

Электродинамические характеристики твердых растворов $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ в широком спектральном диапазоне

© Г.А. Командин¹, О.Е. Породинков^{1,¶}, С.В. Чучупал¹, Д.С. Серегин²,
И.Е. Спектор¹, Ю.Г. Гончаров¹, А.А. Буш², А.Ф. Королева², В.И. Торгашев³

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,
Москва, Россия

² Московский технологический университет (МИРЭА),
Москва, Россия

³ Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

¶ E-mail: oleg.porodinkov@yandex.ru

(Поступила в Редакцию 24 мая 2018 г.)

Методами широкополосной диэлектрической спектроскопии изучено влияние замещения ионов Fe^{3+} на ионы Sc^{3+} в системе твердых растворов семейства перовскита $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ на функцию диэлектрического отклика в диапазоне частот от 120 Hz до 100 THz ($4 \cdot 10^{-9} - 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$). Полученные экспериментальные данные проанализированы в рамках многопараметрических моделей дисперсии. Обсуждается эволюция дисперсионных параметров полос поглощения от степени катионного замещения в *B*-позиции базиса перовскита ABO_3 .

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-02-00223, синтез керамик и проведение измерений в низкочастотном диапазоне финансировались по проекту № 3.1099.2017/ПЧ гос. задания Министерства образования и науки РФ.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46724.145

1. Введение

Материалы, обладающие высокими значениями диэлектрической проницаемости (*high-k*-dielectrics), представляют не только явный практический интерес для электроники и микроэлектроники [1,2], но также являются актуальными объектами исследований фундаментальных характеристик твердых тел, в частности, поляризации и ее связи с динамикой эффективных зарядов электродипольных возбуждений. Среди многообразия *high-k*-диэлектриков особое место занимают материалы, относящиеся к структурному семейству перовскита. В силу их сравнительно простой кристаллической структуры глубоко проработаны вопросы, связанные с моделированием динамики кристаллической решетки и расчетами из первых принципов. Структура перовскита открывает широкие возможности контролируемого управления электродинамическими параметрами материалов путем изо- либо гетеро-валентного замещения атомов в катионных позициях [3,4]. Многообразие физических эффектов, открытых в кристаллах и керамиках структурного семейства перовскита, обусловило и широкое практическое применение данных материалов, связанное с возможностью управления величинами диэлектрической проницаемости, потерь, температур фазовых переходов.

Важными объектами исследований с фундаментальной и практической точек зрения являются материалы, содержащие магнитные ионы. Взаимодействие спиновой и электродипольной подсистем в таких перовскитах

обуславливает их магнитоэлектрические свойства, широко используемые на практике. Магнитное состояние требует наличия *d*-электронов, которые являются одним из факторов, способствующих переходу к centrosymmetric структуре и подавлению спонтанной поляризации. Вместе с тем, в двойных перовскитах $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$, содержащих катионы с неподеленными электронными парами (lone electron pairs), нецентросимметричность структуры может сохраняться за счет стереохимической активности таких катионов [5]. К таким материалам относятся ферровольфрамат $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$ (PFWO) и скандий-вольфрамат $\text{PbSc}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PSWO) свинца. В сложных оксидах с ионом Fe^{3+} в *B*-позиции перовскита $\text{A}(\text{B}'_{1-y}\text{B}''_y)\text{O}_3$, где $y = 1/2$ или $1/3$, возможно возникновение сегнетомагнитных свойств, что делает эти материалы перспективными для микроэлектроники [6].

Ферровольфрамат свинца имеет кубическую просторанственную группу $Pm\bar{3}m$ с постоянной решетки $a = 3.98 \text{ \AA}$. Позиции *A* перовскита заняты катионами Pb^{2+} . Разупорядочение в заполнении октаэдрических позиций *B* катионами Fe^{3+} и W^{6+} [7] обусловлено близкими ионными радиусами этих катионов. Следствием разупорядочения Fe^{3+} в *B*-позициях является формирование антиферромагнитного состояния с температурой Нееля 340 К, которое при температурах ниже 150–200 К сосуществует с сегнетоэлектрическим релаксорным состоянием [8–11]. Структура остается центросимметричной, а полярное состояние в этих материалах [7] формируется за счет смещения ионов

из симметричных позиций, что приводит к образованию полярных нано-областей. Локальная симметрия отклоняется от идеальной кубической, чем и объясняется формирование сегнетоэлектрических релаксорных свойств [12]. В работе [13] выдвинуто предположение, что упорядочение в системе PFWO может приводить к образованию двух неэквивалентных подрешеток с антипараллельными спинами и формированию ферромагнитного состояния. Диэлектрические характеристики чистого PFWO сильно зависят от условий приготовления, что коррелирует с разупорядоченностью в *B*-позиции структуры перовскита. Замещение катиона на другой с отличающимся ионным радиусом способствует образованию подрешеток и стабилизации как магнитных, так и полярных электрических свойств. С этой целью ранее были проведены работы по синтезу и исследованию системы $\text{Pb}(\text{Fe:Mn})_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ [14].

Скандий-вольфрамат свинца PSWO имеет кубическую кристаллическую структуру $Fm\bar{3}m$ с двумя формульными единицами в элементарной ячейке [15]. Упорядочению структуры способствует большое различие ионных радиусов Sc^{3+} и W^{6+} (0.745 и 0.60 Å, соответственно). Полный химический порядок не достигается и часть позиций *B* статистически заселена катионами $\text{Sc}^{3+}/\text{W}^{6+}$. По этой причине в PSWO проявляются релаксорные свойства [16].

Сравнительно недавно было установлено, что замещение ~ 15 at.% катионов Fe^{3+} на Sc^{3+} , приводящее к частичному упорядочению в *B*-позиции перовскита, приводит к образованию ферромагнитного состояния с остаточной намагниченностью до $0.61 \mu_B/\text{ABO}_3$ f.u. [17,18]. Наряду с установлением магнитного порядка, подстановка скандия позволяет сохранить релаксорные сегнетоэлектрические свойства, в то время как подстановка Mn резко подавляет спонтанную поляризацию. В семействе перовскита $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFSWO) возможно формирование твердых растворов во всем диапазоне концентраций $0 < x < 1$. Твердые растворы PFSWO обладают релаксорными свойствами [15], для которых характерны высокие значения диэлектрической проницаемости и размытость ее температурных зависимостей [19–21]. Эта система твердых растворов получена впервые, поэтому вопрос о влиянии замещения катионов Fe^{3+} на Sc^{3+} на его электродипольные и магнитные характеристики является актуальным.

