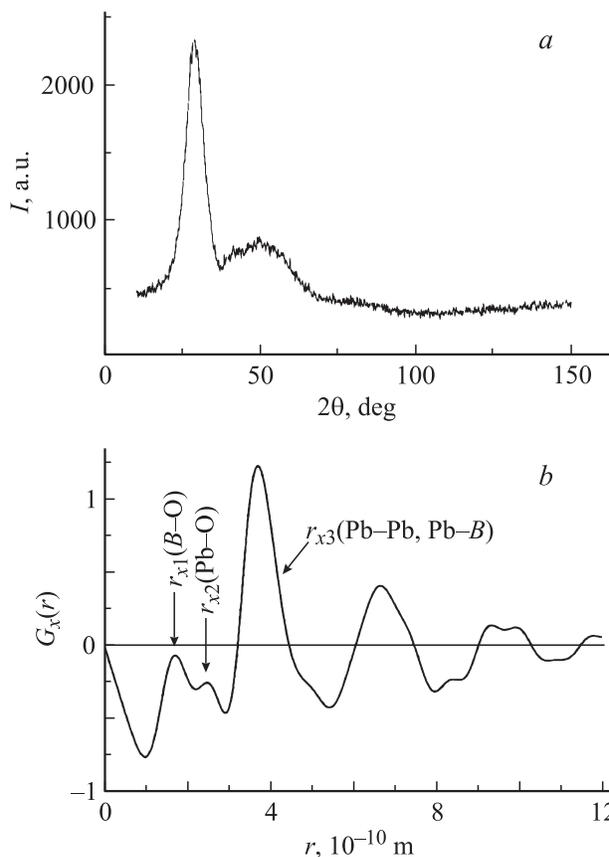


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма (а) и соответствующая приведенная радиальная функция распределения $G_X(r)$ аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (б).

плитуда рассеяния i -го компонента при волновом числе $k = 0$ [18].

Для исследуемого объекта можно выделить десять парциальных РФР: $G_{\text{Pb-Pb}}(r)$, $G_{\text{Pb-Fe}}(r)$, $G_{\text{Pb-Nb}}(r)$ и т.д. В дальнейшем будем предполагать, что ионы Fe^{3+} и Nb^{5+} являются структурно-эквивалентными вследствие близости их ионных радиусов ($r(\text{Fe}^{3+}) \approx r(\text{Nb}^{5+}) \approx 0.66 \cdot 10^{-10} \text{ м}$). Тогда аморфный $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ может быть приближенно описан формулой PbBO_3 , где $B^{4+} = \text{Fe}_{1/2}^{3+}\text{Nb}_{1/2}^{5+}$. В этом случае в общую функцию $G_X(r)$ входят всего шесть парциальных РФР, весовые коэффициенты которых, определенные с помощью формул Фабера–Займана, равны: $W_{\text{Pb-Pb}} \approx 0.346$; $W_{B-B} \approx 0.0577$; $W_{\text{O-O}} \approx 0.0296$; $W_{\text{Pb-B}} \approx 0.282$; $W_{\text{Pb-O}} \approx 0.202$ и $W_{B-O} \approx 0.083$. Сопоставление вкладов парциальных РФР с учетом их весовых коэффициентов позволяет идентифицировать пики на кривой $G_X(r)$, позиции которых определяются соответствующими межатомными расстояниями (рис. 1, б) [19].

В диапазоне значений r от $1.5 \cdot 10^{-10}$ до $5.0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ на РФР $G_X(r)$ наблюдаются три пика в окрестности позиций: $r_{X1} \approx 1.82 \cdot 10^{-10}$, $r_{X2} \approx 2.64 \cdot 10^{-10}$ и $r_{X3} \approx 3.76 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Сопоставив значения r_{X1} , r_{X2} и r_{X3} с величинами ионных радиусов элементов исследуемого соединения, можно заключить, что первые два пика отвечают межатомным расстояниям B–O и Pb–O соответственно, а третий пик отвечает атомным парам Pb–B и Pb–Pb. Этот пик имеет наибольшую интенсивность, что связано с большим значением фактора рассеяния рентгеновского излучения атомами свинца.

Проанализировав вклады парциальных РФР, с учетом значений соответствующих коэффициентов Фабера–Займана можно было бы ожидать, что пик, отчетливо наблюдаемый вблизи r_{X1} на зависимости $G_X(r)$, обусловленный вкладом атомных пар B–O, будет весьма незначительным по величине. По-видимому, его „усиление“ вызвано уменьшением разброса межатомных расстояний, образованных парами B–O вследствие сильного кулоновского взаимодействия между ионами B^{4+} и O^{2-} , способствующего их упорядочению.

Электропроводность аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ на постоянном токе

Известно, что термическая предыстория существенно влияет на физические свойства аморфного материала вследствие неравновесного его состояния. Поэтому для выяснения влияния структурной релаксации на электропроводность σ_{dc} ее измерения осуществлялись в ходе нескольких измерительных циклов „нагрев–охлаждение“, проводимых таким образом, что при каждом последующем цикле максимальная температура, до которой нагревался образец, возрастала.

Результаты измерений, полученные в ходе первого и второго измерительных циклов, показаны на рис. 2.

