

Электрофизические свойства феррита $GdCaFe_2O_{5,5}$

Electrophysical properties ferrite $GdCaFe_2O_{5,5}$

Жумадилов Е.К., Мурашова З.Ф.

Карагандинский государственный технический университет (E-mail: z.murashova@mail.ru)

Қосарланған ферриттің $GdCaFe_2O_{5,5}$ электрофизикалық қасиеттеріне зерттеу жүргізілді. Ферриттің электрофизикалық қасиеттерінің температуралы тәуелділігін зерттеу оның 303–383 К және 413–493 К аралығындағы электрөткізгіштігі жартылай өткізгіштік, ал 303–413 К аралығында металға ұқсас сипатта болатыны көрсетілді. Сойер-Тауэр сұлбасы көмегімен С1-83 осциллографта электрлік гистерезис тұзағы бақыланды. Тұзақтық өлшемдерінің: ең үлкен, қалдық поляризациясы, коэрцитивтік күші анықталды. Алынған нәтижеге жүргізілген талдау синтезделген қосылысты сегнетоэлектрикке, фазалық ауысуын көмескі жартылайөткізгішке жатқызуға болатындығын дәлелдеді.

Investigation of electro-physical properties of double ferrite $GdCaFe_2O_{5,5}$ has been conducted. The exploration of the dependence of electro-physical properties obtained ferrite on temperature showed within interval of 303-383K and 413-493K the character of electro-conductivity is semiconductive. At 383-413K is metal like. With the help of S-Tower scheme in oscillographe C1-83 the loop of electrical hysteresis was noticed. The loop parameters were determined: maximum and residual polarizations, coercive force. The results of the conducted analyses permit to state that synthesis connection may be referred to segneto-electrical-semiconductors with indefinite transition.

Сложные оксидные соединения РЗЭ обладают уникальным сочетанием физических и физико-химических свойств, которые могут найти широкое применение в современной микроэлектронике и многих областях новой техники при создании материалов многофункционального назначения [1]. Наличие указанных свойств объясняется тем, что спиновые и орбитальные моменты ионов РЗЭ с незаполненными 4 f -оболочками не скомпенсированы и при определенной температуре наступает упорядочение [2]. Но главным достоинством таких соединений является то, что за счет наличия в них сильного $f-d$ -обменного взаимодействия носителей тока с магнитной подсистемой удается управлять электрическими свойствами материала с помощью магнитного поля и, наоборот, влиять на магнитную систему кристалла, изменяя концентрацию носителей тока. Таким образом, открываются принципиально новые возможности для практического применения редкоземельных магнитных полупроводников в современной электронной технике [3]. Определенный интерес вызывают синтез и исследование электрофизических свойств ферритов щелочноземельных металлов и РЗЭ, в которых часть дорогостоящего РЗЭ заменена на более дешевые щелочноземельные металлы. При этом электрофизические свойства новых ферритов имеют более перспективные характеристики.

Цель настоящей работы — исследование электрофизических характеристик феррита $GdCaFe_2O_{5,5}$.

Исследуемый феррит $GdCaFe_2O_{5,5}$ синтезирован по керамической технологии из соответствующих оксидов Gd и Fe(III) и $CaCO_3$ в лаборатории физико-химических исследований АО «Научно-производственный центр «Фитохимия»» [4].

Для исследований электрофизических свойств $GdCaFe_2O_{5,5}$ в зависимости от температуры в диапазоне от 303 К до 493 К применяли двухэлектродную систему с контактами на всей рабочей поверхности, полученную вжиганием серебряной пасты. Образцы имели вид запресованных плоскопараллельных дисков диаметром 10 мм, которые в последующем обжигали в печи с силитовыми нагревателями. Нагревательное устройство для получения нужной температуры представляло собой специальную печь цилиндрической формы для равномерного нагрева рабочего объема, скорость нагрева составляла ~5 К/мин. Температуру измеряли хромель-алюмелевой термопарой. Для исследований использовалась мостовая схема на рабочей частоте 1 кГц. Диэлектрическую проницаемость определяли по электрической емкости конденсатора с исследуемым соединением. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунках 1–2.