Одним из эффективных методов исследования электро- и магнитодипольных возбуждений в активных диэлектриках является широкополосная диэлектрическая спектроскопия. Ее уникальная особенность — одновременный анализ всего комплекса экспериментальных данных, полученных различными экспериментальными методиками в разных частотных диапазонах, в силу единых правил отбора [22,23]. Применение этого метода реализует не только возможность получения полной картины дисперсии электродинамических характеристик материала с охватом более 12 декад по частоте, но и

возможность анализа и оценки взаимного влияния полос поглощения различной природы.

Целью данной работы является изучение методами широкополосной диэлектрической спектроскопии твердых растворов PFSWO в широком спектральном диапазоне с целью выяснения влияния катионного замещения в *B*-позиции на их полярные характеристики и трансформацию параметров фононных спектров.

2. Экспериментальные методы

Синтез керамических образцов твердых растворов $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Sc}_x)_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ подробно описан в [15] и использован нами при изготовлении рабочих образцов. В качестве исходных компонентов использованы оксиды PbO (ч.д.а.), FeO (ч), Sc_2O_3 ОСИ 99.9 и WO_3 (ос.ч.). Температура отжига зависит от содержания скандия и повышалась от 830°C до 995°C по мере роста концентрации Sc. Для измерений было изготовлено 8 составов с содержанием Sc $x = 0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.3; 0.6; 0.7$ и 0.8. Приготовленные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии [15,24].

В низкочастотной области ($25\text{--}10^6$) Hz диэлектрические измерения выполнены с использованием измерителя иммитанса E7-20 в интервале температур $100\text{--}450$ K. В терагерцовом (THz) диапазоне частот спектры пропускания и отражения плоских полированных керамических образцов измерены на лабораторном спектрометре „Эпсилон“ [25]. В качестве источника THz-излучения в нем использованы генераторы излучения на основе ламп обратной волны (Backward Wave Oscillator — BWO) [26]. Спектры коэффициента отражения в диапазоне $(500\text{--}1100)$ GHz ($16.7\text{--}36.7$) cm^{-1} измерены по отношению к отражению референтной полированной серебряной пластинки. Спектр пропускания зарегистрирован на низкочастотном краю THz-диапазона $(71\text{--}175)$ GHz ($2.4\text{--}5.8$) cm^{-1} . Спектры отражения в инфракрасном (IR) диапазоне $(30\text{--}5000)$ cm^{-1} измерены на IR-фурье-спектрометре Bruker IFS-113v.

3. Моделирование спектров

Стандартным методом анализа полос поглощения в различных материалах является применение аддитивной трехпараметрической модели классического осциллятора. Слабый ангармонизм колебаний учтен в данной модели введением константы затухания. В этом случае дисперсия комплексной диэлектрической проницаемости $\epsilon^*(\nu)$ для выделенного кристаллографического направления представлена выражением

$$\epsilon^*(\nu) = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{\Delta\epsilon_j \nu_j}{\nu_j^2 - \nu^2 + i\gamma_j \nu}, \quad (1)$$

где ϵ_∞ — диэлектрический вклад высокочастотных процессов, $\Delta\epsilon_j$ — диэлектрический вклад *j*-ой моды,

ν_j — ее частота и γ_j — константа затухания. Суммирование проводится по всем N -модам, активным в IR-спектре в данной поляризации. Простота модели не позволяет рассматривать межмодовое взаимодействие, одним из признаков которого является выраженная асимметрия контуров полос поглощения. Взаимодействие двух поперечных мод в спектре решено в работе [27] введением комплексной константы взаимодействия $\beta = \alpha + i\delta$

$$\varepsilon(\nu) = \frac{s_1(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) + s_2(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1) - 2\sqrt{s_1s_2}(\alpha + i\nu\delta)}{(\nu_1^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_1)(\nu_2^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_2) - (\alpha + i\nu\delta)^2}, \quad (2)$$

где s_k — сила каждого взаимодействующего осциллятора, равная произведению $\Delta\varepsilon_k\nu_k$. Действительная часть α комплексной константы взаимодействия β отвечает за перенормировку частот невзаимодействующих мод, а мнимая часть δ определяет искажение симметричной лоренцевой формы. Одним из условий взаимодействия мод одинаковой поляризации является перекрытие их контуров. Применение данной модели позволило описать фоннный спектр в перовскитах [27] и взаимодействие мягкой и центральной мод в сегнетоэлектриках [28]. Область применения модели взаимодействующих осцилляторов ограничена учетом взаимодействия только двух мод. Для кубической фазы идеальной структуры перовскита фактор-групповой анализ допускает три моды симметрии F_{1u} активные в IR-спектрах. Трехкратное вырождение мод может сниматься в низкосимметричных фазах, а количество наблюдаемых линий увеличиваться. Отметим, что при упорядочении катионов в B -позициях структуры перовскита при фазовом переходе $Pm\bar{3}m \rightarrow Fm\bar{3}m$ обогащение спектра допустимо лишь одной дополнительной модой, поскольку составы колебательных представлений имеют вид

$$\Gamma_{\text{Opt}}[Pm\bar{3}m] = 3F_{1u}(\text{IR}) + F_{2u},$$

$$\Gamma_{\text{Opt}}[Fm\bar{3}m] = A_{1g}(\text{Raman}) + E_g(\text{Raman}) + F_{1g} + 2F_{2g}(\text{Raman}) + 4F_{1u}(\text{IR}) + F_{2u}.$$

Однако для рассматриваемого класса соединений допустимы существенные смещения B -катионов из центросимметричных позиций, что, как следствие, приводит к нарушению правил отбора. Так при ромбоэдрическом локальном искажении ($R\bar{3}m$) можно наблюдать 16 оптических мод в IR-спектрах, поскольку $\Gamma_{\text{Opt}}[Fm\bar{3}m] = 7A_1(\text{IR}) + 2A_2 + 9E(\text{IR})$ в этом случае.

Большое расщепление продольных (ЛО) и поперечных (ТО) частот оптических фононов, характерное для сегнетоэлектрических перовскитов [29], способствует и большому различию их констант затуханий. Плотность двухфоннных состояний вблизи ЛО- и ТО-частот могут заметно различаться, поэтому нет причины считать, что их константы затухания одинаковы. Анализ спектров со значительным расщеплением ЛО- и ТО-частот целесообразно выполнять с применением факторизованной

четырепараметрической модели дисперсии

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{LO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{LO}}}{\nu_{j\text{TO}}^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_{j\text{TO}}}, \quad (3)$$

в которой подгоночными параметрами являются частоты $\nu_{j\text{LO}}$, $\nu_{j\text{TO}}$ и константы затухания $\gamma_{j\text{LO}}$, $\gamma_{j\text{TO}}$ продольных и поперечных мод соответственно.

