

ОБ АНОМАЛЬНОМ ПОВЕДЕНИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ В ФЕРРИТЕ $Fe_{1,6}Cr_{1,4}O_4$

К.П.Белов, А.Н.Горяга, В.Н.Шереметьев

Обнаружено, что у феррита $Fe_{1,6}Cr_{1,4}O_4$ при $T_c = 337$ К наблюдается аномальное поведение диэлектрической проницаемости, которое сопровождается большим изменением размеров образца. Высказано предположение, что в исследованном феррите при этой температуре имеет место переход в полярное состояние.

Согласно работам ^{1,2} у феррита-хромита, с катионным распределением $Fe_{0,4}^{2+}Fe_{0,6}^{3+}[Fe_{0,6}^{2+}Cr_{1,4}^{3+}]O_4^{2-}$, в районе $T_M \cong 200$ К наблюдается переход из парамагнитного состояния в ферримагнитное, а при $T_D \lesssim 140$ К кубическая кристаллическая решетка становится тетрагонально искаженной с $c/a > 1$. Этот структурный переход происходит вследствие кооперативного ян-теллеровского эффекта от ионов Fe_A^{2+} ($3d^6$), расположенных в тетраэдрических узлах. Проведенные месбауэровские исследования ферритов системы $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ³⁻⁵ показали, что у образцов с $x \geq 1,2$ имеет место квадрупольное расщепление и при температурах намного превышающих температуры структурных переходов. Поскольку квадрупольное расщепление является весьма чувствительным к искажениям решетки, то можно считать, что у таких ферритов при $T > T_D$ кристаллическая структура не O_h^7 , как для идеальной кубической решетки шпинели.

Как известно, в ионных соединениях одной из причин структурных искажений может являться возникновение зарядового упорядочения (сегнетоэлектрический переход). Поэтому представляло интерес выяснить какой характер имеют температурные зависимости диэлектрической проницаемости и линейного расширения у феррита $Fe_{1,6}Cr_{1,4}O_4$ при $T \gg 200$ К.

Синтез поликристаллического образца $Fe_{1,6}Cr_{1,4}O_4$ произведен по керамической технологии. Первый отжиг проводился при температуре 1100° С в течение двух часов в среде $CO_2 + H_2$. Окончательное спекание осуществлялось в той же среде при температуре 1300° С в течение четырех часов. Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы показали, что образец представляет собой однофазную шпинель.

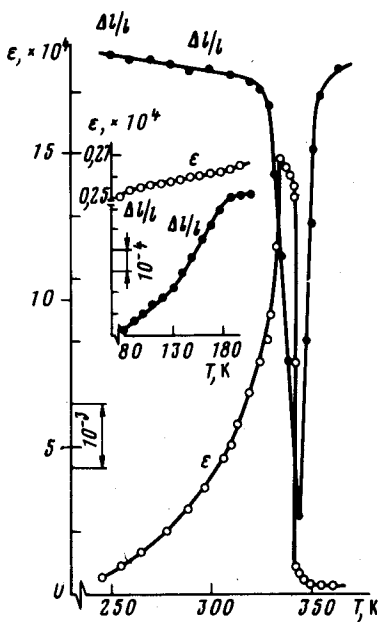


Рис. 1

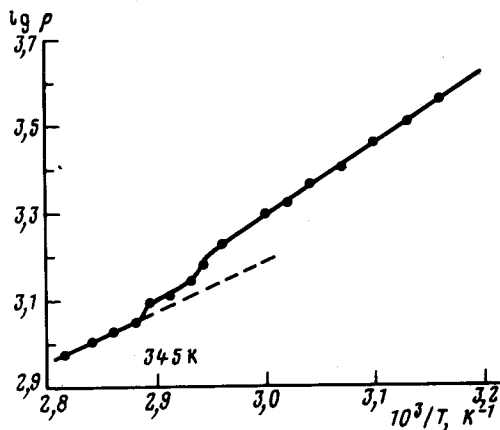


Рис. 2

Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ и линейного расширения $\Delta l/l$

Рис. 2. Температурная зависимость логарифма удельного электросопротивления

Измерения низкочастотной (статической) диэлектрической проницаемости ϵ были проведены на цифровом вольтфарадометре Р-385, используя в качестве электрических контактов индий-галлиевую пасту. Линейное расширение $\Delta l/l$ измерялось тензометрическим способом.

