

РАЗДЕЛЕНИЕ ФАЗ И ЗАРЯДОВЫЕ СОСТОЯНИЯ В РЕЛАКСОРНОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКЕ $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

*Б. Х. Ханнанов, В. Г. Залесский, Е. И. Головенчиц, В. А. Санина,
Т. А. Смирнова, М. П. Щеглов, В. А. Божов, С. Г. Лушников**

*Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук
194021, Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию 9 августа 2019 г.,
после переработки 3 ноября 2019 г.
Принята к публикации 5 ноября 2019 г.

Проведены исследования диэлектрической проницаемости, проводимости, электрической поляризации и высокоразрешающей рентгеновской дифрактометрии релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ в интервале температур 5–350 К. Обнаружены непрерывные, скоррелированные между собой изменения диэлектрических свойств и электрической поляризации, не характерные для релаксорных сегнетоэлектриков в интервале температур 5–300 К. Эти изменения индуцированы наличием локальных полярных областей в исходной матрице кристалла, в которых происходит непрерывное переключение зарядности (валентности) ионов Co и Nb.

DOI: 10.31857/S004445102003013X

1. ВВЕДЕНИЕ

$\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PCN) относится к семейству релаксорных сегнетоэлектриков со структурой перовскита с общей формулой $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_3$, содержащих два типа случайно распределенных ионов в В-позиции, среди которых имеются магнитные $3d$ -ионы. К этому семейству относятся такие соединения, как $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN), $\text{PbFe}_{1/2}\text{Ta}_{1/2}\text{O}_3$ (PFT), $\text{PbFe}_{2/3}\text{W}_{1/3}\text{O}_3$ (PFW) и др., которые были выделены позже в отдельную группу релаксорных сегнетоманетиков (мультиферроиков) [1–5]. Динамика решетки в таких соединениях демонстрирует размытый фазовый переход, проявляющийся, например, как широкие частотно-зависимые аномалии диэлектрического отклика, а также сегнетоэлектрические фазовые переходы. Наряду с этим наблюдаются и антиферромагнитные фазовые переходы в этих соединениях. Представители этой группы релаксорных сегнетоманетиков изучались в 60-е–70-е гг. XX века, но интерес к ним вновь вырос в последнее десятилетие в связи с открытием мультиферроиков II типа (например, RMnO_3 и RMn_2O_5) [6, 7].

Современные исследования фазовых переходов в релаксорах-мультиферроиках показали сосуществование антиферромагнитного и спин-стекольного состояний при температурах ниже 150 К [8–10]. Природа появления широкой частотно-зависимой аномалии диэлектрического отклика по-прежнему остается предметом дискуссии. Эта нетривиальная динамика фазовых превращений в релаксорах-мультиферроиках связывалась с беспорядком в В-подрешетке перовскита.

При комнатной температуре PCN имеет кубическую симметрию с параметрами решетки 4.047 \AA (пространственная группа $Pm3m$) [1, 11]. Октаэдрические позиции В-подрешетки занимают ионы Co и Nb в соотношении 1/3 и 2/3. Оба этих иона отличаются тем, что могут обладать различными зарядными состояниями (валентностями) и имеют при этом разные ионные радиусы. Номинальными валентностями в PCN принято считать Co^{2+} и Nb^{5+} . Таким образом, в позициях В-решетки PCN имеется зарядовое и решеточное разупорядочения. В А-позициях решетки PCN находятся ионы Pb^{2+} , содержащие на внешней оболочке уединенные пары $6s^2$ -электронов, которые из-за сильной гибридизации с $2p$ -уровнями ближайших ионов кислорода приводят к нецентральному локальному искажению вблизи ионов Pb^{2+} [12]. Изучение родственных со-

* E-mail: sergey.lushnikov@mail.ioffe.ru

единений, например PFW, показало, что в них ионы Pb^{2+} смещены на 0.3 \AA из позиций $(0, 0, 0)$ [13].

В работе [14] сообщалось о размытом фазовом переходе в PCN, который проявлялся как аномалия на температурной зависимости диэлектрической проницаемости в виде широкого, зависящего от частоты максимума величиной ϵ_m (1 кГц) $= 6000$ в окрестности температуры $T_m = 203 \text{ К}$. Подобный размытый фазовый переход наблюдался в близком аналоге PCN– $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN), что дало основание включить его в большое семейство релаксорных сегнетоэлектриков [2, 4, 15]. Ниже температуры T_m предполагалось существование релаксорного сегнетоэлектрического состояния [2, 11]. Исследования петель диэлектрического гистерезиса в PCN показали существование большого вклада проводимости в области низких температур [16]. Изучение поведения термостимулированного пиротока в PCN в окрестности появления релаксорного состояния позволило получить температурную зависимость поляризации, которая появлялась ниже 215 К и демонстрировала два максимума в окрестности 200 К и 185 К [16]. В ранних работах сообщалось об антиферромагнитном фазовом переходе в окрестности температуры $T_N \approx 130 \text{ К}$ [17], что позволяло рассматривать PCN как потенциальный релаксор-мультиферроик. Последние исследования магнитных свойств, а также результаты мюонной спектроскопии показали, что PCN не обладает магнитным упорядочением вплоть до гелиевых температур [18].