Выражения (1) и (3) становятся эквивалентными, если константу затухания γ заменить функцией

$$\gamma(\nu) = \gamma_{\text{TO}} - (\gamma_{\text{LO}} - \gamma_{\text{TO}}) \frac{\nu_{\text{TO}}^2 - \nu^2}{\nu_{\text{LO}}^2 - \nu_{\text{TO}}^2}. \quad (4)$$

При этом величина диэлектрического вклада моды будет определяться выражением

$$\Delta\varepsilon_j = \varepsilon_\infty \frac{\nu_{j\text{LO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{j\text{TO}}^2} \prod_{k \neq j} \frac{\nu_{k\text{LO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}{\nu_{k\text{TO}}^2 - \nu_{j\text{TO}}^2}. \quad (5)$$

Приведенные выражения описывают резонансный тип отклика, а в случае больших величин констант затухания — переторможенные моды. Дисперсия диэлектрической проницаемости в области низких частот, ниже десятка GHz, характеризуется релаксационным типом дисперсии, который традиционно представлен дебаевским типом релаксации

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon_{\text{ph}} + \frac{\Delta\varepsilon_R\nu_R}{\nu_R + i\nu}, \quad (6)$$

где $\Delta\varepsilon_{\text{ph}}$ — фоннный вклад, $\Delta\varepsilon_R$ — вклад релаксации, ν_R — частота релаксации (обратная величина от времени релаксации τ_R).

Распределение дебаевских релаксаторов может быть представлено в виде [30]

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon(\infty)} = \prod_{j=1}^N \frac{\nu_{j\text{L}}}{\nu_{j\text{T}}}, \quad (7)$$

где под $\nu_{j\text{L}}$ понимается частота, при которой $\varepsilon(\nu) = 0$, а $\nu_{j\text{T}}$ — частота, соответствующая полюсу функции $\varepsilon(\nu)$.

Выражение (6) не удовлетворяет правилу сумм, и как следствие, его применение оправдано для описания дисперсии только в частотной области релаксации. Моделирование полного спектра в рамках аддитивного приближения приводит к неприемлемым ошибкам в описании фоннного участка. Поэтому при анализе широкополосных данных оправдан переход от релаксационного к резонансному типу отклика с использованием осциллятора с большой константой затухания γ_{osc}

$$\tau_R = \frac{1}{\nu_R} = \frac{\gamma_{\text{osc}}}{\nu_{\text{osc}}^2}. \quad (8)$$

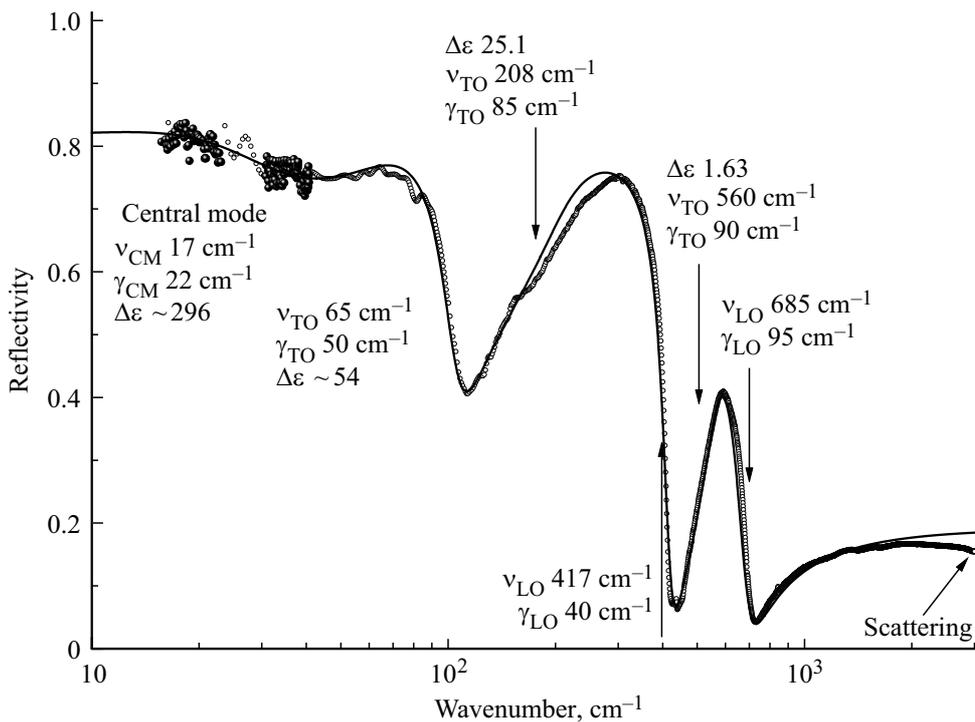


Рис. 1. Моделирование экспериментальных данных THz–IR-диапазона тремя модельными осцилляторами с добавлением низкочастотной полосы, описывающей дисперсию в области центральной моды.

4. Результаты и обсуждение

Присущее релаксорам композиционное разупорядочение является доминирующим фактором значительного уширения и перекрытия полос фононных резонансов в THz- и IR-областях. Проведение дисперсионного анализа спектров с уширенными и асимметричными полосами поглощения в рамках традиционной модели классического осциллятора приводит к существенным погрешностям в определении основных параметров — частот и диэлектрических вкладов мод. Главным образом, это связано с тем, что в модели классического осциллятора величина затухания полагается константой. Для больших величин расщепления частот продольных и поперечных мод такое допущение становится неприемлемым. В свою очередь, при использовании факторизованной модели дисперсии все четыре подгрупповых параметра — частоты и затухания продольных и поперечных мод, могут рассматриваться как константы [31]. Такой подход был использован в работе [32] для описания дисперсии диэлектрического отклика серии релаксорных керамик. Сопоставление наших данных по IR-спектрам отражения с результатами этой работы показывает, что спектры отражения твердых растворов PFSWO качественно схожи со спектрами классического релаксора PMN [33].

Для моделирования спектров IR-фононов в случае кубического перовскита со структурой $Pm\bar{3}m$ в соответствии с расчетами теоретико-группового анализа необходимо и достаточно трех лоренцианов, описывающих F_{1u} -моды. Однако для описания колебаний типа $B'-B''$

упорядоченной структуры $Fm\bar{3}m$ необходимо введение в модельный спектр четвертого лоренциана [33,34]. С увеличением числа формульных единиц в ячейке следует ожидать роста числа активных в IR-спектрах колебаний. Таким образом, рассматривая эволюцию параметров $B'-B''$ -мод в зависимости от соотношения концентраций Fe и Sc появляется возможность проанализировать особенности диэлектрического отклика в связи с композиционным разупорядочением.