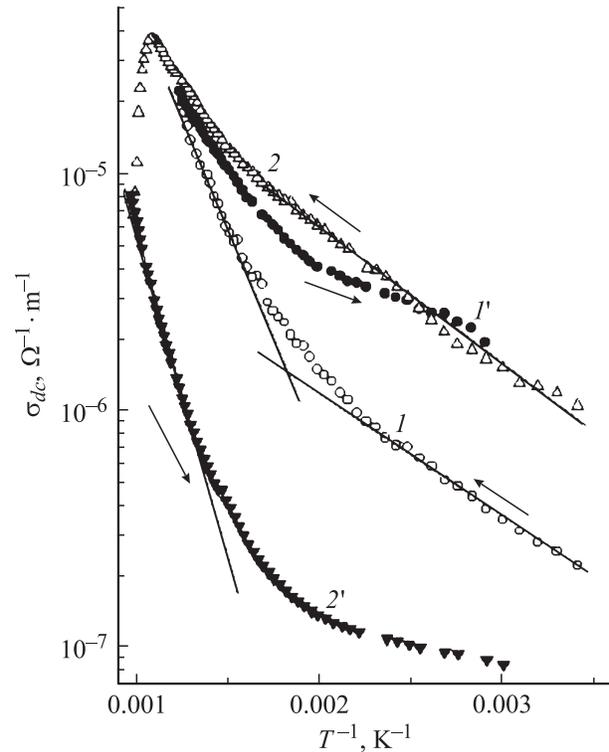


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности, измеренной по четырехзондовой схеме в ходе первого (I и I') и второго (2 и $2'$) измерительных циклов. Кривые I и 2 соответствуют нагреву, а кривые I' и $2'$ — охлаждению образца.

Видно, что зависимости $\sigma_{dc}(T)$ приближенно могут быть описаны следующим соотношением:

$$\sigma_{dc} = \sigma_{01} \exp(-W_1/k_B T) + \sigma_{02} \exp(-W_2/k_B T), \quad (2)$$

где W_1 и W_2 — значения энергии активации электропроводности, σ_{01} и σ_{02} — предэкспоненциальные множители, k_B — постоянная Больцмана. Первое слагаемое в выражении (2) дает наибольший вклад в σ_{dc} в интервале температур, лежащем существенно ниже T_{cr} . Второе слагаемое — в области температур, близких к T_{cr} . Наилучшая аппроксимация экспериментальных результатов, полученных в ходе первого измерительного цикла, была достигнута при следующих значениях параметров: $W_1 \approx 0.11 \text{ eV}$, $\sigma_{01} \approx 5.32 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$ и $W_2 \approx 0.34 \text{ eV}$, $\sigma_{02} \approx 1.12 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ м}^{-1}$.

После предварительного отжига образца во время первого цикла измерений температурный интервал, в пределах которого доминирует „низкотемпературный“ процесс, заметно расширился, а σ_{dc} увеличилась (рис. 2, кривая 2). При этом энергия W_1 изменилась мало. Таким образом, можно предположить, что наблюдаемое вблизи T_{cr} увеличение энергии активации электропроводности вызвано структурной релаксацией, влияющей на состояние электронной подсистемы.

Отметим, что определенное нами значение энергии активации W_1 электропроводности аморфного PFN близ-

ко к значениям, полученным для керамики PFN, закаленной от температуры обжига, в которой барьеры на границах зерен отсутствуют [20]. Близкие значения энергии активации электропроводности наблюдались и в других восстановленных титанатах и ниобатах со структурой перовскита [14,21] и связываются с освобождением одного из электронов, захваченных уровнями кислородных вакансий.

В результате нагрева исследуемого образца выше температуры кристаллизации происходит существенное уменьшение его электрической проводимости. При этом зависимость $\sigma_{dc}(T)$, регистрируемая в ходе охлаждения, характеризуется существенно большим значением энергии активации ($W^* \approx 0.43$ eV) по сравнению с аналогичной зависимостью, наблюдаемой для аморфного состояния (рис. 2). По-видимому, это вызвано окислением образца, а также образованием кристаллических зерен и возникновением потенциальных барьеров на их границах. Величина W^* близка к значениям энергии активации W_1 электропроводности диэлектрической керамики PFN и частично окисленных, после предварительного восстановления, керамик титанатов и ниобатов со структурой перовскита [14,21]. Эти значения энергии активации связываются с освобождением электронов с уровней однократно ионизованных кислородных вакансий [21].

Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости

Свежеприготовленные образцы аморфного PFN при комнатной температуре обладают высокими значениями низкочастотной диэлектрической проницаемости (ϵ'), сравнимыми, или даже превышающими, значения ϵ' кристаллической модификации PFN. Вместе с тем диэлектрическая проницаемость аморфного PFN сильно зависит от частоты измерительного поля (рис. 3, *a*), и при $f = 1$ MHz ϵ' имеет значение, типичное для ряда несегнетоэлектрических материалов ($\epsilon' \approx 10-20$). Дисперсии ϵ' соответствует дисперсия мнимой компоненты диэлектрической проницаемости ϵ'' . При этом зависимость $\epsilon''(f)$ проходит через максимум (рис. 3, *b*), положение которого на оси частот определяется законом Аррениуса с энергией активации $U \approx 0.47$ eV.

