

05.2;07;12

Эволюция доменов и эффекты термического гистерезиса в сегнетоэлектрике со структурой пирохлора $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

© Н.Н. Колпакова, И.Л. Шульпина, Л. Щепаньска,
П. Пискунович

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Институт молекулярной физики ПАН, Познань, Польша
Университет А. Мицкевича, Познань, Польша

Поступило в Редакцию 1 июля 1997 г.

На основе анализа термически индуцированного поведения доменов в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ при охлаждении и нагревании в "темноте" показано, что ниже T_c сосуществование сегнетоэлектрических-сегнетоэластических доменов разной природы сопровождается необратимыми изменениями доменов предшествующей фазы ($T_c < T < T_s$). Взаимодействие доменов с дислокациями и другими дефектами решетки вызывает термический гистерезис в области фазовых переходов при T_s и T_c , характерный для "перегретого" состояния ферроика.

Неупорядоченные системы с конкурирующими взаимодействиями (стекла, релаксаторы, несоразмерно-модулированные и случайно упорядоченные системы) являются предметом многочисленных исследований в последние годы ввиду важности проблем для развития фундаментальных представлений о взаимодействиях, эволюции состояния и фазовых переходах в таких системах и их возможных применений [1–4].

Недавно релаксаторное поведение обнаружено в соединении со структурой пирохлора $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\text{Fd}3m-\text{O}_h^7$) [5]. В отличие от ранее известных релаксаторов со структурой перовскита ($\text{Pm}3m-\text{O}_h^1$) [2], в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ сегнетоэлектрическое и релаксаторное состояния сосуществуют в сегнетоэлектрической фазе, причем первое доминирует вблизи T_c , второе доминирует при $T \ll T_c$. Отметим, что ниже $T_s = 205$ К соединение является полным сегнетоэластиком, а ниже $T_c = 196$ К оно является частично сегнетоэлектриком и частично сег-

нетоэластиком [6,7]. В такой системе сосуществование упорядоченного и неупорядоченного состояний и их эволюция непосредственно связаны с изменением доменной структуры. Целью работы является исследование термически индуцированного изменения доменной структуры в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и связанных с ним эффектов гистерезиса в области фазового перехода при T_s и T_c .

На примере $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ для исследования эволюции доменов в фоточувствительных материалах методом оптической микроскопии впервые был использован режим, в котором образец при охлаждении и нагревании оставался "в темноте". Освещение включалось только в момент фотосъемки доменов (выдержка менее 2s). Такой режим позволяет наблюдать реальную картину изменения доменов с температурой и проводить корректно интерпретацию данных об электрических, пьезоэлектрических, тепловых и других свойствах материалов с учетом доменной структуры.

Для выяснения роли дислокаций и других дефектов в изменении подвижности доменов при фазовом переходе проведен анализ реальной кристаллической структуры пластинок типа $(111)_{\text{cub}}$ методами рентгеновской дифракционной топографии в геометрии отражения и прохождения с использованием CuK_α и MoK_α излучения при комнатной температуре. Обнаружено, что образцы включают большое количество микродефектов и в отдельных случаях имеют толстый сильно нарушенный поверхностный слой. Механически не обработанные, а только протравленные пластинки с естественной гранкой имеют тонкий рельеф поверхности, который местами носит регулярный характер. Дислокационная структура тонких кристаллических пластинок при съемке на прохождение была выявлена только после механической полировки их поверхностей и последующего глубокого и длительного (в течение нескольких часов) химического травления в растворе ортофосфорной кислоты для удаления нарушенных слоев. Установлено, что кристаллы имеют объемную ячеистую дислокационную структуру со средним линейным размером ячеек около $15 \mu\text{m}$ и плотностью дислокаций $\sim 10^4 \text{ cm}^{-2}$ и выше.

На рис. 1 показано изменение доменной структуры в пластинке типа $(111)_{\text{cub}}$ при охлаждении и нагревании образца "в темноте". Исследования проводились с помощью установки, описанной в [7]. В этой плоскости проекции доменных стенок вдоль направлений типа $[100]_{\text{cub}}$ и $[110]_{\text{cub}}$, появляющиеся ниже T_s и T_c [6,7] соответственно,