Из графика температурной зависимости диэлектрической проницаемости виден нелинейный характер $\varepsilon(T)$ в исследуемом температурном диапазоне с аномальными эффектами. Максимум диэлектрической проницаемости ($\varepsilon = 1160$) наблюдается в области температур от 383 до 413 К, т.е. отмеча-

ется ее размытие. Такое размытие отмечалось в ранних работах [5, 6] при исследованиях физических свойств поликристаллических образцов твердых растворов $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ при больших содержаниях BaSnO_3 . Данный аномальный эффект можно отнести к сегнетоэлектрическому фазовому переходу. Сегнетоэлектрическое состояние исследуемого соединения подтверждается хорошо выраженной петлей гистерезиса, что будет отражено ниже.

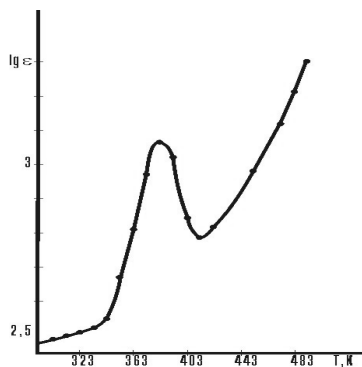


Рис. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

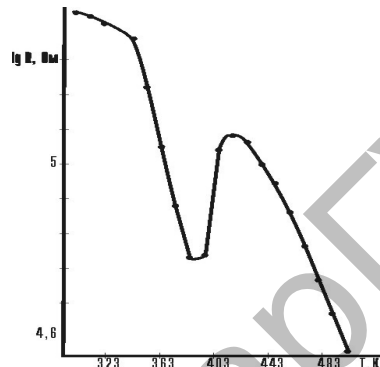


Рис. 2. Зависимость сопротивления $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ от температуры

В более поздних работах [7] обнаружено большое число сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом: твердые растворы титаната висмута в титанате стронция, многие сложные соединения и твердые растворы со структурой типа перовскита. Внимательное рассмотрение этих веществ и исследуемого в этой работе соединения позволяют выделить общую черту их строения — наличие ионов разного типа в одинаковых кристаллографических положениях. Предположение о возможности статистического распределения разных ионов позволило сделать допущение о возможности существования «замороженных» флуктуаций состава, которые приводят к размытию сегнетоэлектрического фазового перехода и к релаксационному характеру диэлектрической поляризации.

В работе [8] размытые сегнетоэлектрические фазовые переходы рассматриваются как состоящие из двух этапов: накопление областей новой сегнетоэлектрической фазы и образование бесконечных сегнетоэлектрических кластеров. Образование кластеров происходит или под действием электрического поля, или спонтанно, под действием механических напряжений, накопившихся в деформированных параэлектрических прослойках. Каждый из кластеров служит своего рода основой, зародышем образующегося домена. Таким образом, качественно кинетику такого размытого фазового перехода, λ -образной зависимости диэлектрической проницаемости от температуры, наблюдаемой нами в изучаемом соединении, можно представить следующим образом. Пусть температура будет значительно выше средней температуры Кюри T_{cp} , но ниже, чем локальная температура Кюри T_l . Тогда на участках с максимальными T_l возникают зародыши сегнетоэлектрической фазы, т.е. образуются полярные области, окруженные неполярной фазой с меньшей локальной температурой Кюри.

Пока температура относительно высока, полярных областей мало, и они удалены друг от друга на большие расстояния, так что силами взаимодействия можно пренебречь. При снижении температуры происходит два процесса: разрастание уже имеющихся полярных областей за счет прилегающих к ним участков параэлектрической фазы и появление новых полярных областей. По мере уменьшения расстояния между этими областями взаимодействие усиливается. При этом между различно ориентированными полярными областями остаются прослойки параэлектрической фазы. Такого рода прослойки препятствуют слиянию полярных областей в бесконечный сегнетоэлектрический кластер с единым направлением вектора спонтанности поляризации.