Следует заметить, что аналогичные диэлектрические свойства присущи ряду полупроводниковых материалов [14], в частности, несегнетоэлектрическим керамкам $AFe_{1/2}B_{1/2}O_3$ ($A = Ba, Sr, Ca; B = Nb, Ta, Sb$) [22] и связываются с проявлением поляризации максвелл-вагнеровского типа, обусловленной движением подвижных носителей заряда вблизи электрических неоднородностей.

Для определения природы таких неоднородностей в образцах аморфного PFN были проведены исследования их вольт-амперных характеристик (ВАХ).

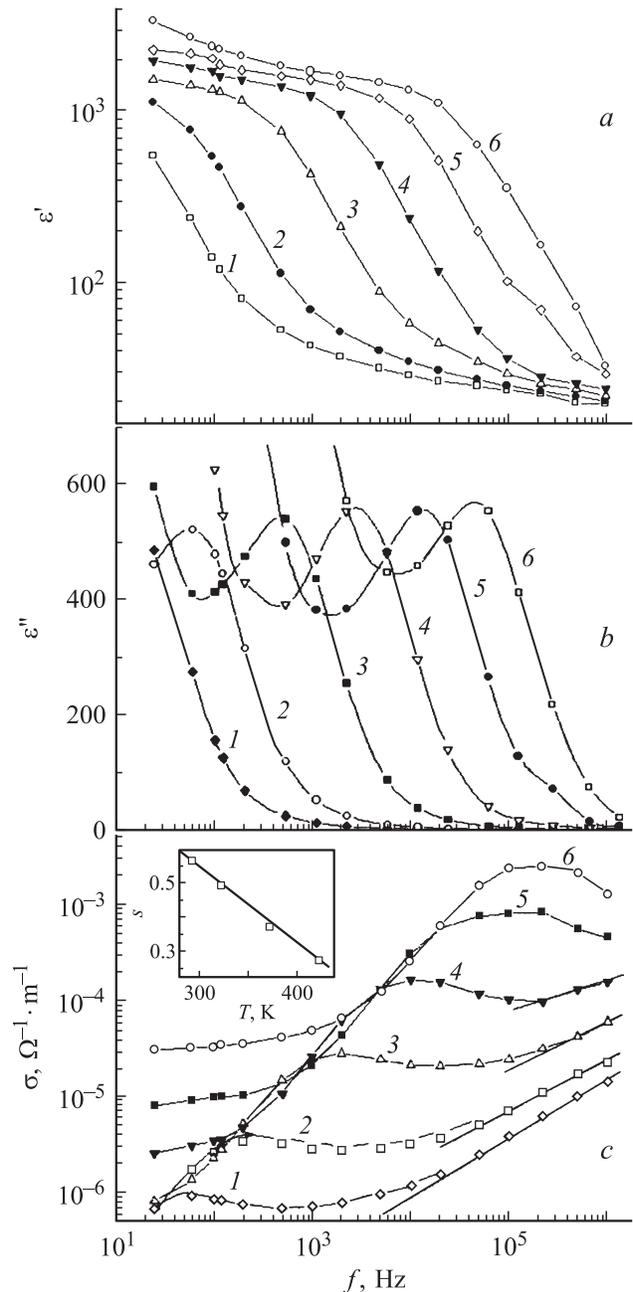


Рис. 3. Частотные зависимости ϵ' (*a*), ϵ'' (*b*) и σ (*c*) для аморфного $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ при температуре 294 (1), 323 (2), 373 (3), 423 (4), 473 (5) и 523 К (6). Вставка на рис. 3, *c* иллюстрирует температурную зависимость параметра s .

Измерения, выполненные с использованием четырехзондовой схемы, показали линейную связь между током (I) и приложенным напряжением (E). Наряду с этим измерения ВАХ образца PFN с серебряными электродами, проведенные по двухэлектродной схеме, выявили существенную нелинейность зависимостей $I(E)$, которая заметно увеличивается с ростом температуры (рис. 4).

Видно, что уже при $E \approx 5-10$ V имеет место отклонение зависимостей $I(E)$ от закона Ома. Сравнительно

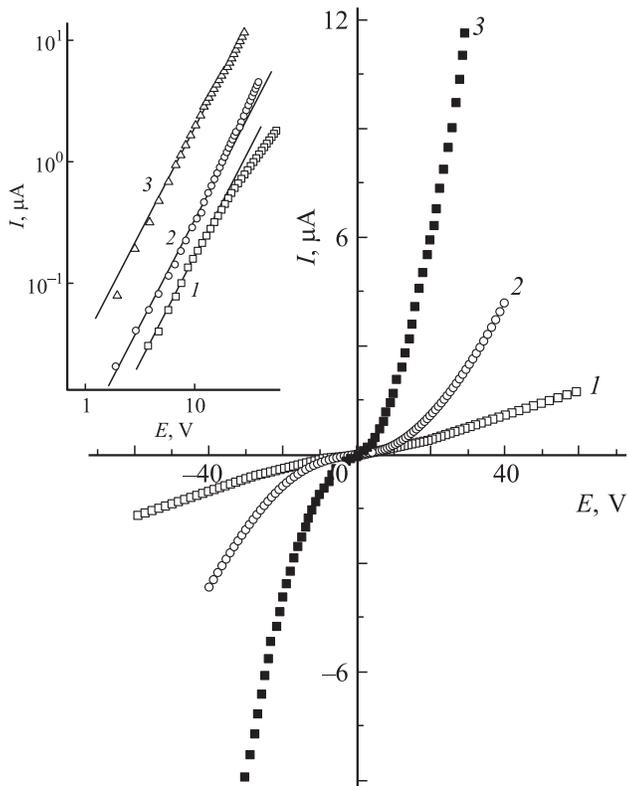


Рис. 4. Вольт-амперные характеристики образца аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ при температуре 293 (1), 323 (2) и 363 К (3). На вставке — соответствующие зависимости $I(E)$ в логарифмических координатах.