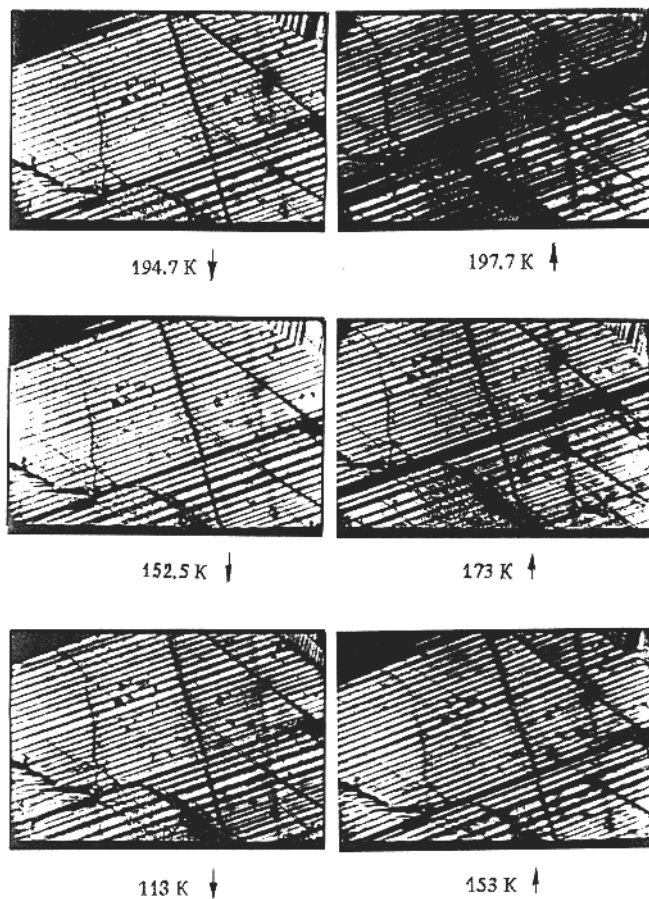


Рис. 1. Термически индуцированная эволюция доменов "в темноте" при охлаждении и нагревании образца со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Толщина пластинки типа $(111)_{\text{cub}}$ менее 0.8 nm .

лежат вдоль направлений типа $[112]_{\text{cub}}$ и практически неразличимы. В результате статическая доменная картина в плоскости типа $(111)_{\text{cub}}$ является сложной, и ее динамика до настоящего времени не анализировалась.

В сегнетоэластической фазе ($T_c < T < T_s$) доменная картина состоит из равномерно окрашенных относительно широких темных и светлых полос, граница между которыми размыта. В сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) полосы распадаются на более узкие домены в форме клина, которые продолжают сужаться при понижении температуры, и их окраска соответствует разным цветовым порядкам. Часть из них постепенно исчезает при $T \rightarrow T_{dis} \approx 160$ К, тогда как другие наблюдаются оптически до $T_{inc} = 85$ К. Домены первого типа при нагревании образца до T_s как "в темноте", так и "при освещении" оптически не наблюдаются. Домены второго типа при нагревании образца до T_c "в темноте" постепенно уширяются и при температуре на несколько градусов выше T_c исчезают. Эта картина изменения доменов повторяется при скорости термического сканирования $1 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, $5 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, если цикл охлаждения и нагревания начинается при $T \geq (T_s + \Delta T)$, где $\Delta T \approx 20$ К, причем образец выдерживается при этой температуре около часа. Поведение доменов при нагревании не зависит от того, охлаждался образец до $T < T_{inc}$ или $T > T_{inc}$. Если скорость термического сканирования увеличивается до $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$, домены первого типа исчезают при температуре значительно выше 160 К, а домены второго типа остаются более широкими во всем интервале температур до T_{inc} ; при нагревании образца возрастает эффект термического гистерезиса в области T_s и T_c . При повторном охлаждении образца со скоростью $15 \text{ К} \cdot \text{мин}^{-1}$ (или при уменьшении ΔT), в области T_s и T_c наблюдается эффект "памяти" предшествующего состояния. Изменение доменной картины в области фазового перехода и в сегнетоэлектрической фазе подразумевает, что в системе имеют место, по крайней мере, два медленно развивающихся в реальном времени процесса. Они связаны, с одной стороны, с закреплением доменных стенок на примесях и дефектах решетки, а с другой стороны, обусловлены спецификой состояния и внутренними свойствами системы.

Этот вывод подтверждается также данными калориметрических исследований (рис. 2). При охлаждении образца широкая аномалия λ -типа, соответствующая двум фазовым переходам, появляется при $T_s = 205$ К и исчезает при $T \approx T_{dis}$. При нагревании образца ДТА-аномалия смещается в сторону высоких температур и исчезает при температуре на 3–5 К выше T_s , что может быть косвенным свидетельством существования оптически ненаблюдаемых доменов первого типа. Термический гистерезис ДТА-кривых нетипичен для фазового перехода первого рода, а скорее соответствует "перегретому" состоянию

