4. Miller F. A., Fately W. G., Witkowski R. E. // Spectrochim. Acta. Ser. A. 1967. V. 23. P. 891.
5. Karabatsos G. J., Vane F. M. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1963. V. 85. P. 3886.
6. Верещагин А. Н. Поляризуемость молекул. М., 1980. С. 78, 93.

Поступила в редакцию 03.12.90.

УДК 538.245:538. 21

М. И. ДАНИЛЬКЕВИЧ, Д. АЛЬ-ШАРР (САР)

СОСТАВЛЯЮЩИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ХРОМОЗАМЕЩЕННЫХ ФЕРРИТОВ ЖЕЛЕЗА

Сегнетомагнитные и сегнетоэлектрические свойства ферритов и соединений на их основе обнаружены сравнительно давно [1, 2]. Однако до настоящего времени не выделены основные вклады в диэлектрическую проницаемость ε такого рода веществ, что затрудняет анализ получаемых результатов. В данной работе на основе температурных и частотных зависимостей ε и расчета некоторых диэлектрических характеристик оцениваются вклады упругих электронных и ионных смещений в измеряемую ε и описываются типы релаксационных составляющих поляризации в хромозамещенных ферритах железа.

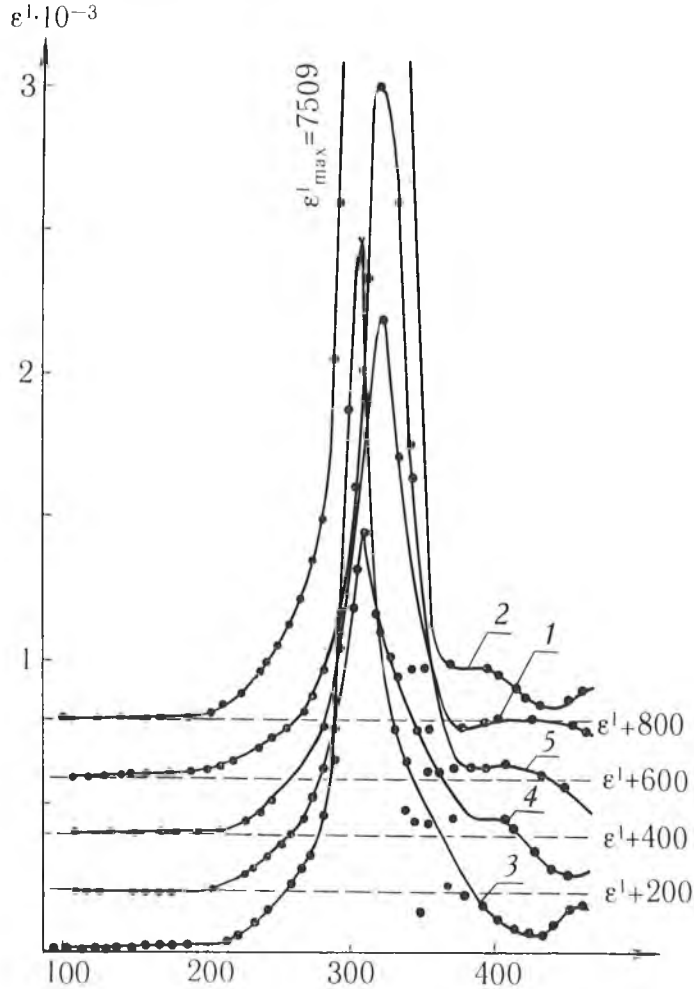

Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости шпинелей $Fe_{3-x}Cr_xO_4$:
1 — $x = 1.2$; 2 — $x = 1.3$; 3 — $x = 1.4$; 4 — $x = 1.5$; 5 — $x = 1.6$