Целью настоящей работы является исследование электрического полярного состояния PCN в интервале температур $5\text{--}350 \text{ К}$ и определение его природы. Изучались температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и проводимости, электрическая поляризация методом измерения петель гистерезиса электрической поляризации PUND (positive up, negative down), высокоразрешающая рентгеновская дифракция.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Монокристаллы PCN были выращены методом спонтанной кристаллизации из раствора–расплава [14]. Из монокристаллов были изготовлены ориентированные в направлении $[001]$ пластины толщиной 0.33 мм и площадью $2.5 \times 2.5 \text{ мм}^2$. На предварительно отполированные поверхности образцов методом термического напыления были нанесены золотые электроды. Диэлектрические измерения проводились с помощью измерителя импеданса Good

WILL LCR 819 в диапазоне частот от 12 Гц до 50 кГц с амплитудой сигнала 1 В в интервале температур от 5 до 350 К . Учитывая сложную пространственную организацию распределения ионов Co и Nb в объеме кристалла PCN и связанную с этим неоднородность, в настоящих исследованиях использовался метод PUND (positive up, negative down) измерения петель электрической поляризации [19], модифицированный для измерений петель гистерезиса электрической поляризации от локальных полярных областей [20].

Принцип метода PUND основан на том, что отклик локальных полярных областей на приложенные импульсы электрического поля, характеризующий релаксацию внутренней поляризации, обусловленной смещениями ионов в решетке, происходит на значительно больших временах, чем отклик от релаксации проводимости. При использовании этого метода на исследуемый кристалл прикладывается переменное электрическое поле в виде двух последовательных импульсов положительной, а затем отрицательной полярности. Петли гистерезиса электрической поляризации исследовались с помощью генератора импульсов треугольной формы Agilent 33220A, соединенного с высоковольтным усилителем TREK 2205. Амплитуда импульсов внешнего поля достигала 10 кВ/см . Наблюдение петель и запись данных для последующей компьютерной обработки осуществлялись с помощью осциллографа Keysight DSO-X-2002A. Температурные измерения проводились следующим образом. Образец на держателе помещался внутри трубки из нержавеющей стали диаметром 20 мм , которая погружалась в транспортный дьюар с жидким гелием. Внутренность трубки откачивалась. На держателе вблизи образца располагались датчик температуры и печка. Схема регулирования обеспечивала изменение температуры в диапазоне $5\text{--}350 \text{ К}$ с точностью $\pm 0.5 \text{ К}$.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Диэлектрический отклик и проводимость $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

На рис. 1а представлены температурные зависимости действительной части ϵ' диэлектрической проницаемости образца PCN в направлении $[001]$ в интервале температур $5\text{--}325 \text{ К}$ для ряда частот. Наблюдаются большие значения ϵ' , нарастающие с температурой от $\epsilon' = 300$ при $T = 5 \text{ К}$ до $\epsilon' = 3800$ при $T = 325 \text{ К}$. На фоне роста величины ϵ' наблюдаются два широких частотно-зависимых миниму-

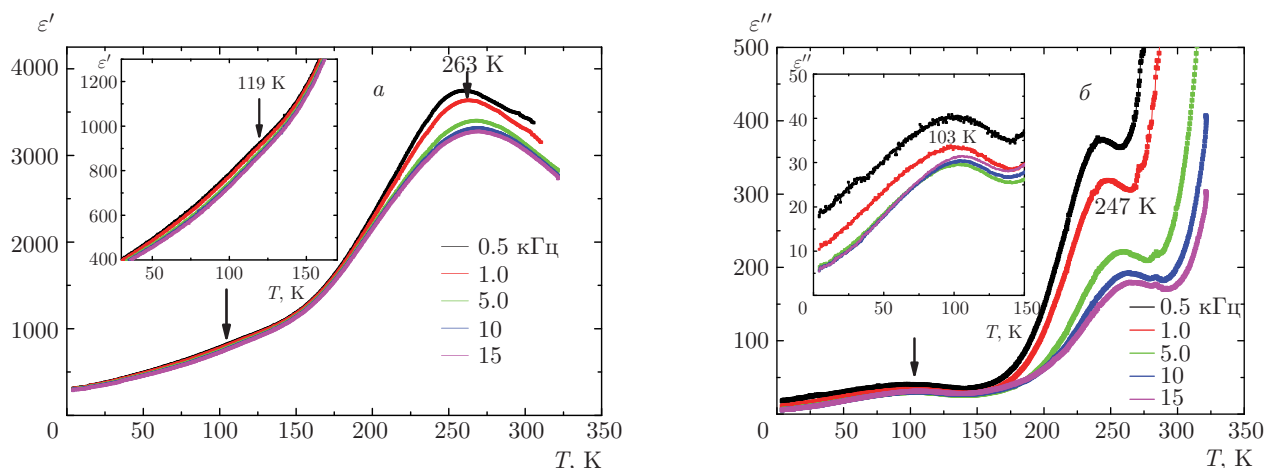


Рис. 1. (В цвете онлайн) Температурные зависимости действительной (а) и мнимой (б) частей диэлектрической проницаемости PCN при различных частотах