На рис. 1 точками показан экспериментальный спектр отражения керамики PFSWO с концентрацией Sc 30%. Дисперсия на низкочастотном краю может быть интерпретирована как центральная мода. Отклонение расчетного спектра, показанного сплошной линией, от экспериментальных данных в области 200–300 cm^{-1} указывает на наличие дополнительной полосы поглощения, обусловленной по аналогии с данными работы [32] $B'-B''$ -колебаниями. Особенность описания этой полосы заключается в использовании инвертированного осциллятора, для которого частота продольной оптической моды LO_j меньше частоты связанной с ней поперечной TO_j [33,35–37].

Традиционный подход экспериментального исследования дисперсии диэлектрической проницаемости в THz-диапазоне заключается в измерении спектров комплексного коэффициента пропускания [38–40]. Мы исследовали керамические образцы, из которых сделать тонкие пластины ($\sim 100 \mu\text{m}$) для измерения спектров пропускания не представляется возможным из-за хрупкости материала. Поэтому для низкочастотной привязки

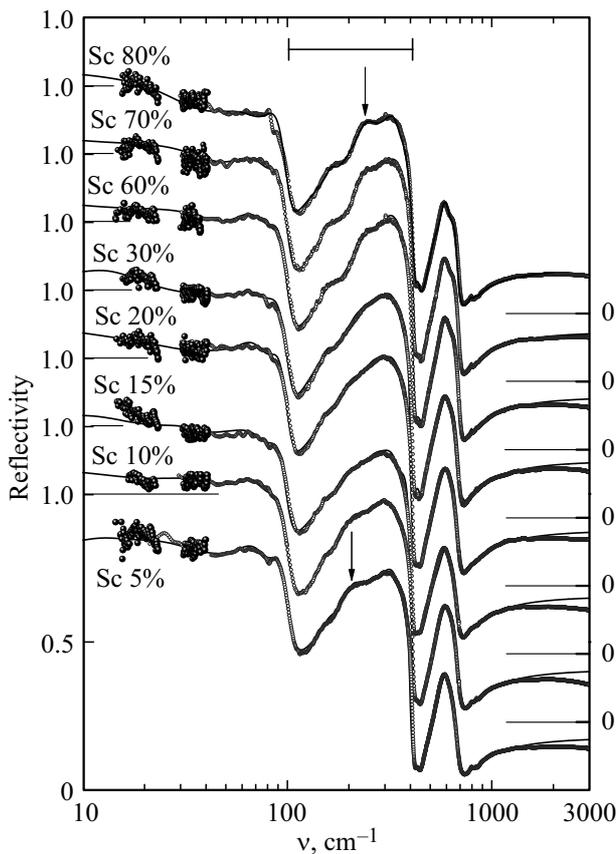


Рис. 2. Спектры отражения твердых растворов $Pb(Fe_{1-x}Sc_x)_{2/3}W_{1/3}O_3$ в THz–IR-диапазонах. Крупные точки — экспериментальные данные, полученные на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре, маленькие точки — данные IR-фурье-спектроскопии. Сплошная линия — спектр, рассчитанный по четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии.

были измерены спектры отражения на субмиллиметровом ЛОВ-спектрометре. Экспериментальные данные показаны на рис. 1 крупными точками.

Эволюция спектров отражения по мере изменения концентрации Fe–Sc в твердых растворах PFSWO показана на рис. 2. Следует отметить качественное сходство спектров для всех концентраций. При этом изменения концентрации Fe–Sc в позиции B' катионов существенным образом влияет на среднюю полосу в области $100\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ (отмечена на рисунке отрезком). Это полностью соответствует результатам ранее опубликованных работ о влиянии на характер дисперсии в этой частотной области колебаний типа $B'-B''$. Низкочастотное крыло этой полосы наиболее размыто для концентраций Sc 15–20%. Для керамик с высокими концентрациями Fe или Sc, по мере приближения к краям фазовой диаграммы, проявляется структура этой полосы. Характерно частотное смещение „особенности“, помеченной стрелкой, с $200\text{ к }250\text{ cm}^{-1}$. Это коррелирует с замещением ионов железа с атомной массой 55.84 и более легким скандием с атомной массой 44.9 и.

На рис. 3 приведены расчетные спектры мнимой части диэлектрической проницаемости, максимумы которой близки к полюсам функции диэлектрического отклика. Большие величины констант затухания не позволяют считать мнимую часть комплексных частот $\nu_j + i\gamma_j$ пренебрежимо малой величиной. Стандартное разложение спектра $\epsilon''(\nu)$ на контуры в лоренцевом приближении для ТО-мод дает возможность проследить эволюцию частот резонансов и их констант затухания от концентрации Fe–Sc. Два контура, обозначенные как L_j и L_k , наиболее выраженные в спектрах отражения и диэлектрических потерь, показаны на рис. 3 пунктирной линией для керамики с содержанием Sc 5%. Для разупорядоченной системы не представляется возможным установить однозначную ассоциацию полос с типом колебания, но можно предположить, что полоса L_k соотносится с модой Слетера [32,41,42], а полоса L_j в большей степени отвечает $B'-B''$ колебаниям.

Показанные на рис. 4 и 5 зависимости частот и затуханий лоренцианов L_j и L_k от концентрации Fe–Sc

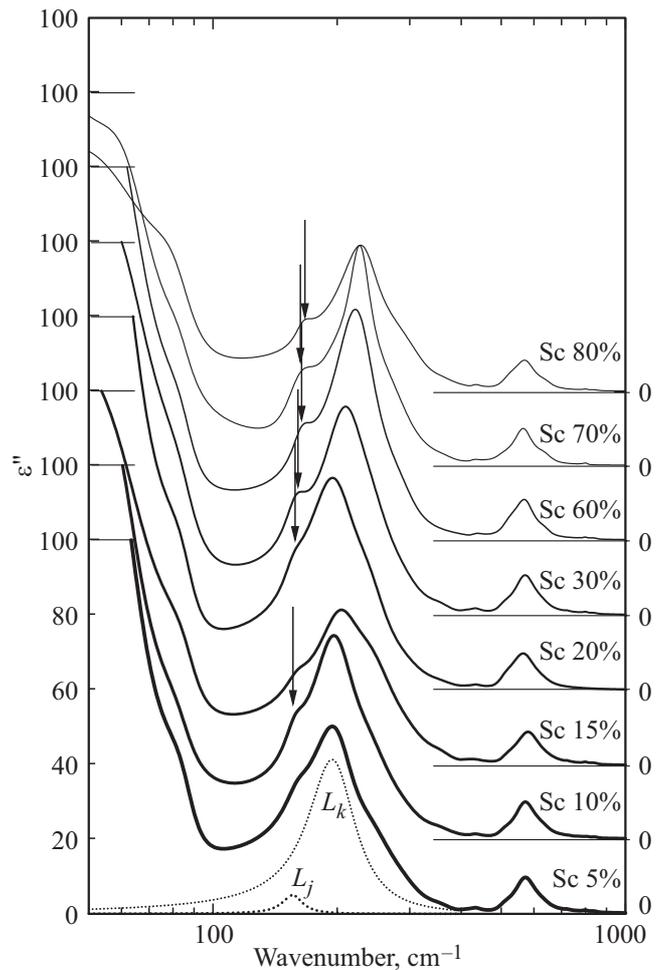


Рис. 3. Спектры мнимой части диэлектрической проницаемости твердых растворов $Pb(Fe_{1-x}Sc_x)_{2/3}W_{1/3}O_3$. Стрелкой отмечен частотный сдвиг „особенности“ отклика. (Спектр сдвинут по оси Y для ясности).