малые значения напряжения, при которых начинает проявляться нелинейность зависимости $I(E)$ свидетельствуют о том, что электрическая неоднородность исследуемых образцов обусловлена значительным вкладом тонких приэлектродных областей в их электрическое сопротивление.

Полученные в эксперименте вольт-амперные характеристики могут быть удовлетворительно описаны с привлечением механизма, учитывающего вклад в электропроводность инжекционных токов. Согласно [23], возникновение инжекционных токов приводит к ВАХ, описываемой соотношением

$$|I| \sim |E|^n, \quad (3)$$

где n — параметр.

Нетрудно убедиться, что параметр $n \approx 2$ (вставка на рис. 4), что, согласно [23], может наблюдаться в случае инжекции носителей заряда из электродов в диэлектрик, характеризующийся непрерывным спектром локализованных состояний в запрещенной зоне. Предположение о существовании такого спектра хорошо согласуется с результатами анализа частотных зависимостей σ .

Результаты исследований показали, что электрическая проводимость образца немонотонно зависит от частоты f измерительного поля. На низких частотах

значение σ практически совпадает со значением электропроводности σ_{dc} , измеренной по двухэлектродной схеме. С повышением частоты σ растет, причем кривые $\sigma(\omega)$, где $\omega = 2\pi f$, проходят через максимум, заметно смещающийся вверх по частотной шкале с повышением температуры (рис. 3, с). Температурная зависимость частоты ω_r , соответствующей максимуму кривой $\sigma(\omega)$, подчиняется закону Аррениуса:

$$\omega_r = \omega_0 \exp(-U/k_B T), \quad (4)$$

где U — энергия активации процесса, ω_0 — предэкспоненциальный множитель.

Наилучшее соответствие экспериментальной зависимости было достигнуто при значениях параметров: $\omega_0 = 6.3 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ и $U = 0.47 \text{ eV}$. Совпадение значений энергии активации, определенных по частотным зависимостям проводимости и мнимой компоненты диэлектрической проницаемости, свидетельствует о том, что наблюдаемая на кривой $\sigma(\omega)$ аномалия является следствием релаксационного процесса, связанного с перераспределением подвижных носителей заряда вблизи электродов.

В частотном интервале, лежащем выше области релаксации, где можно считать, что свойства образца определяются его объемом, а не приэлектродными слоями, дисперсия проводимости подчиняется степенному закону

$$\sigma(\omega) \sim \omega^s. \quad (5)$$

Как видно из вставки на рис. 3, с, параметр s линейно убывает с повышением температуры. Такая зависимость $s(T)$ находит объяснение в рамках модели [24], рассматривающей коррелированное вследствие кулоновского взаимодействия прыжковое движение носителей (Correlated Barrier Hopping — СВН) в приближении $\Delta \gg k_B T$, где Δ — разность энергии носителей заряда в соседних потенциальных ямах. Из данной модели следует, что:

$$s \approx 1 - 6k_B T/W_m. \quad (6)$$

Сравнение с экспериментальными данными дает для эффективной величины потенциального барьера значение $W_m \approx 0.22 \text{ eV}$. Это значение вдвое превышает энергию активации W_1 электропроводности, измеренной на постоянном токе по четырехзондовой схеме (рис. 2), что хорошо согласуется с предсказаниями теории СВН [24], согласно которой $\sigma_{dc} \sim \exp(-W_m/2k_B T)$.

Рис. 5 иллюстрирует температурные зависимости ϵ' и тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$) образца аморфного PFN, полученные на частоте 1 MHz в широком диапазоне температур. С повышением температуры в интервале $77 \leq T \leq 500 \text{ K}$ происходит относительно слабое возрастание ϵ' и $\text{tg } \delta$, а в окрестности температуры кристаллизации ($T_{cr} \approx 850 \text{ K}$) регистрируется аномалия в форме ступеньки на кривой $\epsilon'(T)$, которой соответствует отчетливый пик $\text{tg } \delta$. Положение этих аномалий совпадает с максимумом сигнала дифференциального термического анализа. (При повторных