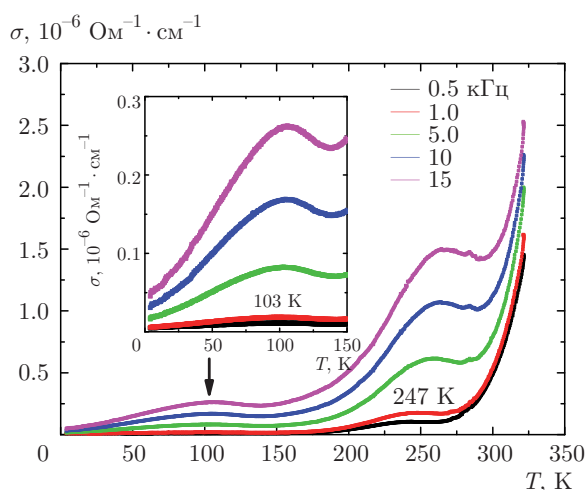


Рис. 2. (В цвете онлайн) Температурные зависимости проводимости PCN

ма: слабый в диапазоне температур 50–150 К (см. вставку к рис. 1а) и сильный, ярко выраженный в области 220–320 К. Вторым максимумом в окрестности 250 К наблюдался ранее и связывался авторами работ [1,14] с переходом в релаксорное сегнетоэлектрическое состояние.

На рис. 1б приведены температурно-частотные зависимости диэлектрических потерь ϵ'' для этого же образца. На них четко проявляются максимумы при тех же температурах, что и для диэлектрической проницаемости ϵ' (рис. 1а).

Важной характеристикой для кристалла PCN с зарядовым разупорядочением и с большой величиной диэлектрической проницаемости является

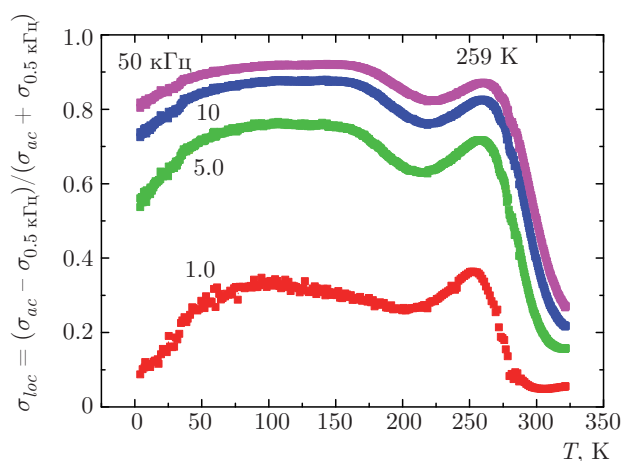


Рис. 3. (В цвете онлайн) Температурные зависимости относительной локальной проводимости PCN

температурно-частотная зависимость проводимости, приведенная на рис. 2. Мы имеем дело с действительной частью проводимости неоднородного кристалла с ионной неупорядоченностью $\sigma_1 = \omega \epsilon_0 \epsilon''$, которая рассчитывалась из диэлектрических потерь ϵ'' (измеряется тангенс диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$), где ω — угловая частота, а ϵ_0 — проницаемость в вакууме [21]. Проводимость σ_1 , обозначаемая в дальнейшем σ , зависит как от частоты, так и от температуры. Низкочастотная часть проводимости (при температуре ниже 200 К) обладает слабой частотной дисперсией (вставка на рис. 2) и может быть отнесена к сквозной проводимости σ_{dc} неоднородного кристалла.

Проводимость на более высоких частотах (σ_{ac}) обладает частотной дисперсией. Как хорошо вид-

но на рис. 2, чем выше частота, тем больше проводимость. Такая частотная дисперсия характерна для локальной проводимости внутри ограниченных областей кристалла с активационными барьерами на их границах [21]. Для анализа свойств таких областей удобно температурную зависимость локальной проводимости представить в относительном масштабе,

$$\sigma_{loc} = (\sigma_{ac} - \sigma_{dc}) / (\sigma_{ac} + \sigma_{dc}),$$

который характеризует отношение локальной проводимости к сквозной проводимости и фиксирует интервалы температур, при которых существуют области с локальной проводимостью [21]. На рис. 3 представлены температурные зависимости поведения σ_{ac} на различных частотах относительно проводимости на самой низкой измеренной частоте. Из этих зависимостей хорошо определен интервал температур, в котором σ_{loc} превышает сквозную проводимость.