При $T = T_{cp}$ (в области размытого перехода), где объем сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз одинаков, домен можно представить как некое сложное переплетение двух взаимно проникающих, сильно разветвленных кластеров сегнетоэлектрической и параэлектрической фаз. При температуре ниже T_{cp} доменная структура разрастается постепенно на весь кристалл, но с сохраняющимися неполярными островками, число которых постепенно снижается, по мере сохранения и удаления от T_{cp} .

При таком рассмотрении размытого фазового перехода мы сталкиваемся с важной ролью гетерофазных флуктуаций. При температуре образца выше температуры какого-либо участка кристалла в

стабильном параэлектрическом состоянии под действием тепловых флуктуаций время от времени возникает спонтанная поляризация (сегнетоэлектрическая фаза). Эта флуктуация тем реже, чем больше разность температур, т.е. спонтанная поляризация стабилизируется.

Наличие аномалий обнаруживается и при рассмотрении температурной зависимости электропроводности (сопротивления) исследуемого соединения (рис.2). Температурный интервал фазового перехода такой же, как и для температурной зависимости диэлектрической проницаемости, имеет черты фазового перехода первого рода. (Последнее будет являться предметом отдельной публикации авторов данной работы.)

В монографии К.Окадзаки «Технология керамических диэлектриков» [9] приведены данные по характеристике области Кюри для ряда керамических сегнетоэлектриков. В частности, для титаната бария нижняя T_H и верхняя T_B границы области Кюри составляют 385,2 К и 403,3 К соответственно. Титанат бария-стронция $T_H = 226$ К, $T_B = 291$ К; титанат бария-свинца $T_H = 491$ К, $T_B = 518$ К; титанат бария-кальция $T_B - T_H = (10 \div 15)$ К, метаниобат свинца $T_H = 841$ К, $T_B = 869$ К. Такую аномалию характеризует скачок электропроводности в точке перехода (причем электропроводность при переходе из сегнетоэлектрической в смежную с ней параэлектрическую фазу уменьшается).

В приведенной зависимости сопротивления от температуры для керамики $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ можно отметить четыре области, в которых характер электропроводности различен. Так, в частности, рост электропроводности (уменьшение сопротивления) наблюдается в интервалах 303–343 К, 343–383 К и 413–493 К, причем характер электропроводности различный. Указанная зависимость характерна для полупроводниковых материалов, т.е. образец, по-видимому, относится к сегнетоэлектрикам-полупроводникам.

Расчет ширины запрещенной зоны проводился следующим образом.

Формула для температурной зависимости электропроводности полупроводников имеет вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (1)$$

Как известно, сопротивление определяется по формуле

$$R = \rho \frac{l}{S} = \frac{l}{\sigma S}, \quad (2)$$

где ρ — удельное сопротивление; l и S — длина и площадь поперечного сечения образца соответственно. Подставив значение σ из выражения (1) в (2), получим:

$$R = \frac{l}{\sigma_0 S} \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (3)$$

Введя обозначение $R_0 = \frac{l}{\sigma_0 S}$, окончательно получим:

$$R = R_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{2kT}\right). \quad (4)$$

Формула (4) лежит в основе одного из методов определения ширины запрещенной зоны полупроводников.

После логарифмирования формулы (4) получаем:

$$\ln R = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT}. \quad (5)$$

Запишем это выражение для температур T_1 и T_2 , обозначив соответствующие им сопротивления R_1 и R_2 :

$$\ln R_1 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_1}; \quad \ln R_2 = \ln R_0 + \frac{\Delta E}{2kT_2}. \quad (6)$$

Вычитая второе равенство из первого и исключая R_0 , получим:

$$\ln R_1 - \ln R_2 = \frac{\Delta E}{2k} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) = \frac{\Delta E (T_2 - T_1)}{2kT_1 T_2}. \quad (7)$$

Из последнего выражения имеем ΔE :

$$\Delta E = \frac{2kT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} = \frac{2kT_1 T_2}{0,43(T_2 - T_1)} \lg \frac{R_1}{R_2}. \quad (8)$$

Рассчитанная нами ширина запрещенной зоны составляет: для интервала 303–343 К — 0,27 эВ, 343–383 К — 2,86 эВ, 413–493 К — 2,45 эВ. Таким образом, относительно устойчивая сегнетоэлектрическая фаза в области 303–343 К переходит в параэлектрическую с ростом ширины запрещенной зоны более чем в десять раз. В области более высоких температур (413–493 К) переход из пара в сегнетоэлектрическую фазу заметно ниже. Возможно, это объясняется отмеченной выше тепловой флуктуацией. Можно предположить, что метастабильное состояние в сегнетоэлектрической фазе в области 343–383 К выше, чем в области 413–493 К.