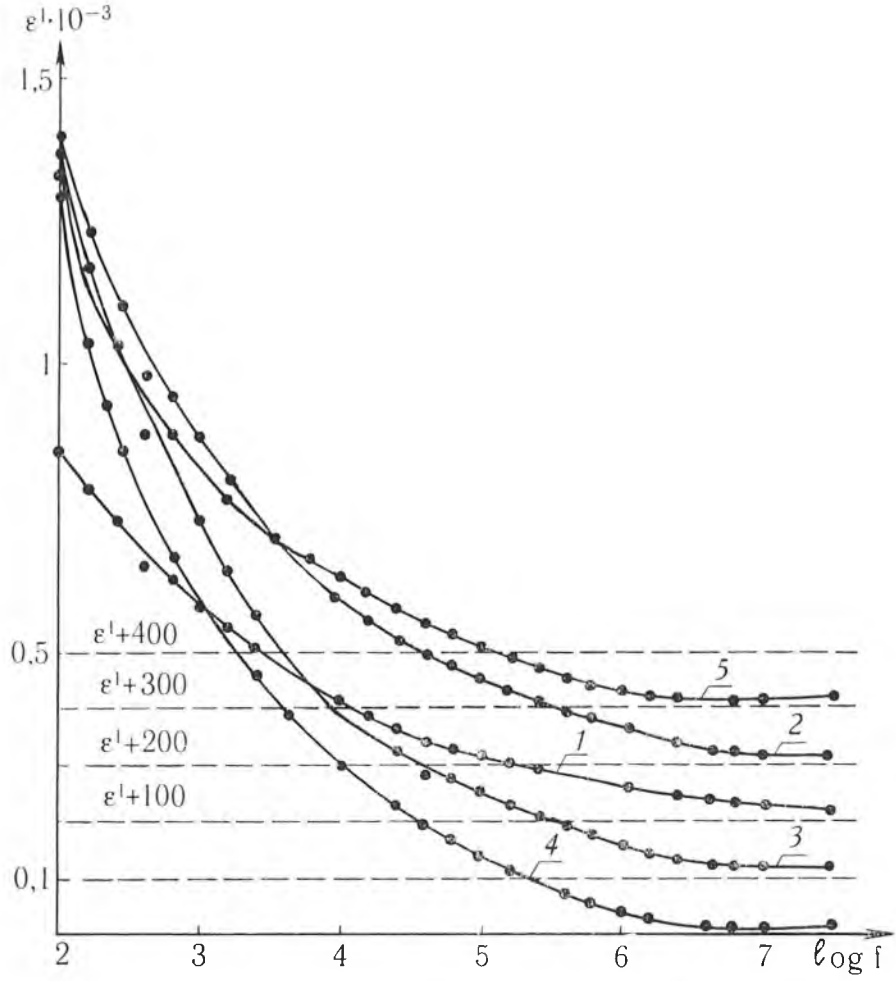

Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости $Fe_{3-x}Cr_xO_4$:
1 — $x = 1.2$; 2 — $x = 1.3$; 3 — $x = 1.4$; 4 — $x = 1.5$; 5 — $x = 1.6$

Образцы $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ ($x=1{,}2$; 1,3; 1,4; 1,5; 1,6) изготовлены из окислов FeO, Fe_2O_3 и Cr_2O_3 по обычной керамической технологии спеканием на воздухе при 1 573 К в течение трех часов. Рентгенографический анализ показал на наличие в синтезированных образцах только шпинельной фазы.

Температурная зависимость емкости C образцов и сопротивления потерь R_p измерялась на частоте 1 кГц с помощью полуавтоматического моста ВМ509 фирмы «Тесла», частотная зависимость C и фактора потерь — импедансметром ВМ507 и измерителем добротности ВМ560 той же фирмы. ВМ507 измеряет модуль комплексного сопротивления $Z=1/\omega C$ и фазовый угол φ, ВМ560 — емкость и добротность Q образца. Компоненты ε' и ε'' комплексной проницаемости $\varepsilon^*=\varepsilon'+i\varepsilon''$ определяли после исключения краевой емкости C_k и емкости подводящих проводов C_n:

$$\varepsilon' = \frac{C - C_k - C_n}{C_0} \sin\varphi, \quad \varepsilon'' = \frac{C - C_k - C_n}{C_0} \cos\varphi, \tag{1}$$

$$\varepsilon' = \frac{(C_1 - C_2) - C_k - C_n}{C_0}, \quad \varepsilon'' = \frac{C_1 (Q_1 - Q_2)}{(C_1 - C_2)\, Q_1 Q_2}\, \varepsilon', \tag{2}$$

где C_0 — геометрическая емкость образца, C_1 и Q_1 — резонансные значения емкости и добротности контура без измеряемого конденсатора, C_2 и Q_2 — аналогичные параметры с исследуемым конденсатором.