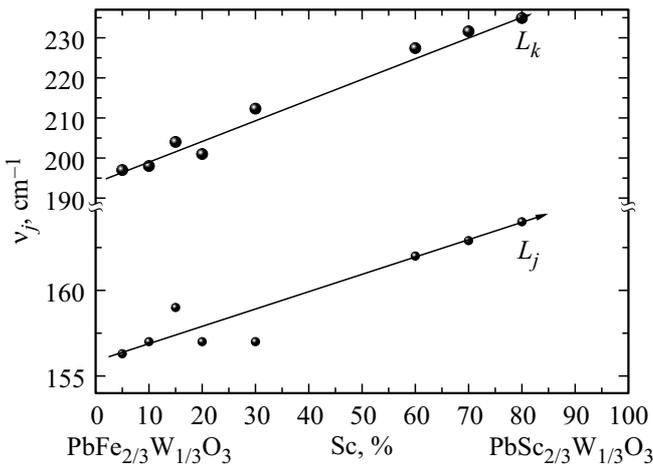


Рис. 4. Зависимость частот лоренцианов L_j и L_k в области $B'-B''$ -колебаний.

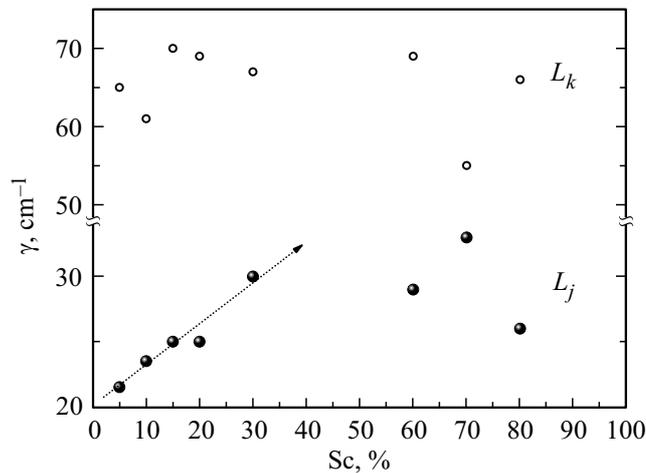


Рис. 5. Зависимости констант затухания лоренцианов L_j и L_k в области $B'-B''$ -колебаний.

демонстрируют рост по мере увеличения концентрации более легкого катиона скандия (рис. 4). Увеличение константы затухания полосы L_j (рис. 5) можно связать с ростом разупорядочения в B' -позиции. Однако, как уже отмечалось, это косвенные данные, требующие более тщательной проработки. При концентрации Sc 15–30%, при сохранении тенденции к увеличению, монотонность роста частот нарушается.

Для керамик с большим содержанием скандия немонотонное поведение констант затухания оставляет больше вопросов. Для керамических образцов однозначность интерпретации усложняется наличием многих факторов, влияющих на толкование такого поведения. Полученные в работе [15] выводы, сделанные на основе появления сверхструктурных рефлексов, о частичном упорядочении в B -позиции перовскита, находятся в согласии с данными ИР-спектроскопии, поскольку в спектрах $\epsilon''(\nu)$ присутствует характерный для колебаний $B'-B''$ уширенный пик. Инфракрасный спектр керамических твер-

дых растворов PFSWO может быть описан в рамках четырехпараметрической факторизованной модели дисперсии набором из 16 осцилляторов.

На рис. 6 показаны графики концентрационных зависимостей для семи полос поглощения, где закрашенные символы соответствуют поперечным частотам, пустые — продольным. Область $TO-LO$ -расщепления заштрихована. Вертикальные отрезки соответствуют ширине линии на полувысоте — константе затухания соответствующей моды. По ним можно судить, насколько „размазана“ по частоте та или иная полоса. Мы приводим концентрационные зависимости только для части мод из-за их сильного уширения, чтобы избежать перекрытия полос на рисунке.

Согласно ранее выполненным измерениям состава с Sc 5% [24], наибольшие температурные изменения зарегистрированы для полосы в области 15–20 cm^{-1} , которую по аналогии с PMN [33] можно интерпретировать как центральную моду. Для параметров остальных полос полученные в этой работе температурные изменения малы и не могут быть однозначно связаны с критическим поведением, характерным для мягких мод. На концентрационной зависимости, приведенной на рис. 6, величины $LO-TO$ -расщепления полос изменяются слабо и не показывают явных особенностей. Для низкочастотной полосы $LO-TO$ -расщепление невелико и не демонстрирует выраженных особенностей на концентрационной зависимости. Набор полос в области 100–400 cm^{-1} имеет своим прототипом колебание слетеровского типа, отвечающего смещениям катиона B относительно кислородного октаэдра [42]. Поэтому изменения в величинах частот осцилляторов и $LO-TO$ -расщеплений соответствует изменению концентрации $Fe^{3+}-Sc^{3+}$.

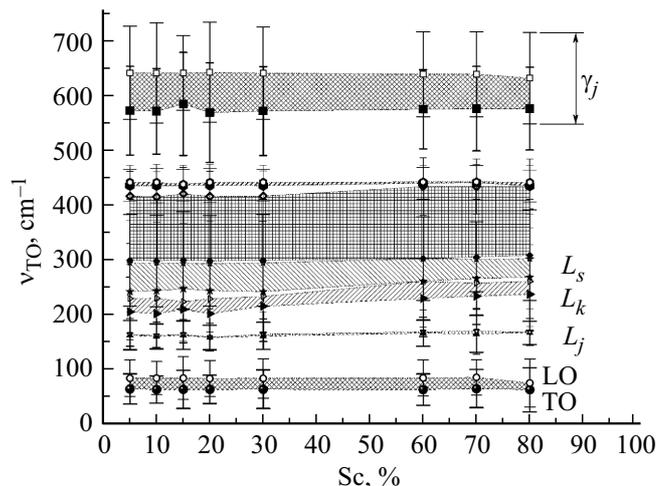


Рис. 6. Зависимость частот поперечных и продольных оптических фононов от концентрации скандия в твердом растворе PFSWO. Серые области соответствуют $LO-TO$ -расщеплению, полученному по формуле (3). Вертикальными отрезками показаны величины констант затуханий соответствующих мод. Частоты поперечных (TO) мод показаны закрашенными символами, продольных (LO) — пустыми (hollow).