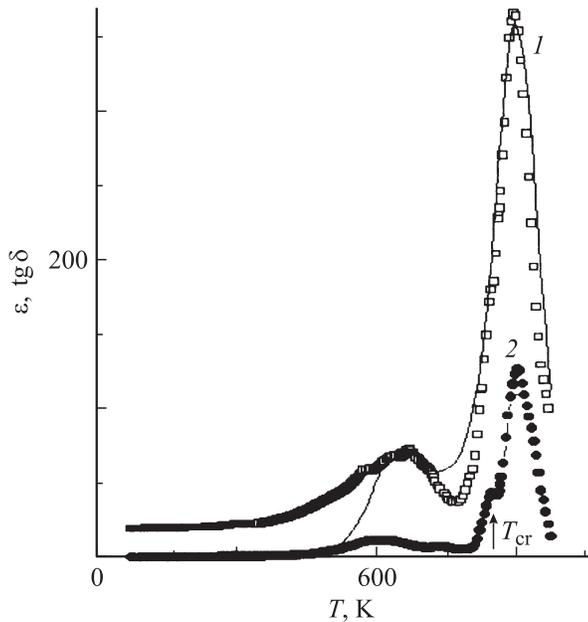


Рис. 5. Температурные зависимости ϵ' (1) и $\text{tg } \delta$ (2), полученные на частоте 1 МГц в процессе нагрева аморфного $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$. Линией показана аппроксимация экспериментальных данных с помощью формулы (8) при указанных в тексте значениях параметров.

измерениях, проводимых после кристаллизации образца, данные аномалии отсутствовали [25]).

Наряду с особенностями диэлектрического отклика, обусловленными кристаллизацией, на температурных зависимостях ϵ' и $\text{tg } \delta$ обнаружены максимумы в окрестностях 650 и 870 К. Эти максимумы наблюдаются и в случае образцов, предварительно кристаллизованных в результате термического отжига, однако их положение на оси температур и форма претерпевают заметные изменения [25].

Следует заметить, что данные аномалии не связаны с сегнетоэлектрическим фазовым переходом в PFN. Они регистрируются при температурах, существенно превышающих температуру перехода в полярную фазу в кристаллическом PFN ($T_C \approx 387$ К). Поэтому можно предположить, что обсуждаемые особенности на кривых $\epsilon'(T)$ и $\text{tg } \delta(T)$ имеют такую же природу, что и аналогичные аномалии, обнаруженные в параэлектрической фазе ряда кристаллов со структурой перовскита [26–29], а также в аморфном $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ [30]. Их появление связывается в ряде работ [26–29] с активацией заряженных дефектов решетки, в частности, кислородных вакансий.

Согласно модели [29], в случае, когда значительный вклад в диэлектрический отклик дают подвижные носители заряда, выполняется соотношение $\epsilon' \sim \sigma_{dc} \tau_p$, где $\tau_p = \tau_{p0} \exp(E_{\tau p}/k_B T)$ — время диэлектрической релаксации (τ_{p0} — параметр, имеющий размерность времени).

Поскольку проводимость возрастает с повышением температуры, а время τ_p — уменьшается, то это может

привести к появлению максимума на температурной зависимости ϵ' . В предположении, что процесс релаксации характеризуется одним временем τ_p , в работе [29] было получено следующее выражение для температурной зависимости диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\tau_p \sigma_{dc}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_p^2)}, \quad (7)$$

где ϵ_0 — универсальная электрическая постоянная, ϵ_{∞} — не зависящая от температуры составляющая диэлектрической проницаемости.

По аналогии с соотношением (7) для случая, когда вклад в электропроводность дают два механизма, а результирующая проводимость σ_{dc} может быть представлена суммой двух составляющих (σ_{dc1} и σ_{dc2}), которым соответствуют два времени релаксации (τ_{p1} и τ_{p2}), можно записать:

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\tau_{p1} \sigma_{dc1}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{p1}^2)} + \frac{\tau_{p2} \sigma_{dc2}}{\epsilon_0 (1 + \omega^2 \tau_{p2}^2)}. \quad (8)$$

Воспользовавшись полученной ранее температурной зависимостью σ_{dc} (кривая 2 на рис. 2) и соотношением (8), можно удовлетворительно описать экспериментальные результаты (сплошная линия на рис. 5) при следующих значениях параметров: $\tau_{p1} \approx 4.40 \cdot 10^{-12}$ с, $E_{\tau 1} \approx 0.57$ эВ; $\tau_{p2} \approx 4.43 \cdot 10^{-15}$ с, $E_{\tau 2} \approx 1.36$ эВ. (При вычислениях принималось во внимание, что в окрестностях „низкотемпературного“ максимума диэлектрической проницаемости $\sigma_{dc} \approx \sigma_{dc1}$, а вблизи „высокотемпературного“ максимума — $\sigma_{dc} \approx \sigma_{dc2}$).

Мессбауэровские исследования

Для выяснения типа магнитного упорядочения были проведены измерения мессбауэровских спектров аморфного, поликристаллического (керамического) и монокристаллического образцов PFN при температурах, лежащих существенно ниже и существенно выше температуры перехода в магнитоупорядоченное состояние в кристаллическом феррониобате свинца.

При комнатной температуре мессбауэровские спектры всех исследованных образцов представляли собой дублеты (рис. 6), величины изомерных сдвигов которых соответствуют иону Fe^{3+} в октаэдрическом окружении (см. таблицу).