Температурный ход ε' представлен на рис. 1, радиочастотные спектры — на рис. 2. В интервале 77—135 К ε', изменяясь от концентрации,

Диэлектрические характеристики шпинелей $Fe_{3-x}Cr_xO_4$

ε	x				
	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6
$\varepsilon'_{100\ K}$	13,1	12,1	11,1	10,0	10,7
$\varepsilon'_{10\ МГц}$	22,1	16,8	19,5	12,0	15,2
$\varepsilon'_{эл}$	4,92	4,86	4,83	4,82	4,89
$\varepsilon'_{ион}$	3,12	3,00	2,93	2,85	2,87
$\varepsilon'_{эл}+\varepsilon'_{ион}$	8,04	7,86	7,76	7,67	7,76
ε_{max}	2400	7510	2470	1250	1800

Примечания: $\varepsilon'_{100\ K}$ — низкотемпературный, $\varepsilon'_{10\ МГц}$ — высокочастотный пределы диэлектрической проницаемости ε; $\varepsilon'_{эл}$ — вычисление значения электронной, $\varepsilon'_{ион}$ — ионной составляющих ε; ε_{max} — проницаемость в максимуме температурной зависимости ε.

составляет 10—13 единиц (см. таблицу) и не зависит от температуры. Близкая к этим значениям величина ε' устанавливается на крайнем пределе высокочастотного диапазона и при комнатной температуре.

Полученные величины низкотемпературной и высокочастотной ε' можно интерпретировать как сумму упругих составляющих проницаемости, обусловленных смещениями электронных оболочек ионов относительно ядер и смещениями катионов Fe^{2+}, Fe^{3+}, Cr^{3+} и анионов O^{2-} относительно друг друга. В статическом пределе эти составляющие описываются формулами Лоренц — Лорентца и Сигети:

$$\varepsilon_{эл} = \frac{1+(8\pi/3)\sum_i N_i\alpha_i}{1-(4\pi/3)\sum_i N_i\alpha_i},\quad \varepsilon_{ион} = \pi\left(\frac{\varepsilon_{эл}+2}{3}\right)^2 \frac{(q^*)^2 N_A^2\rho}{\overline{\omega}_{0T}^2\overline{M}_k M_A}. \qquad (3)$$

Здесь N_i и α_i — числа ионов i-го типа и их электронные поляризуемости; q^* — эффективный ионный заряд; N_A — число Авогадро; ρ — плотность образца; $\overline{\omega}_{0т}^2$ — среднее значение квадрата частоты поперечных оптических фононов октаэдрически- и тетраэдрически связанных ионов; $\overline{M}_k$ — усредненная относительная атомная масса катиона; M_A — масса аниона.

N_i определяли по заданному химическому составу и постоянной кристаллической решетки a:

$$\sum N_i = N_{(Fe_{3-x}Cr_xO_4)} = 8/a^3. \qquad (4)$$

Поляризуемость катионов вычисляли по формуле Кирквуда:

$$\alpha = \frac{4}{9za_0}\left(\sum_k \langle r_k^2\rangle\right)^2. \qquad (5)$$

Значения $\langle r_k^2\rangle$ взяты из таблиц Банд и Тржасковской [3]. При этом допускали, что для ионов Fe^{3+} можно использовать $\langle r_k^2\rangle$ иона Mn^{2+}. Поляризуемость O^{2-} взята из [4, 5]. Частоты $\omega_{от}$ определяли линейной интерполяцией данных для Fe_3O_4 [6] и $CoCr_2O_4$ [7], что, как можно судить на основании [8], может быть оправдано для бинарных твердых растворов шпинелей.