Для релаксоров характерна малая величина фонов-ного вклада в суммарную диэлектрическую проница-емость, около 1%, особенно в области температуры максимума диэлектрической проницаемости T_m [12,43], что отмечено как важное отличие релаксоров от сегнетоэлектриков типа смещения. Этот вывод в полной мере справедлив и для керамик твердых растворов PFSWO. Эволюция диэлектрического вклада по мере изменения концентрации Fe–Sc происходит на частотах ниже THz-диапазона.

Сопоставим спектры THz–IR и низкочастотные из-мерения. При шивке данных этих диапазонов необхо-димо учитывать различие в конфигурации измеритель-ных полей. В спектроскопических измерениях THz–IR диапазонов векторы электрического и магнитного по-лей лежат практически в плоскости образца, поскольку угол падения излучения близок к нормали, отклоне-ние не превышает 5–6°. При измерениях на низких частотах с нанесением проводящих электродов вектор электрического поля направлен по нормали к поверх-ности образца и как следствие создает приконтактные слои. Большие величины диэлектрической проницае-мости и диэлектрических потерь делают измерения в микроволновом диапазоне чрезвычайно сложными в методическом плане [44]. Поскольку система твер-дых растворов PFSWO получена сравнительно недавно, то данных для этого диапазона в литературе пока нет. Но даже с учетом этих неоднозначностей мож-но провести оценку вида широкополосной функции диэлектрического отклика. Дисперсия диэлектрической проницаемости в низкочастотной области традиционно представляется суперпозицией релаксационных меха-низмов. В релаксорах диэлектрическая проницаемость может быть представлена суперпозицией комплексных восприимчивостей, описывающих электронный, фонов-ный, „обычный“ и универсальный релаксорные и низ-кочастотный типов отклика [12]. Поскольку для ре-лаксов наибольший интерес представляет эволюция низкочастотной проницаемости, то обычно фоновный вклад, полученный из IR-экспериментов, вычитается из низкочастотных данных, а затем проводится подробный анализ релаксаций [45]. Напрямую рассчитать общий вид функции диэлектрического отклика во всем частот-ном диапазоне суммой релаксационных и резонансных моделей дисперсии не представляется возможным, по-скольку релаксационные модели Дебая, Коул–Коула и Максвелла–Вагнера приводят к расходимости диэлек-трического отклика на высоких частотах и неприемле-мым искажениям модельных спектров в области частот фоновных полос поглощения. В такой ситуации может быть полезен переход от релаксационной модели к модели переторможенных осцилляторов, что позволит описать низкочастотную дисперсию в пределах разум-ной точности, и избежать искажений расчетной функции отклика в IR-диапазоне.

Различие величин диэлектрической проницаемости на частоте 1 MHz и суммарным диэлектрическим вкладом

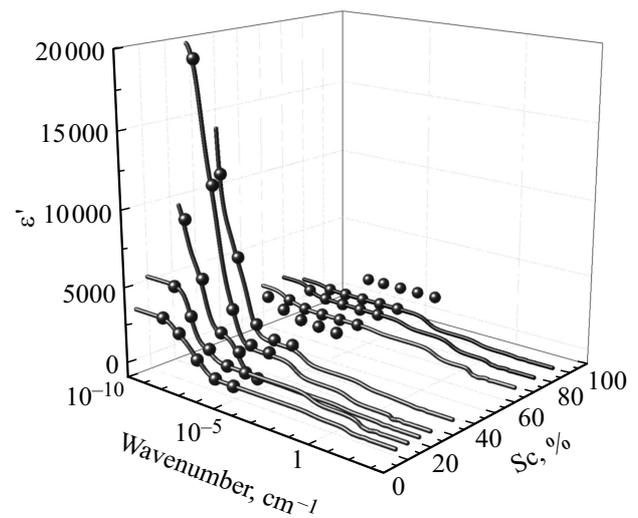


Рис. 7. Концентрационная зависимость спектров действительной части диэлектрической проницаемости системы твердых растворов $Pb(Fe_{1-x}Sc_x)_{2/3}W_{1/3}O_3$. Символы — данные низкочастотных импедансометрических измерений. Линии — модельные спектры в диапазоне от 100 Hz до 100 THz (10^{-9} – 3000 cm^{-1}).

THz–IR электродипольных возбуждений указывает на наличие дополнительных механизмов поглощения и дисперсии в микроволновой области. Исключением является керамика с 15% Sc, для которой диэлектрическая проницаемость на частоте 1 MHz совпадает с данными, полученными в THz-области. Шивка THz–IR-расчетов $\epsilon'(\nu)$ с низкочастотными измерениями показана на рис. 7. Сплошными линиями показаны спектры, рассчитанные по факторизованной модели дисперсии. В диапазоне от 1 MHz до THz частот использован „условный“ осциллятор, обеспечивающий стыковку данных этих диапазонов. Однако для релаксоров характерен размытый по частоте тип отклика [12], модельно представляемый распределенными временами релаксаций [46].

Смоделированная в микроволновом диапазоне дисперсия $\epsilon'(\nu)$, в силу интегральных соотношений Крамерса–Кронига, приводит к дисперсии в спектрах мнимой части проницаемости $\epsilon''(\nu)$. На рис. 8 показаны спектры мнимой части диэлектрической проницаемости, рассчитанные по факторизованной четырехпараметрической модели дисперсии в приближении (8).