Локальная проводимость существует в широком интервале температур 5–300 К, изменяя свое поведение при варьировании температуры и частоты. Можно выделить две характерные области на температурной зависимости относительной локальной проводимости (рис. 3): 50–200 К и 225–325 К. В первом интервале температур (от 50 до 200 К) наблюдается широкий максимум локальной проводимости с плоской вершиной, явно составленный из двух состояний. Во второй области температур (от 225 до 325 К) хорошо видна сравнительно узкая аномалия относительной локальной проводимости с максимумом в окрестности 259 К. Этим аномалиям σ_{loc} соответствуют аномалии диэлектрической проницаемости (см. рис. 1) и проводимости (см. рис. 2). Наблюдаемые два основных максимума проводимости (рис. 2) при тех же температурах, что и максимумы диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь (соответственно рис. 1а и 1б), дают возможность определить активационные барьеры на границах основных локальных областей, ответственных за эти два типа максимумов.

Из температурно-частотного сдвига положений температур максимумов проводимости T_m (см. рис. 2), который описывается законом Аррениуса

$$\omega = \omega_0 \exp(-E_A/kT_m),$$

где ω_0 — частота попыток перескоков, E_A — энергия активации, были получены величины активационных барьеров для низкотемпературных (5–200 К) и высокотемпературных (225–300 К) максимумов проводимости, которые составили соответственно 0.3 и

0.77 эВ. На рис. 2 видно, что высокотемпературные склоны областей с величиной барьера 0.3 эВ и низкотемпературные склоны областей с величиной барьера 0.77 эВ перекрываются, формируя в промежуточном интервале температур смешанные состояния с близкими локальными проводимостями (см. рис. 3). При температурах выше 275 К резко нарастает сквозная проводимость, а локальная проводимость исчезает при 300 К (см. рис. 2 и 3).

Обращает на себя внимание подобие поведения диэлектрической проницаемости и проводимости PCN, и поведения этих величин в ранее изученных мультиферроиках BiMn_2O_5 : в них наблюдались подобные два максимума диэлектрической проницаемости и локальной проводимости с активационными барьерами 0.3 и 0.7 эВ, но четко разнесенные по температурам [22]. Более низкотемпературный максимум локальной проводимости с активационным барьером $E_A \approx 0.3$ эВ относился к локальным областям фазового расслоения, самопроизвольно формирующимся в BiMn_2O_5 благодаря конечной вероятности туннелирования e_g -электронов между соседними парами ионов Mn^{3+} – Mn^{4+} с различной валентностью, содержащихся в равном соотношении в BiMn_2O_5 . Более высокотемпературный максимум относился к локальным областям, формирующимся вблизи ионов Bi^{3+} , которые, как и ионы Pb^{2+} , содержат уединенные пары $6s^2$ -электронов и локально искажают решетку. В этой связи естественно допустить, что в PCN низкотемпературные локальные области с барьерами 0.3 эВ относятся к областям фазового расслоения, формирующимся благодаря наличию ионов Co^{2+} и Co^{3+} в PCN, а высокотемпературные локальные области с барьерами 0.77 эВ формируются вблизи ионов Pb^{2+} .

Отметим, что основное состояние ионов Co^{2+} и Co^{3+} аналогично основным состояниям ионов соответственно Mn^{3+} и Mn^{4+} . Ионы Co^{2+} (как и Mn^{3+}) в основном состоянии содержат три t_{2g} -электрона в триплетном состоянии и один e_g -электрон на вырожденном орбитальном e_g -дублете. В октаэдрическом окружении ионы Co^{2+} являются янтеллеровскими и приводят к локальной деформации октаэдров. Ионы Co^{3+} (как и Mn^{4+}) содержат три t_{2g} -электрона в триплетном состоянии и пустой орбитальный дублет. Мы полагаем, что процесс фазового расслоения в PCN, формирующий локальные области фазового расслоения, подобен тому, который наблюдается в манганитах LnAMnO_3 ($A = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}$) [23, 24] и EuMn_2O_5 [25]. Но если ионы Mn^{3+} и Mn^{4+} исходно содержатся в LnAMnO_3 и RMn_2O_5 , то ионы Co^{2+} и Co^{3+} скорее всего возникают в PCN

при выращивании кристаллов. Возможно, при формировании кубической перовскитовой структуры в кристалле PCN с разупорядочением в В-узлах решетки требуется появление наряду с ионами Co^{2+} также и ионов Co^{3+} меньшего размера, которые не деформируют решетку. Возможно также, что появление разновалентных ионов кобальта обусловлено кислородной нестехиометрией кристалла, которая также может стабилизировать кубическую симметрию, но она обычно приводит к повышенной проводимости, что и имеет место в PCN.