Величина квадрупольного расщепления ΔE дублета у аморфного PFN почти в 2.5 раза больше, чем у монокристаллического и керамического образцов, где она приблизительно одинакова. Отжиг аморфного образца в течение 30 мин при 920 К, приведший к кристаллизации материала, существенно уменьшил значение квадрупольного расщепления спектров. Однако значение ΔE и после такого отжига существенно превышало аналогичную величину, регистрируемую для монокристаллического и керамического образцов.

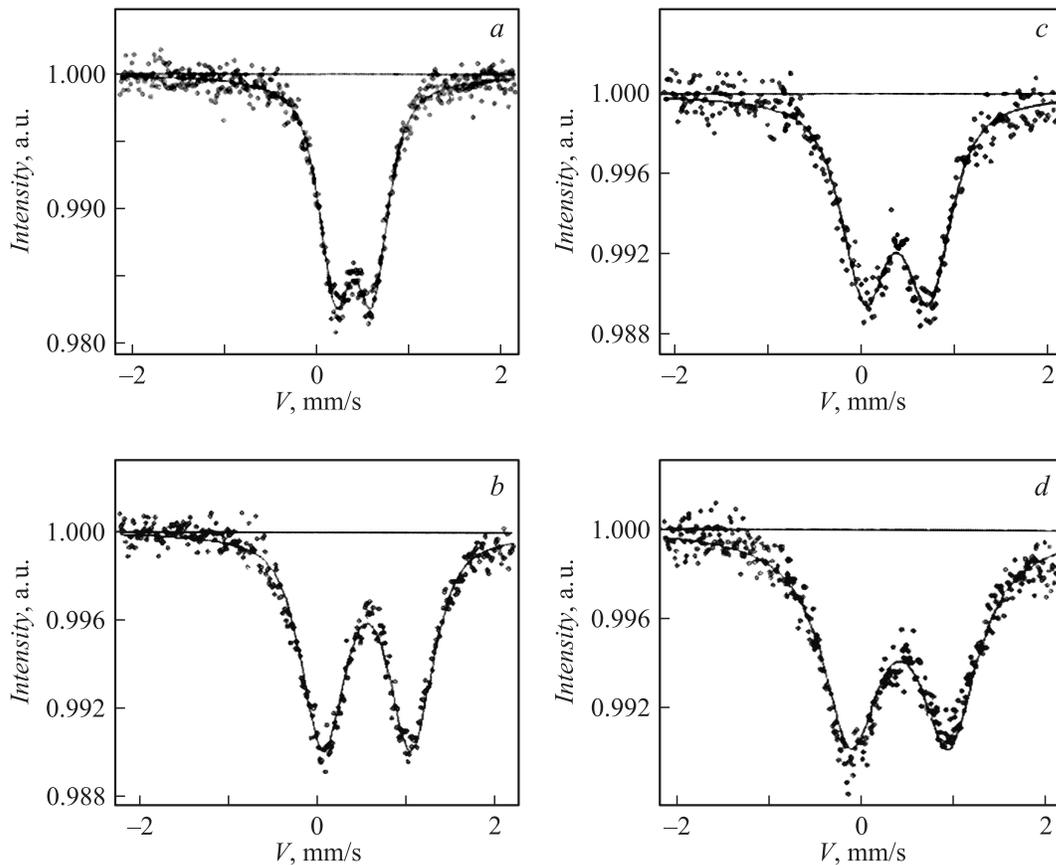


Рис. 6. Мессбауэровские спектры, полученные при 300 К (*a–c*) и при 13 К (*d*) для керамического образца PFN (*a*), аморфного PFN, отожженного в течение 30 min при 920 К (*b*) и свежеприготовленного аморфного PFN (*c, d*). Линиями показана аппроксимация экспериментальных данных дублетами, параметры которых приведены в таблице.

Возможной причиной квадрупольного расщепления в PFN является несимметричное окружение внутритриоктаэдрических ионов Fe^{3+} , обусловленное локальными неоднородностями степени композиционного упорядочения ионов Fe^{3+} и Nb^{5+} . В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что мессбауэровский спектр высокоупорядоченного перовскита $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Sb}_{1/2})\text{O}_3$, помимо дублета содержит синглет, который можно соотнести с композиционно-упорядоченными зонами, тогда как дублет связан с областями, где нарушен дальний порядок в расположении ионов [31]. Большая величина квадрупольного расщепления у аморфного феррониобата свинца свидетельствует о его сильном структурном разупорядочении.

Отметим, что близкая величина ΔE наблюдалась у аморфного BiFeO_3 [32], который при комнатной температуре также находился в парамагнитном состоянии.

Проведенные исследования показали, что при охлаждении ниже ≈ 180 К парамагнитный мессбауэровский спектр для монокристаллического и керамического образцов PFN (дублет) постепенно трансформируется в антиферромагнитный (секстет), что соответствует известным литературным данным [13,31,33].

На рис. 7 представлены температурные зависимости относительной интенсивности η парамагнитных линий резонансного поглощения, нормированных относительно своих значений при комнатной температуре.