В результате проведенных исследований впервые обнаружено, что у образца $\text{Fe}_{1,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$ в районе $T_C \cong 337$ К диэлектрическая проницаемость ϵ и линейное расширение $\Delta l/l$ имеют такое аномальное поведение, которое обычно наблюдается у собственных сегнетоэлектриков в области перехода из параэлектрического состояния в сегнетоэлектрическое ⁶. Из рис. 1 видно, что в районе $T_C \cong 337$ К имеет место резкая аномалия диэлектрической проницаемости, которая является λ -типа, в то время как в области структурного перехода (по нашим данным $T_D \cong 130$ К) величина ϵ плавно изменяется с температурой.

Представляло интерес исследовать поведение удельного электросопротивления данного образца, поскольку у сегнетоэлектриков – полупроводников в районе фазового перехода в полярное состояние, как правило, изменяется энергия активации E ⁷. Проведенные измерения показали, что этот образец является полупроводником p -типа с величиной $\rho \cong 7 \cdot 10^3$ Ом · см при $T = 293$ К. На рис. 2 приведена температурная зависимость $\lg \rho (10^3/T)$ из которой следует, что в области $T_C \cong 337$ К происходит изменение энергии активации на $\Delta E \cong 0,08$ эВ. Таким образом, этот результат также свидетельствует в пользу нашего предположения о переходе в полярное состояние при $T_C \cong 337$ К у феррита $\text{Fe}_{1,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$. Однако не представляется возможным ответить на вопрос, является ли исследованный образец при $T < 337$ К сегнетоэлектриком или антисегнетоэлектриком, поскольку в районе этого фазового перехода данный феррит обладает малым сопротивлением, что не позволяет наложить достаточно большие постоянные электрические поля при снятии температурной зависимости $\epsilon(T)$ и петли гистерезиса электрической поляризации $P(E)$.

Изучая характер дифракционных и оптических спектров хромитов-шпинелей $\text{MgCr}_{2-x}\text{Al}_2\text{O}_4$, авторы работ ^{8,9} установили, что в образцах с большим содержанием ионов Cr^{3+} октаэдрические комплексы тетрагонально искажены, т.е. обладают локальной симметрией C_{3v} . В этом случае ионы Cr^{3+} смещены из центров октаэдров и имеют три равные короткие и три равные длинные связи с соседними ионами кислорода. Такой характер кристаллической симметрии допускает возникновение зарядового упорядочения в ионных соединениях. Не исключено, что аномальное поведение диэлектрической проницаемости ϵ образца $\text{Fe}_{1,6}\text{Cr}_{1,4}\text{O}_4$ вызвано смещением ионов Cr^{3+} из центров октаэдрических комплексов.

Литература

1. *Francombe M.H.* J. Phys. Chem. Solids, 1957, 3, 37.
2. *Robbins G.L. et al.* J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, 717.
3. *Imbert P., Martel E.* C. r. Acad. Sci., 1965, 261, 5404.
4. *Imbert P.* C. r. Acad. Sci., ser. B, 1966, 263, 767.
5. *Hartmann-Boutron F.* C. r. Acad. Sci., ser. B, 1966, 263, 1131.
6. *Смоленский Г.А. и др.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971, гл. 6.
7. *Фридкин В.М. и др.* Сегнетоэлектрики-полупроводники. М.: Наука, 1976, гл. 4, § 4.1.
8. *Grimes N.W., Collet A.I.* Phys. Stat. Solidi (B), 1973, 43, 591.
9. *Ford R.A., Hill O.F.* Spectrochim Acta, 1960, 16, 1318.

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
6 февраля 1985 г.
После переработки
23 мая 1985 г.