Как отмечалось выше, в В-позициях решетки PCN содержатся ионы Nb^{5+} . Для ионов Nb возможен широкий набор зарядных состояний от 1 до 5. Наличие e_g -электронов в локальных областях фазового расслоения вызывает также и изменение зарядовых состояний ионов Nb^{5+} ($\text{Nb}^{5+} + e = \text{Nb}^{4+}$), что увеличивает их ионные радиусы. Наличие перезаряжающихся ионов Co и Nb обеспечивают непрерывность изменения диэлектрических и полярных свойств PCN во всем диапазоне температур 5–225 К. Особенно наглядно это представлено широким максимумом относительной локальной проводимости (см. рис. 3). Температурная эволюция состояний локальных полярных областей представляется следующим образом.

В интервале температур 5–125 К (см. рис. 2 и 3) в областях фазового расслоения сосредоточены ионы Co^{2+} и Co^{3+} , а также перезаряжающие их e_g -электроны. При $T > 125$ К e_g -электроны начинают преодолевать барьер в 0.3 эВ (как это имеет место во всех изученных RMn_2O_5), повышая при этом зарядность ионов Co^{2+} до состояния Co^{3+} с меньшим ионным радиусом. Освободившиеся при этом электроны при $T > 125$ К поглощаются ионами Nb^{5+} , понижая их зарядность и увеличивая размер. В результате сохраняются общая зарядность и кубическая симметрия кристалла, но изменяется соотношение разновалентных ионов Co и Nb в локальных полярных областях и в интервале температур 5–200 К наблюдается близкая по величине локальная проводимость (см. рис. 3). При температуре $T > 200$ К локальная проводимость связанных перезаряжающихся ионов Co–Nb уменьшается, увеличивая при этом концентрацию свободных электронов. При $T > 225$ К эти свободные электроны начинают преодолевать более высокие барьеры 0.77 эВ на границах локальных полярных областей, формируемых вблизи ионов Pb^{2+} . И наконец, при $T > 300$ К возникает бездисперсионная сквозная проводимость (см. рис. 3).

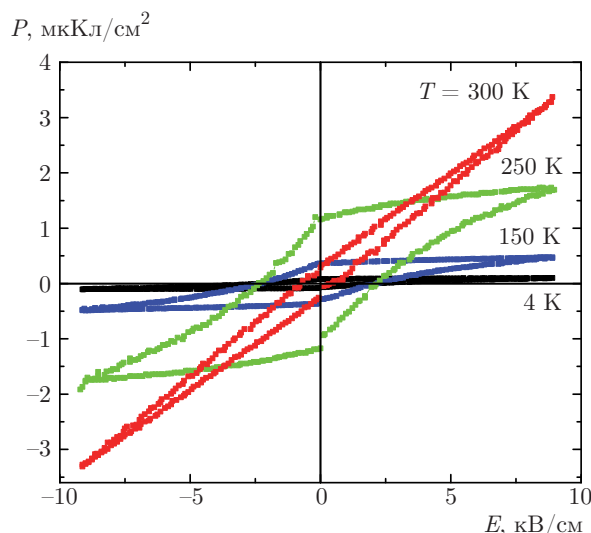


Рис. 4. (В цвете онлайн) Петли электрической поляризации PCN для ряда характерных температур

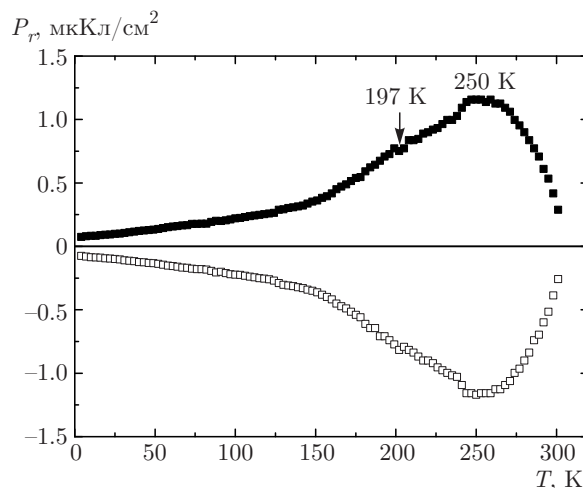


Рис. 5. Температурная зависимость остаточной поляризации PCN в положительном (■) и отрицательном (□) электрических полях

3.2. Петли электрической поляризации в $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Как отмечалось выше, значения локальной (внутренней) поляризации, не измененной проводимостью, дают петли электрической поляризации, измеренные PUND-методом. На рис. 4 представлен набор петель электрической поляризации в PCN для ряда характерных температур. На рис. 5 представлены температурные зависимости остаточной поляризации, полученные из петель электрического гистерезиса.

Отметим, что рис. 4 демонстрирует изменение с температурой формы петель электрической поляризации для ряда фиксированных температур, в то время как непрерывные температурные зависимости остаточной поляризации на рис. 5 характеризуют температурную зависимость величин поляризации.