Резкий скачок в характере электропроводности наблюдается при 383 К. Образец при этом от полупроводникового характера резко переходит к метастабильному. Наблюдаемый рост сопротивления характеризуется положительным температурным коэффициентом сопротивления, равным $0,05 \text{ K}^{-1}$. Аномальная электропроводность при 383 К для $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$ свидетельствует о возможном при этой температуре фазовом переходе. Скачкообразный характер этой аномалии существенно увеличивает вероятность наличия именно фазового перехода.

По определению сегнетоэлектриками называется группа кристаллических диэлектриков, обладающих в определенном интервале температур самопроизвольной (спонтанной) поляризацией, которая сильно изменяется под влиянием внешних воздействий — электрического поля, деформации, изменения температуры. Поляризация сегнетоэлектрического образца во внешнем электрическом поле состоит, во-первых, в смещении границ доменов и росте размеров тех доменов, векторы электрических моментов которых близки по направлению к напряженности внешнего поля, и, во-вторых, в повороте электрических моментов доменов по полю. В достаточно сильном поле достигается состояние насыщения, когда весь образец однородно поляризован по полю и его поляризованность не изменяется при дальнейшем увеличении напряженности внешнего поля. Одна из самых важных отличительных характеристик сегнетоэлектриков — явление диэлектрического гистерезиса. Наличие петли гистерезиса, описывающей зависимость между электрической индукцией и напряженностью электрического поля на образце, обнаружено у исследуемого образца $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$. Наиболее распространенный способ основан на получении с помощью схем Сойера-Тауэра петли гистерезиса. Хорошо наблюдаемая на осциллографе С1–83 петля гистерезиса нами была получена (рис. 3).

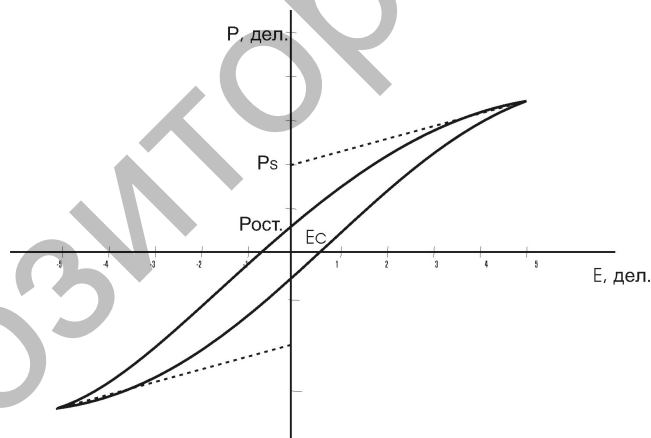


Рис 3. Петля диэлектрического гистерезиса $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$

Основные её параметры следующие: найденная по насыщению величина поляризации составляет $0,15 \text{ мкКл/см}^2$ (P_s) при напряжённости $E = 1,7 \text{ кВ/см}$; остаточная поляризация $P_{ост} = 0,025 \text{ мкКл/см}^2$, коэрцитивная сила $E_c = 0,02 \text{ кВ/см}$. Таким образом, то, что исследуемый образец представляет собой сегнетоэлектрик, не вызывает сомнений. Исследована динамика петли гистерезиса при нагревании образца $\text{GdCaFe}_2\text{O}_{5,5}$, т.е. температурные зависимости $P_s(T)$ и $E_s(T)$. Отмечено, что, начиная с 380 К, петля вырождается в прямую линию, т.е. происходит переход вещества из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. При температурах выше 413 К наблюдалась двойная петля, что, по-видимому, свидетельствует об образовании антисегнетоэлектрической фазы.