Немонотонное поведение экспериментальных спектров $\epsilon''(\nu)$ в низкочастотной области указывает на то, что отклик в этом диапазоне сформирован механизмами различной природы. Качественные изменения зарегистрированы в области концентраций Sc 30% в виде характерного минимума потерь на частотах в области 100 kHz. Согласно работе [15] максимум диэлектрической проницаемости твердых растворов PFSWO находится в области температур 150–250 K. Можно предположить, что полученные спектры характеризуют отклик в эргодичном состоянии, характеризующим

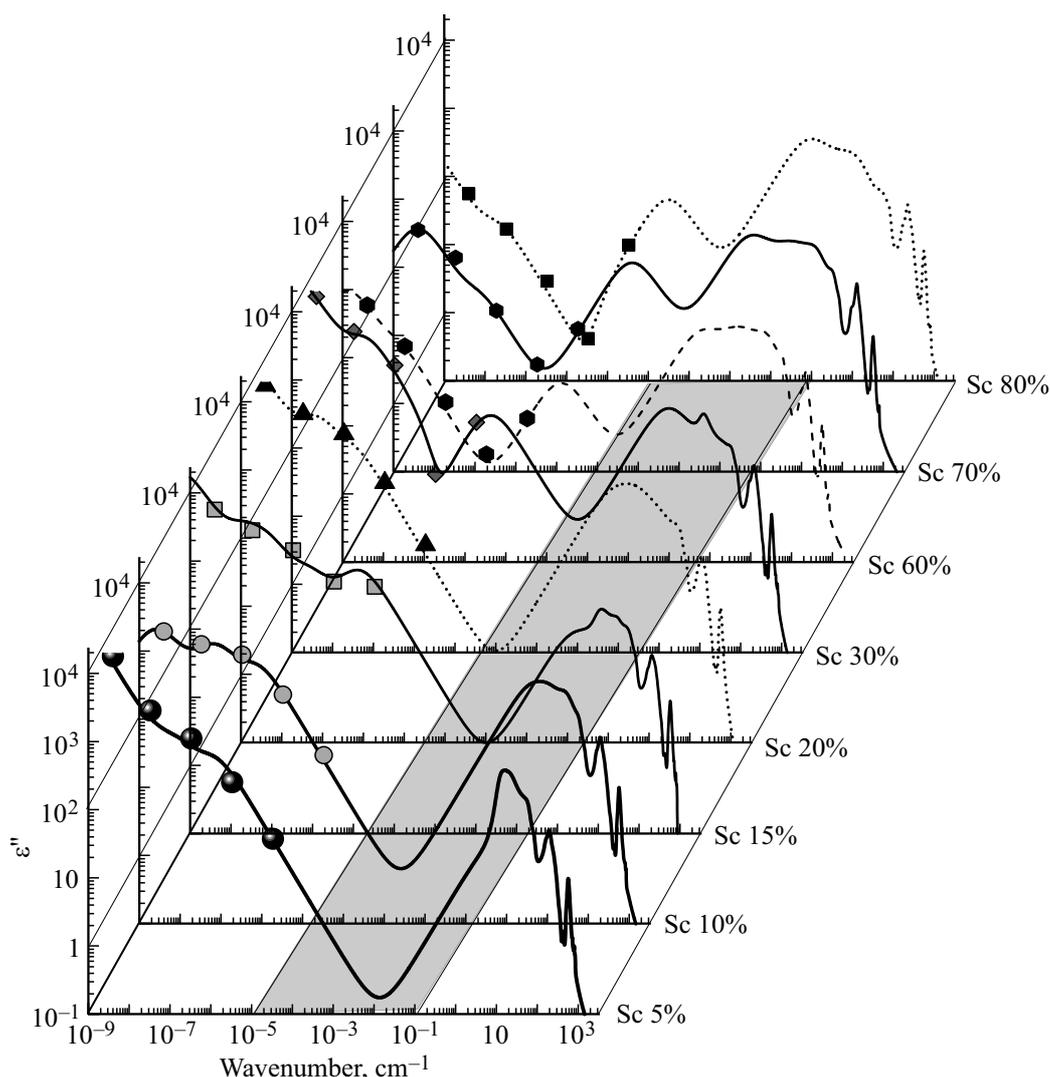


Рис. 8. Широкодиапазонные спектры диэлектрических потерь $\epsilon''(\nu)$ в зависимости от концентрации скандия в B' -позиции базиса перовскита.

ся суперпозицией различных релаксационных механизмов [47]. Хотя построенные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости носят оценочный характер и основываются на достаточно грубых допущениях, они в целом позволяют судить о качественной картине, и при подробном исследовании дисперсии в микроволновой области могут дать исходный материал и для количественного анализа. В предположении аддитивности вкладов различных механизмов в дисперсию диэлектрической проницаемости появляется возможность их разделения, в том числе учета влияния приконтактных слоев за счет различий в конфигурациях экспериментов [48]. Из данных мессбауэровской спектроскопии [15] получено, что в области концентраций $x < 0.15$ твердые растворы PFSWO находятся в магнитоупорядоченном состоянии. Для них можно ожидать дополнительный вклад магнитной подсистемы в функцию отклика.

5. Заключение

На основе полученных экспериментальных данных сформированы частотно-концентрационные панорамы комплексной диэлектрической проницаемости для широкого набора концентраций ионов Sc^{3+} в диапазоне частот от 100 Hz до 100 THz. Эволюция диэлектрической проницаемости в зависимости от концентрации Sc указывает на наличие максимума низкочастотной диэлектрической проницаемости в области 20% Sc. При этом вид колебательных спектров в IR-области качественно не изменяется, что коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа о стабильности кубической фазы $Fm\bar{3}m$ во всем диапазоне концентраций. Анализ параметров полос поглощения в области $B'-B''$ -колебаний выявил зависимость частот резонансов от концентрации Sc-Fe, коррелирующую с изменением эффективной массы B' -катиона. Обнаружено увеличение констант затуха-

ния модельных лоренцианов в области $B'-B''$ -колебаний с ростом концентрации Sc в области $x < 0.2$. Это может отражать сохранение высокой степени разупорядочения в B-позиции перовскита.