Как видно на рис. 5, температурная эволюция электрической поляризации коррелирует с поведением диэлектрической проницаемости и проводимости (см. рис. 1–3). Как отмечалось выше, в интервале температур 5–175 К формируются локальные полярные области с постепенным изменением их ионного состава. При 5 К имеются максимальное количество пар ионов Co^{2+} – Co^{3+} и перезаряжающих эти ионы e_g -электронов под барьерами 0.3 эВ, формирующих локальные полярные области фазового расслоения с минимальными остаточными поляризациями (рис. 5). При этом петли гистерезиса практически насыщены (см. рис. 4). Плавное линейное увеличение остаточной поляризации до 150 К (рис. 5) мы связываем с нарастанием с температурой вероятностей e_g -электронов областей фазового расслоения преодолевать барьер 0.3 эВ и перезаряжать ионы Co и Nb, преобразуя локальные полярные области. Как отмечалось выше, в этих областях изменяются зарядовое состояние и размеры ионов Co и Nb, что меняет локальное структурное состояние и увеличивает поляризацию и барьеры на границах этих локальных областей.

При температурах выше 175 К резко нарастает проводимость (см. рис. 2) и падает локальная проводимость (см. рис. 3). Это означает, что перезаряжающие ионы Co и Nb электроны начинают преодолевать барьеры локальных областей. При температуре $T > 225$ К (рис. 3) формируются новые локальные области, которые мы связываем с локализацией электронов в полярных областях с барьером 0.77 эВ, существующих вблизи ионов Pb^{2+} , с сильным локальным искажением решетки. В этих глубоких ямах электроны также перезаряжают ионы Co и Nb. При этом полярность таких локальных областей значительно нарастает до 250 К (рис. 5). На рис. 3 видно, что вблизи 250 К наблюдается максимум локальной проводимости, а при $T > 250$ К она начинает довольно резко убывать по мере приближения к температуре 300 К, выше которой существует только сквозная проводимость. Это означает, что практически при температурах выше 250 К кинетическая энергия электронов позволяет преодолевать барьер 0.77 эВ со все более нарастающей вероятностью при приближении к 300 К, когда локальные области практически исчезают.

Тот факт, что максимум относительной локальной проводимости вблизи 250 К меньше по величине и существует в значительно более узком интервале температур по сравнению с максимумом при температурах 50–175 К (см. рис. 3), говорит о том, что постепенное преодоление электронами барьера 0.77 эВ начинается при температурах выше 225 К. Мы полагаем, что разрушение локальных полярных областей с барьерами 0.77 эВ наиболее активно происходит, когда тепловая энергия $kT \approx 0.77$ эВ. При этом, по-видимому, возникает спонтанная переориентация направлений поляризации отдельных полярных областей.

Сопоставляя полученные результаты для PCN с поведением диэлектрического отклика модельного релаксорного сегнетоэлектрика PMN в окрестности размытого фазового перехода, отметим, что, несмотря на формальное сходство PMN и PCN, природа аномалий диэлектрического отклика в них различна. Эти различия связаны с тем, что в B-подрешетке PCN имеется зарядовый беспорядок ионов Co и Nb. Непрерывная, изменяющаяся с температурой перезарядка этих ионов приводит к постепенному увеличению электрической поляризации вплоть до 250 К. Она же приводит к изменению диэлектрических свойств и возникновению частотно-зависимого максимума в диэлектрической проницаемости в окрестности 250 К. Отметим также, что различие свойств BiMn_2O_5 и PCN обусловлено также наличием в последнем добавочных ионов Nb в тех же позициях решетки, что и ионы Co. В BiMn_2O_5 имеются только ионы Mn разной валентности и ионы Bi^{3+} . Добавочные ионы Nb, легко изменяющие валентность, смешивают в PCN два качественно различных состояния: низкотемпературные области фазового расслоения и высокотемпературные области вблизи ионов Pb^{2+} .

Обсудим теперь, почему в PCN при $T < 300$ К наблюдается отклик на приложенное поле в виде петель электрической поляризации с остаточной поляризацией. Возможный сценарий, приводящий к появлению петель электрической поляризации, можно построить на модели, в которой локальные полярные области различной природы, возникающие в PCN, формируют суперпараэлектрическое состояние. Такая модель теоретически рассматривалась для отдельных наноразмерных сегнетоэлектрических областей (в виде шариков) в centrosymmetric диэлектрической матрице [26]. Впервые такое состояние наблюдалось экспериментально в RMn_2O_5 ($R = \text{Gd}, \text{Bi}$) [20, 22] и $\text{Gd}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ [27]. Впервые локальные области фазового расслоения в

$\text{Eu}_{0.8}\text{Ce}_{0.2}\text{Mn}_2\text{O}_5$ были изучены в работе [25]. Мы полагаем, что полярные области фазового расслоения в PCN нецентросимметричны и их размеры достаточны для возникновения в них сегнетоэлектрического однодоменного состояния. Они аналогичны тем сегнетоэлектрическим шарикам, расположенным в центросимметричной диэлектрической матрице, которые изучались в работе [26]. В этой работе было показано, что однородная поляризация может возникать в таких частицах-шариках (в нашем случае в локальных полярных областях в матрице исходного центросимметричного кристалла) при достаточно низких температурах, если их размеры R меньше, чем корреляционный радиус R_c взаимодействия между электродиполями, но больше, чем критический радиус R_{cr} , определяющий возникновение сегнетоэлектрического порядка внутри области. При выполнении этих условий все диполи внутри полярных областей выстроены параллельно. Поверхностное экранирование полей деполяризации делает выгодным образование однодоменного состояния локальных полярных областей. Если размерные условия $R_{cr} > R > R_c$ не выполняются, то отдельные параэлектрические диполи не коррелированы и представляют собой локальные полярные дефекты.