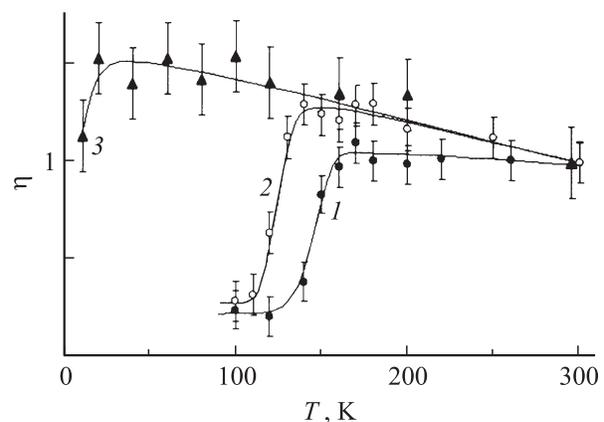


Рис. 7. Температурные зависимости относительных интенсивностей η парамагнитных линий мессбауэровского спектра, нормированных на их значения при 300 К для монокристаллического (*1*), керамического (*2*) и аморфного (*3*) образцов PFN.

Параметры мессбауэровского спектра различных образцов PFN в парамагнитной фазе

Образец	T, K	δ , mm/s	ΔE , mm/s	Γ , mm/s
Монокристалл	300	0.415 ± 0.005	0.407 ± 0.008	0.342 ± 0.013
Поликристаллический (керамика)	300	0.413 ± 0.003	0.403 ± 0.004	0.420 ± 0.008
Аморфный после отжига при 650°C в течение 30 min	300	0.360 ± 0.005	0.675 ± 0.008	0.590 ± 0.014
Аморфный	300	0.311 ± 0.003	0.989 ± 0.006	0.590 ± 0.011
	90	0.420 ± 0.003	1.004 ± 0.005	0.614 ± 0.009
	13	0.418 ± 0.004	1.048 ± 0.007	0.740 ± 0.014

Примечание: δ — изомерный химический сдвиг, ΔE — квадрупольное расщепление, Γ — ширина линии.

Резкое уменьшение η в области температур 130–150 К в случае монокристаллического и керамического образцов PFN обусловлено переходом в антиферромагнитную фазу. Середина участка резкого уменьшения $\eta(T)$ приблизительно соответствует температуре Неля T_N .

Обнаруженное в эксперименте различие значений T_N керамических и монокристаллических образцов PFN, по-видимому, вызвано различной степенью композиционного упорядочения в них ионов Fe^{3+} и Nb^{5+} [33]. В то же время спектр аморфного феррониобата свинца даже при 13 К остается парамагнитным (рис. 6, d). Вместе с тем уменьшение η при охлаждении ниже 20 К (рис. 7) и значительное увеличение ширины линий спектра (ср. рис. 6, c и 6, d) свидетельствуют о том, что при низких температурах спектр аморфного PFN начинает трансформироваться в секстет (см. таблицу).

Аналогичный вид мессбауэровского спектра и его температурная эволюция наблюдались ранее в аморфном BiFeO_3 [32] и объяснялись локальной кластеризацией спинов. При низких температурах все спины приобретают ближний антиферромагнитный порядок, причем углы между связями являются случайными, т.е. спины заморожены в случайных направлениях.

Постепенное уширение спектра, связываемое с кластеризацией спинов, наблюдалось в аморфном BiFeO_3 при охлаждении ниже 220 К. В аморфном PFN ширина спектра практически не изменяется при охлаждении до 90 К (см. таблицу). Таким образом, все описанные процессы сдвинуты в аморфном PFN, по сравнению с аморфным BiFeO_3 , в область более низких температур, по-видимому, вследствие меньшей концентрации в PFN ионов Fe^{3+} .

Заключение

Проведенные рентгенодифракционные и мессбауэровские исследования показали, что структура аморфного феррониобата свинца является существенно разупорядоченной. Нарушение порядка в расположении атомов обуславливает подавление присущих кристаллическому PFN переходов в упорядоченные состояния в дипольной

и спиновой подсистемах. На это однозначно указывают результаты диэлектрических измерений и исследований мессбауэровских спектров, проведенные в широком интервале температур.

Обнаруженные в ходе эксперимента максимумы на температурной зависимости диэлектрического отклика, по-видимому, имеют такое же происхождение, что и аналогичные аномалии, регистрируемые в параэлектрической фазе ряда сегнетоэлектрических кристаллов со структурой перовскита [26–29]. Следуя работам [26–29], можно предположить, что данные аномалии связаны с особенностями динамики заряженных дефектов решетки.

Наряду с этим результаты изучения мессбауэровских спектров позволяют говорить о том, что при низких температурах в исследуемом материале происходит „замораживание“ магнитных моментов и реализуется состояние типа спинового стекла.

Структурный беспорядок приводит к характерным температурным и частотным зависимостям электрической проводимости σ . Обнаружено, что $\sigma \sim \omega^s$, где параметр s линейно убывает с повышением температуры. Эти результаты удовлетворительно объясняются в рамках модели, описывающей коррелированные перескоки носителей заряда между локализованными состояниями, характеризующимися широким распределением энергий минимумов потенциальных ям Δ [24]. С учетом результатов структурных рентгеновских и мессбауэровских исследований предположение о существовании такого распределения Δ представляется обоснованным.

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты № 08-02-01089, 05-02-90568 ННС и (проект № Р 05-010-1).

Список литературы

- [1] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела / Пер. с нем. М.: Мир, 1986. 556 с.
- [2] Glass A.M., Lines M.E. et al. // Appl. Phys. Lett. 1977. Vol. 31. P. 249.
- [3] Glass A.M., K. Nassau, and J.W. Shiever // J. Appl. Phys. 1977. Vol. 48. P. 5213.