Измеренные и вычисленные проницаемости соединений $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ приведены в таблице. Небольшое падение ε' при замещении Fe^{3+} ионами Cr^{3+} можно связать с тем, что электронная поляризуемость ω^{3+} меньше поляризуемости иона Fe^{3+} (принятые при расчете $\varepsilon'_{эл}$ и $\varepsilon'_{ион}$ поляризуемости составили 2,78; 0,535; 0,729 и 0,517 единиц 10^{-24} см^3 соответственно). Падению ε' при замещении способствует и уменьшение числа магнитных обменных связей. Вычисление $\varepsilon'_{эк}$ и $\varepsilon'_{ион}$ через величину поляри-

зуемости, приходящуюся на одну связь $\alpha_{m=1}=0{,}2\cdot10^{-24}$ см^3 [9], и число связей m дает результаты, близкие приведенным в таблице.

Таким образом, на высоких частотах и при низких температурах в шпинелях $Fe_{3-x}Cr_xO_4$ в пределах концентраций ионов хрома от 1,2 до 1,6 действуют два основных механизма поляризации: 1) упругие смещения орбитальных электронов и 2) упругие смещения ионов. Соответствующие им значения проницаемостей находятся в пределах $\varepsilon'_{эл}=(5—7)\pm\pm1$ и $\varepsilon'_{ион}=(3{,}5—4{,}5)\pm0{,}7$.

При комнатной температуре, начиная с частот порядка 10^5 Гц и ниже, к указанным двум составляющим ε добавляются релаксационные составляющие, достигающие в максимуме нескольких тысяч единиц. Их частотная зависимость может быть описана дебаевскими формулами

$$\varepsilon'(\omega)=\varepsilon'_\infty+\sum_i\frac{\Delta\varepsilon_{si}}{1+\omega^2\tau_i^2} \qquad (6)$$

лишь при предположении о большом наборе времен релаксации τ_i, что можно связать с большой микроструктурной неоднородностью образцов. Поведение этих составляющих в области сильного температурного падения ε имеет черты, схожие с зависимостью типа Кюри — Вейсса для сегнетоэлектриков при приближении к сегнетоэлектрической точке Кюри.

Список литературы

1. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. Сегнетомагнетики. М., 1982.
2. Белов К. П., Горяга А. М., Шереметьев В. Н. // ФТТ. 1986. Т. 28. Вып. 1. С. 314.
3. Банд И. М., Тржасковская М. Б. Таблицы собственных значений энергий электронов, плотностей вблизи нуля и средних значений в самосогласованных полях атомов и ионов ($2\leqslant Z\leqslant52$). Л., 1974.
4. Богородицкий Н. П., Волокобинский Ю. М., Воробьев А. А., Тареев Б. М. Теория диэлектриков. М.; Л., 1965.
5. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М., 1978.
6. Waldron R. D. // Phys Rev. 1955. V. 99. № 6. P. 1727.
7. Preudhomme J., Tarte P. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27A. № 9. P. 845.
8. Данилькевич М. И., Леонтьев А. В. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 2040.
9. Данилькевич М. И., Леонтьев А. В. // Весці АН БССР. Сер. физ.-мат. наук. 1988. № 6. С. 78.

Поступила в редакцию 05.11.90.

УДК 548.5:669.76

В. Г. ШЕПЕЛЕВИЧ

СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАКАЛЕННЫХ ИЗ РАСПЛАВА ФОЛЬГ СПЛАВОВ СУРЬМА-МЫШЬЯК

В последние годы активно ведутся исследования структуры, механических и физических свойств материалов, получаемых в виде фольг, чешуек или пластинок быстрой закалкой из расплава. Благодаря указанному методу можно формировать такую структуру в сплаве, которую невозможно создать другими известными видами термической обработки [1]. Полуметаллы, к которым относится и сурьма, а также их сплавы находят применение в технике. Известно [2], что сурьма только с висмутом и мышьяком может образовывать непрерывный ряд твердых растворов. Исследования быстрозакаленных фольг сплавов сурьма-висмут показали, что с увеличением концентрации висмута наблюдается сначала увеличение, а затем уменьшение концентраций электронов и дырок [3]. В данной работе приведены результаты исследования структуры и