В работе [26] также было показано, что для ансамбля сегнетоэлектрических наночастиц в диэлектрической матрице может возникать замороженное суперпараэлектрическое состояние. В таком состоянии петли гистерезиса и остаточная поляризация как отклик на приложенное поле E возникают при температурах ниже температуры замерзания T_f . Величина температуры T_f определяется из условия, что потенциальные барьеры переориентации электрических диполей внутри отдельных шариков становятся равными термоактивационным энергиям $k_B T$ (в нашем случае, когда $kT_f \approx E_A$ на границах локальных полярных областей). При $T > T_f$ замороженный суперпараэлектрик превращается в обычный суперпараэлектрик и петли гистерезиса исчезают. В нашем случае температуры T_f могут быть отнесены к высокотемпературному исчезновению остаточной поляризации петель гистерезиса. Корреляция изменений состояний локальных полярных областей с изменениями диэлектрических свойств и электрической поляризации подтверждает факт существования локальных полярных областей, удовлетворяющих условиям существования замороженного суперпараэлектрического состояния, рассмотренного в теоретической работе [26].

3.3. Рентгеноструктурный анализ $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

Для анализа структуры образца использовался трехкристальный рентгеновский спектрометр с кристаллами $\text{Ge}(001)$ в качестве монохроматора и анализатора в рефлексе (004) для $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения. Регистрировалось распределение интенсивности вблизи симметричного брэгговского рефлекса (002). Определен параметр решетки для главного максимума кривой отражения, величина которого $a = 4.0474 \text{ \AA}$ совпадает с результатом монокристалльной дифракции в PCN, полученным в работе [11]. Полуширина в максимуме кривой качания (FWHM) равна $60''$. На рис. 6 приведена кривая рефлекса (002) в режиме $(\omega-2\omega)$ -сканирования, характеризующая зависимость распределения интенсивности от межплоскостного расстояния. Очевидно, что мы имеем структуру монокристалла с наличием отдельных мелких фрагментов, структуры которых различаются параметром решетки. Наблюдается наибольший вклад от фрагментов с уменьшением параметра решетки, тогда как вклад от структур с увеличением параметра несколько меньше. Таким образом, приведенные результаты рентгеновской дифрактометрии подтверждают наличие локальных областей, структуры которых несколько отличны от матрицы кристалла.

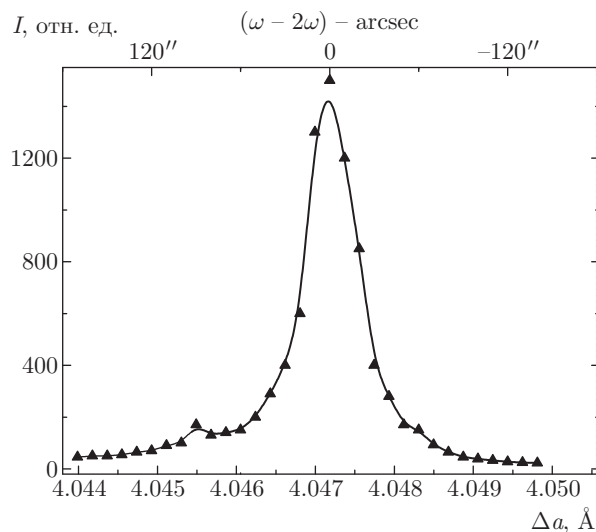


Рис. 6. Распределение интенсивности брэгговского рефлекса (002) при $(\omega-2\omega)$ -сканировании. Верхняя шкала — изменение угла сканирования (в угловых секундах) в поперечной плоскости относительно выставленного с большой точностью брэгговского рефлекса; нижняя шкала — изменение параметра решетки