- [4] Takashige M., Nakamura T. // J. Phys. Soc. Japn. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 143.
- [5] Nakamura T., Takashige M. // J. Phys. Soc. Japn. 1980. Vol. 49. Suppl. B. P. 38.
- [6] Nakamura T., Takashige M., Terauchi H., Miura Yu., Lawless W.N. // J. J. Appl. Phys. 1984. Vol. 23. P. 1265.
- [7] Multani N.S., Ayyub P., Palkar V.R. et al. // Bull. Matter. Sci. 1984. Vol. 6. N 2. P. 327.
- [8] Rao V.U.M., Srinivasan G. // Appl. Phys. Lett. 1991. Vol. 58. P. 2441.
- [9] Xu Yu. and Mackenzie J.D. // Integrated Ferroelectrics. 1992. Vol. 1. P. 17.
- [10] Bahgat A.A. and Kamel T.M. // Phys. Rev. B. 2000. Vol. 63. P. 12 101.
- [11] Korotkov L.N., Gridnev S.A., Khodorov A.A. // Ferroelectrics. 2003. Vol. 286. P. 101.
- [12] Shiosaki T. and Shimizu T. // Ferroelectrics. 1995. Vol. 170. P. 47.
- [13] Вевецев Ю.Н., Гагулин В.В., Любимов В.Н. Сегнетомагнетики. М.: Наука, 1982. 224 С.
- [14] Раевский И.П., Прокопало О.И., Панич А.Е., Бондаренко Е.И., Павлов А.Н. Электрическая проводимость и позисторный эффект в оксидах семейства перовскита. Ростов-на-Дону: Изд-во Сев.-Кавказ. науч. центра высш. школы, 2002. 266 С.
- [15] Дулькин Е.А., Раевский И.П., Емельянов С.М. // ФТТ. 1997. Т. 39. Вып. 2. С. 363.
- [16] Брюгеман С.А., Китаев В.В., Кубрин С.П., Сарычев Д.А. // „Мессбауэровская спектроскопия и ее применения“. Тез. докл. Междунар. НТК, 21–25 июня 2004 г. Екатеринбург: ИФМ УрО РАН, 2004, С. 180.
- [17] Bataronov I.L., Posmet'ev V.V., Barmin Yu.V. // Ferroelectrics. 2004. Vol. 307. P. 191.
- [18] Займан Дж. Модели беспорядка. Теоретическая физика однородно неупорядоченных систем. М.: Мир, 1982. 592 С.
- [19] Посметьев В.В., Коротков Л.Н., Набережных А.А. // Изв. РАН. Сер. физич. 2005. Т. 69. № 8. С. 1214.
- [20] Раевский И.П., Малицкая М.А., Трусова С.А., Коломин Л.Г. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 3. С. 856.
- [21] Raevski I.P., Maksimov S.M., Fisenko A.V., Prosandeev S.A., Osipenko I.A., Tarasenko P.F. // J. Phys. Condens. Matter. 1998. Vol. 10. N 36. P. 8015.
- [22] Raevski I.P., Prosandeev S.A., Bogatin A.S., Malitskaya M.A., Jastrabik L. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 93. N 7. P. 4130.
- [23] Ламперт М., Марк П. Инжекционные токи в твердых телах. М.: Мир, 1973. 416 с.
- [24] Elliott S.R. // Phil. mag. B. 1978. Vol. 37. N 5. P. 553–560.
- [25] Korotkov L., Gridnev S., Klimentova T., Dvornikov V., Posmet'ev V., Urasov D., Barmin Yu., Kozhukhar S. // Ferroelectrics. 2004. Vol. 302. P. 187–192.
- [26] Stumpe R., Wagner D., Bauerle D. // Phys. Stat. Sol. A. 1983. Vol. 75. P. 143.
- [27] Schmidt V.H., Tuthill G.F., Tu C.-S., Schogoleva T.V. // Ferroelectrics. 1997. Vol. 199. P. 51.
- [28] Baranov A.I. // Ferroelectrics. 2003. Vol. 285. P. 225.
- [29] Kang B.S., Choi S.K., Park C.H. // J. Appl. Phys. 2003. Vol. 94. N 3. P. 1904–1911.
- [30] Korotkov L., Gridnev S., Dvornikov V., Kozhukhar S., Posmet'ev V. // Ferroelectrics. 2004. Vol. 298. P. 183.
- [31] Раевский И.П., Сарычев Д.А., Брюгеман С.А., Резниченко Л.А., Шилкина Л.А., Разумовская О.Н., Николаев В.С., Вышатко Н.П., Салак А.Н. // Кристаллография. 2002. Т. 44. № 6. С. 1081.
- [32] Nakamura S., Ikeda N., Tanaka M. // J. Appl. Phys. 1993. Vol. 74. N 9. P. 5652.
- [33] Раевский И.П., Китаев В.В., Брюгеман С.А., Сарычев Д.А., Богатин А.С., Николаев В.С., Богатина С.А., Шилкина Л.А. // Изв. РАН. Сер. физич. 2003. Т. 67. № 7. С. 963.