Список литературы

- [1] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.* **89**, 5243 (2001).
- [2] S. Coh, T. Heeg, J.H. Haeni, M.D. Biegalski, J. Lettieri, L.F. Edge, K.E. O'Brien, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker, S. Trolier-McKinstry, D.G. Schlom, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. B* **82**, 064101 (2010).
- [3] G.A. Smolenskii, V.A. Bokov, V.A. Isupov, N.N. Krainik, R.E. Pasynkov, A.I. Sokolov. *Ferroelectrics and Related materials. Ferroelectricity and related phenomena / Ed. G.W. Taylor. Gordon and Breach Science Publisher, N.Y.* (1984). V. 3. 763 p.
- [4] В.В. Леманов. *ФТТ* **39**, 1645 (1997).
- [5] S.A. Ivanov, A.A. Bush, A.I. Stash, K.E. Kamentsev, V.Ya. Shkuratov, Ya.O. Kvashnin, C. Autieri, I.Di Marko, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Nordblad, R. Mathieu. *Inorg. Chem.* **55**, 2791 (2016).
- [6] А.П. Пятаков, А.К. Звездин. *Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики. УФН* **182**, 593 (2012).
- [7] S.A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, H. Rundlöf. *Mater. Res. Bull.* **39**, 2317 (2004).
- [8] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская, В.А. Исупов. *ФТТ* **1**, 990 (1959).
- [9] Г.А. Смоленский, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, А.И. Аграновская. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **25**, 1333 (1961).
- [10] В.А. Боков, И.Е. Мильникова, Г.А. Смоленский. *ЖЭТФ* **42**, 643 (1962).
- [11] B. Fraygola, W.J. Nascimento, A.A. Coelho, D. Garcia, J.A. Eiras. *Phys. Status Solidi A* **210**, 1856 (2013).
- [12] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [13] S.A. Ivanov, A.A. Bush, C. Ritter, M.A. Behtin, V.M. Cherepanov, C. Autieri, Y.O. Kvashnin, I. Di Marco, B. Sanyal, O. Eriksson, P. Anil Kumar, P. Nordblad, R. Mathieu. *Mater. Chem. Phys.* **187**, 218 (2017).
- [14] B. Fraygola, J.A. Eiras. *Mater. Res.* **17**, 1594 (2014).
- [15] А.Ф. Королёва, А.А. Буш, К.Е. Каменцев, В.Я. Шкуратов, С.А. Иванов, В.М. Черепанов, С. Шафен. *Неорган. материалы* **54**, 303 (2018).
- [16] P. Juhas, I. Grinberg, A.M. Rappe, W. Dmowski, T. Egami, P.K. Davies. *Phys. Rev. B* **69**, 214101 (2004).
- [17] R. Wongmaneeerung, X. Tan, R.W. McCallum, S. Ananta, R. Yimnirun. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 242905 (2007).
- [18] R. Tan, R. Wongmaneeerung, R.W. McCallum. *J. Appl. Phys.* **102**, 104114 (2007).
- [19] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [20] G.A. Samara. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, R367 (2003).
- [21] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. *Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).
- [22] S. Kamba, J. Petzelt, J. Banis, R. Mizaras, J. Grigas, J. Pokorny, J. Endal, A. Brilingas, G. Komandin, A. Pronin, M. Kosec. *Ferroelectrics* **223**, 247 (1999).
- [23] S. Kamba, V. Bovtun, J. Petzelt, I. Rychetsky, R. Mizaras, A. Brilingas, J. Banys, J. Grigas, M. Kosec. *J. Phys.: Condens. Matter* **12**, 497 (2000).
- [24] Г.А. Командин, О.Е. Породинков, А.А. Буш, А.Ф. Королева, И.Е. Спектор, С.В. Чучупал, Д.С. Серегин, Л.Д. Исхакова. *ФТТ* **59**, 2343 (2017).
- [25] V. Kozlov, A. Volkov. *Top. Appl. Phys.* **74**, 51 (1998).
- [26] G.A. Komandin, S.V. Chuchupal, S.P. Lebedev, Y.G. Goncharov, A.F. Korolev, O.E. Porodinkov, I.E. Spektor, A.A. Volkov. *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.* **3**, 440 (2013).
- [27] A.S. Barker (Jr.), J.J. Hopfield. *Phys. Rev. A* **135**, 1732 (1964).
- [28] J. Petzelt, G.V. Kozlov, A.A. Volkov. *Ferroelectrics* **73**, 101 (1987).
- [29] W. Zhong, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 3618 (1994).
- [30] A.S. Barker (Jr.). *Phys. Rev. B* **12**, 4071 (1975).
- [31] F. Gervais, B. Piriou. *J. Phys. C* **7**, 2374 (1974).
- [32] I.M. Reaney, J. Petzelt, V.V. Voitsekhovskii, F. Chu, N. Setter. *J. Appl. Phys.* **76**, 2086 (1994).
- [33] S.A. Prosandeev, E. Cockayne, B.P. Burton, S. Kamba, J. Petzelt, Yu. Yuzyuk, R.S. Katiyar, S.B. Vakhrushev. *Phys. Rev. B* **70**, 134110 (2004).
- [34] M.E. Lines, A.M. Glass. *Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Clarendon Press, Oxford* (1996). 680 p.
- [35] J.-F. Baumard, F. Gervais. *Phys. Rev. B* **15**, 2316 (1977).
- [36] Е.А. Виноградов, Б.Н. Маврин, Н.Н. Новикова, В.А. Яковлев. *УФН* **179**, 313 (2009).
- [37] G. Komandin, O. Porodinkov, I. Spektor, S. Chuchupal, A. Volkov. *Ferroelectrics* **463**, 1 (2014).
- [38] G.V. Kozlov, A.M. Prokhorov, A.A. Volkov. *Submillimeter spectroscopy of solids. Problems in Solid-state Physics / Ed. A.M. Prokhorov, A.S. Prokhorov. Mir Publishers, M.* (1984). P. 19.
- [39] B. Gorshunov, A. Volkov, I. Spektor, A. Prokhorov, A. Mukhin, M. Dressel, S. Uchida, A. Loidl. *Int. J. Infrared Millimeter Waves* **26**, 1217 (2005).
- [40] Б.П. Горшунов, А.А. Волков, А.С. Прохоров, И.Е. Спектор. *ФТТ* **50**, 1921 (2008).
- [41] J. Petzelt, R. Zurmühlen, A. Bell, S. Kamba, G.V. Kozlov, A.A. Volkov, N. Setter. *Ferroelectrics* **133**, 205 (1992).
- [42] J. Hlinka, J. Petzelt, S. Kamba, D. Noujni, T. Ostapchuk. *Phase Transitions* **79**, 41 (2006).
- [43] V. Bovtun, S. Kamba, A. Pashkin, M. Savinov, P. Samoukhina, J. Petzelt, I.P. Bykov, M.D. Glinchuk. *Ferroelectrics* **298**, 23 (2004).
- [44] J. Grigas. *Microwave dielectric spectroscopy of ferroelectrics and related materials. Ferroelectricity and related phenomena. Gordon and Breach, Amsterdam* (1996). V. 9. 416 p.
- [45] S. Kamba, V. Porokhonsky, A. Pashkin, V. Bovtun, J. Petzelt, J.C. Nino, S. Trolier-McKinstry, M.T. Lanagan, C.A. Randall. *Phys. Rev. B* **66**, 054106 (2002).
- [46] A.K. Tagantsev. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 1100 (1994).
- [47] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *Phys. Rev. B* **65**, 144112 (2002).
- [48] A.I. Ritus, A.V. Pronin, A.A. Volkov, P. Lunkenheimer, A. Loidl, A.S. Shcheulin, A.I. Ryskin. *Phys. Rev. B* **65**, 165209 (2002).

Редактор К.В. Емцев