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании результатов исследования диэлектрической проницаемости, проводимости, электрической поляризации и высокочастотной рентгеновской дифрактометрии мультиферроика $\text{PbCo}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ установлено, что в нем в интервале температур 5–350 К однородное сегнетоэлектрическое состояние не наблюдается. Обнаружены непрерывные скоррелированные между собой изменения диэлектрических свойств и электрической поляризации в интервале температур 5–300 К, индуцированные наличием локальных полярных областей, в которых происходит непрерывное переключение зарядности (валентности) ионов Co и Nb. Показано, что имеются два типа качественно различных по свойствам локальных полярных областей. При температурах ниже 150 К это области фазового расслоения с барьерами 0.3 эВ, обусловленные конечной вероятностью туннелирования e_g -электронов между ионами Co^{2+} и Co^{3+} . При температурах выше 225 К и до 300 К имеются локальные полярные области с барьерами 0.77 эВ, формируемые вблизи локально искажающих решетку ионов Pb^{2+} . В промежуточном интервале температур 125–225 К перезарядка ионов Nb^{5+} – Nb^{4+} e_g -электронами обуславливает связь между парами этих локальных полярных областей. При $T > 300$ К электроны, перезаряжающие ионы, преодолевают барьер 0.77 эВ и в кристалле преобладает сквозная проводимость. Предложена возможная модель, в которой локальные полярные области формируют суперпараэлектрическое состояние. Это состояние при $T < 300$ К дает отклик на приложенное электрическое поле в виде петель электрической поляризации. При таких температурах формируется замороженное суперпараэлектрическое состояние. В этом состоянии невозможна спонтанная переориентация поляризаций отдельных областей термическими флуктуациями. Их отклик на приложенное электрическое поле имеет вид петель гистерезиса с остаточной поляризацией.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №№ 18-32-00241, 18-502-51050).

ЛИТЕРАТУРА

1. G. A. Smolenskii, *Ferroelectrics and Related Materials*, Gordon and Breach, New York (1984).

2. Г. А. Смоленский, И. Е. Чупис, УФН **137**, 415 (1982).

3. V. A. Isupov, *Ferroelectrics* **289**, 131 (2003).

4. R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, and J. Krzystek, *J. Appl. Phys.* **101**, 033901 (2007).

5. M. Unruan, N. Vittayakorn, R. Wongmaneerung, A. Prasatkhetragarn, S. Ananta, and R. Yimmirun, *Ceramics Internat.* **35**, 169 (2009).

6. T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, and Y. Tokura, *Nature (London)* **426**, 55 (2004).

7. N. Hur, S. Park, P. A. Sharma, J. S. Ahn, S. Guba, and S.-W. Cheong, *Nature (London)* **429**, 392 (2004).

8. A. Kumar, R. S. Katiyar, C. Rinaldi, S. G. Lushnikov, and T. A. Shaplygina, *Appl. Phys. Lett.* **93**, 232902 (2008).

9. W. Kleemann, V. V. Shvartsman, P. Borisov, and A. Kania, *Phys. Rev. Lett.* **105**, 257202 (2010).

10. S. Chillal, M. Thede, F. J. Litterst, S. N. Gvasaliya, T. A. Shaplygina, S. G. Lushnikov, and A. Zheludev, *Phys. Rev. B* **87**, 220403 (2013).

11. E. A. Popova, V. G. Zalessky, T. A. Shaplygina, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, and S. V. Krivovichev, *Ferroelectrics* **412**, 15 (2011).

12. N. A. Hill and K. M. Rabe, *Phys. Rev. B* **59**, 8759 (1999).

13. S. A. Ivanov, S.-G. Eriksson, R. Tellgren, and H. Rundlof, *Mater. Res. Bull.* **39**, 2317 (2004).

14. В. В. Боков, И. Е. Мильникова, ФТТ **11**, 2728 (1960).

15. R. A. Cowley, S. N. Gvasaliya, S. G. Lushnikov, B. Roessli, and G. M. Rotaru, *Adv. Phys.* **60**, 229 (2011).

16. V. G. Zalesskii, T. A. Smirnova, and S. G. Lushnikov, *Ferroelectrics* **538**, 153 (2019).

17. Ю. Н. Веневцев, Е. Д. Политова, С. А. Иванов, *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария*, Химия, Москва (1985).

18. S. Chillia, PhD thesies, ETH Zurich (2013).

19. S. M. Feng, Y. S. Chai, J. L. Zhu, N. Manivannan, Y. S. Oh, L. J. Wang, Y. S. Yang, C. Q. Jin, and Kee Hoon Kim, *New J. Phys.* **12**, 073006 (2010).

20. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *Письма в ЖЭТФ* **103**, 274 (2016).

21. A. R. Long, *Adv. Phys.* **31**, 587 (1982).

22. B. Kh. Khannanov, V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, and M. P. Scheglov, *J. Magn. Magn. Mater.* **421**, 326 (2017).
23. Л. П. Горьков, *УФН* **168**, 665 (1998).
24. М. Ю. Каган, К. И. Кугель, *УФН* **171**, 577 (2001).
25. V. A. Sanina, E. I. Golovenchits, V. G. Zalesskii, S. G. Lushnikov, M. P. Scheglov, S. N. Gvasaliya, A. Savvinov, R. S. Katiyar, H. Kawaji, and T. Atake, *Phys. Rev. B* **80**, 224401 (2009).
26. M. D. Glinchuk, E. A. Eliseev, and A. N. Morozovska, *Phys. Rev. B* **78**, 134107 (2008).
27. В. А. Санина, Б. Х. Ханнанов, Е. И. Головенчиц, М. П. Шеглов, *ФТТ* **60**, 531 (2018).