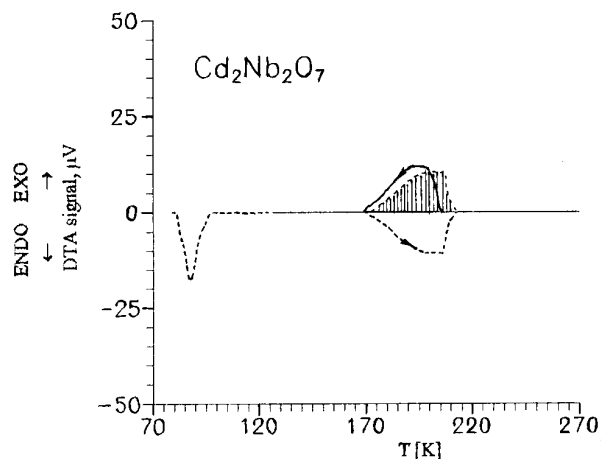


Рис. 2. Дифференциальный термический анализ (DTA) избыточной теплоемкости решетки в области фазовых переходов при охлаждении и нагревании образца со скоростью $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Заштрихованная область соответствует "зеркальному" отражению кривой нагревания и иллюстрирует существование термического гистерезиса и неодинаковую тепловую энергию экзотермического и эндотермического процесса.

ферроика. Ограниченная кривой нагревания площадь примерно на 10% меньше площади под кривой охлаждения, что указывает на существование разницы в тепловой энергии экзотермического и эндотермического процесса. Для экзотермического процесса изменение суммарной энтальпии и суммарной энтропии двух фазовых переходов составляет $\Delta H = (199 \pm 26) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ и $\Delta S = (0.995 \pm 0.13) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ соответственно. Уменьшение тепловой энергии эндотермического процесса связано, по-видимому, с необратимым изменением доменов первого типа.

Отметим, что размеры доменов второго типа (около $50\text{--}70 \mu\text{m}$ при 120 K) сравнимы с размером дислокационных ячеек, тогда как размеры доменов первого типа при $T < T_{dis}$ могут быть даже значительно меньше последних. Взаимодействия обоих типов доменов с дислокационной сверхрешеткой могут быть причиной уменьшения подвижности доменов при нагревании образца и вызывать эффект термического гистерезиса в области фазового перехода, характерный для "перегретого" состояния.

Сосуществование в сегнетоэлектрической фазе доменов двух типов, переключаемых внешним электрическим полем [6] и одноосным давлением [7], свидетельствует о том, что ниже T_c не только появляются сегнетоэлектрические–сегнетоэластические домены второго типа, но и сегнетоэластические домены предшествующей фазы (домены первого типа) становятся тоже сегнетоэлектрическими–сегнетоэластическими.

Эволюция доменов разной природы, а также тенденция решетки пироклора к постепенному понижению симметрии при структурных фазовых переходах (т.е. $m3m \rightarrow mmm(ss) \rightarrow mm2(pp)$ вместо $m3m \rightarrow mm2(pp)$ [6]) подтверждают предположение о том, что структурная неустойчивость решетки $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ пироклора при понижении температуры вызвана неустойчивостью $(\text{CdO}_8)^{n-}$ подрешетки [5,8]. Динамическое разупорядочение в локализации ионов Cd из-за нецентральных смещений [8] является причиной структурной неустойчивости $(\text{CdO}_8)^{n-}$ подрешетки, что провоцирует также неустойчивость жесткой $(\text{NbO}_6)^{n-}$ подрешетки, т.е. играет роль спускового механизма для последовательности фазового перехода в системе.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 97-02-18099).

Список литературы

- [1] Hochli U.T., Knorr K., Loidi A. // *Advances in Physics*. 1990. V. 39. N 5. P. 405–615.
- [2] Cross L. // *Ferroelectrics*. 1987. V. 76. N 3–4. P. 241–251; Chu F., Reaney L.M., Setter N. // *J. Appl. Phys.* 1995. V. 77. N 4. P. 1671–1676.
- [3] Janssen T., Tjon J.A. // *J. Phys. C: Solid State Phys.* 1983. V. 16. N 9. P. 4789–4810.
- [4] Westphal V., Kleemann W., Glinchuk M.D. // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 68. N 6. P. 847–850.
- [5] Kolpakova N.N., Wiesner M., Kugel G., Bourson P. // *Ferroelectrics*. 1997. V. 190. N 1–4. P. 179–184.
- [6] Ye Z.G., Kolpakova N.N., Rivera J.-P., Schmid H. // *Ferroelectrics*. 1991. V. 124. N 1–4. P. 275–280.
- [7] Колпакова Н.Н., Марграф Р., Петрашко А. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. В. 9. С. 2638–2645.
- [8] Lukaszewicz K., Pietraszko A., Stepien-Damm J., Kolpakova N.N. // *Mat. Res. Bull.* 1994. V. 29. N 9. P. 987–992.