References

1. *Nabokov M.N., Shevchenko V.J.* Structure and properties of thin films on the basis of connections of rare-earth metals // Magazine of the All-Union chemical society of D.I.Mendeleyev. — 1981. — Vol. 36. — № 6. — P. 31–39.
2. *Zhuze V.P.* Optical properties of rare-earth semiconductors // Magazine of the All-Union chemical society of D.I.Mendeleyev. — 1981. — Vol. 36. — № 6. — P. 95–102.
3. *Smirnov I.A.* Rare-earth semiconductors — a prospects of the development and using // Magazine of the All-Union chemical society of D.I.Mendeleyev. — 1981. — Vol. 36. — № 6. — P. 2.
4. *Kasenov B.K., Sergazina S.M., Mustafin E.S. et al.* Radiographic research $GdMe^{II}Fe_2O_{5,5}$ (Me^{II} — Mg, Ca, Sr, Ba) // Chemical magazine of Kazakhstan. — 2006. — № 2. — P. 39–41.
5. *Smolenskiy G.A., Bokov V.A., Isupov V.A.* The crystals possessing simultaneously electric and magnetic streamlining. — Rostov: Publishing house of the Rostov university, 1968. — P. 129–154.
6. *Tomashpolskiy J.J., Venetsev J.N., Zhdanov G.S.* To question about intercoupling person dielectric and magnetic characteristic in segnetomagnetism // ZHTEV. — 1964. — Vol. 46. — № 5. — P. 1921–1923.
7. *Levanjuk A.P., Sannikov D.G.* Nesobstvennyye ferroelectrics // The successes of the physical sciences. — 1974. — Vol. 112. — № 4. — P. 561–589.
8. *Venetsev J.N., Muromtsev V.I., Solovayev S.P.* Finding to correlations between person warm-up point and system energy level material // DAS USSR. — 1976. — Vol. 230 — № 1. — P. 121–124.
9. *Okadzaki K.* Technology of ceramical dielectrics — M.: Energy, 1976. — 441 p.

УДК 535.373.2

Исследование экситон-фононного взаимодействия методом двухчастичных функций Грина

Investigation of exciton-phonon interaction by two-partial Green functions method

Мырзахмет М.К.

Евразийский национальный университет им. Л.Н.Гумилева, Астана (e-mail: myrzakmet@mail.ru)

Экситон-экситондық өзара әрекет етуін ескермей экситондардың аз мөлшердегі концентрация жүйесі қарастырылған. Экситондардың электрондар мен тесіктердің екінші қайталанған кванттануы ферми операторлардан бозе-операторларға өтуі қолданылған. Экситон-фонондық өзара әрекет етуі зерттелген. Экситонды құрайтын импульс бөлшектерінің айырмасы осы импульстермен салыстырғанда аз мөлшерде қабылданған (әлсіз байланысты жақындату). Бастапқы термодинамикалық шамаларын шығаруға қажет аналитикалық теңдік алынған.

The system with small concentration of excitons in neglect exciton-exiton interaction is viewed. Transition from fermi-operators of secondary quantization of electrons and holes to boze-functionals of excitons is used. Exciton-phonon interaction is explored. Analytical expression for a deduction of the basic thermodynamic quantities is gained.

Гамильтониан электрон-фононной системы с кулоновским взаимодействием можно представить в следующем виде:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}; \quad (1)$$

$$H_0 = \sum_k E(k) a_k^+ a_k + \sum_q \omega(q) b_q^+ b_q; \quad (2)$$

$$H_{\text{int}} = \sum_{qk} g(q) \sqrt{\frac{\omega(q)}{2V}} a_{k+q}^+ a_k \left(b_q + b_{-q}^+ \right) + \frac{1}{2V} \sum_{qk_1 k_2, q+0} v(q) a_{k_1+q}^+ a_{k_2-q}^+ a_{k_2} a_{k_1}. \quad (3)$$

Здесь a_k^+ и a_k — операторы рождения и уничтожения электрона с импульсом k ; b_q^+ и b_q — операторы рождения и уничтожения фонона с импульсом q .