

05.2

Влияние случайных примесей и дефектов на низкочастотную диэлектрическую релаксацию в сегнетоэлектрике $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

© Н.Н. Колпакова, М. Виснер, А.О. Лебедев, П.П. Сырников, В.А. Храмцов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
Университет А. Мицкевича, 61-614 Познань, Польша

Поступило в Редакцию 24 января 1998 г.

Показано, что случайные примеси и дефекты структуры (типа вакансий по катиону), образующиеся в процессе синтеза в $(\text{CdO}_8)^{n-}$ подрешетке, повышают релаксаторные свойства системы вблизи T_{curie} и подавляют сегнетоэлектрический фазовый переход.

Релаксаторное поведение сегнетоэлектрических материалов вызывает огромный интерес с точки зрения как выяснения микроскопического механизма необычной диэлектрической релаксации и взаимосвязи между упорядоченным (сегнетоэлектрическим) и неупорядоченным (релаксаторным) состоянием системы [1–4], так и разнообразных применений сегнетоэлектрических материалов в электронике и современном приборостроении, основанных на их электрических свойствах и доменной структуре [4–6].

Характерной чертой всех релаксаторных систем является некоторая степень неупорядоченности кристаллической структуры. Релаксаторное поведение твердых растворов типа $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Ta}_{1/2})\text{O}_3$, $(\text{Pb},\text{La})(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ со структурой перовскита (общая формула $\text{A}\text{M}\text{O}_3$, $\text{O}_h^1\text{-Pm}3\text{m}$) обусловлено неоднородным распределением катионов разного сорта в позиции М и усиливается при наличии вакансий катионов в позиции А [1–4]. Релаксаторное поведение $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, имеющего структуру пироклора (общая формула $\text{A}_2\text{M}_2\text{O}_6\text{Z}$, $\text{O}_h^7\text{-Fd}3\text{m}$), приписывается внеупорядоченности в ориентации цепочек диполей $\text{O}(7)\text{-Cd-O}(7)$ вдоль осей типа $[111]_{\text{cub}}$ за счет динамических смещений ионов Cd^{2+} относительно центральных позиций в $(\text{CdO}_8)^{n-}$ подрешетке [7,8]. Природа неупорядоченности структуры в этом материале предполагает

сильное влияние случайных примесей и вакансий в позиции А на поведение диэлектрической релаксации. На это указывает также ряд экспериментальных фактов, которые до сих пор не получили должного внимания и поэтому не исследовались. Так, максимальная диэлектрическая проницаемость ε'_{\max} в этом соединении, сообщенная разными авторами, составляет от 1500 до 20 000 [8–11]. Другая особенность состоит в том, что кристаллы, выращенные в разных опытах, имеют разную окраску (бесцветные, желтые, оранжевые), по-видимому, за счет неконтролируемых примесей и дефектов решетки в процессе синтеза [8,9,12–14]. Вместе с тем существование связи между этими характеристиками материала могло бы дать информацию о роли нарушений в $(\text{CdO}_8)^{n-}$ и $(\text{NbO}_6)^{n-}$ подрешетках в релаксаторном поведении системы и трансформации релаксаторного и сегнетоэлектрического состояний. С целью выяснения этих вопросов в данной работе проведен рентгеноструктурный анализ кристаллов разного цвета и исследованы оптическое поглощение (340–700 nm) и диэлектрический отклик системы в диапазоне радиочастот (250 Hz–2 MHz).

Кристаллы были выращены методом спонтанной кристаллизации [9,10,13]. В качестве растворителя, а также для компенсации потерь Cd в процессе синтеза использовались бораты кадмия в избыточном количестве. Анализ условий синтеза показал, что при использовании исходных материалов одной и той же степени чистоты кристаллы были бесцветными в тех случаях, когда синтез проводился при 1270°C с последующим медленным охлаждением расплава до 850°C. При изменении условий синтеза (понижение температуры расплава и/или увеличение скорости охлаждения) кристаллы имели желтую либо оранжевую окраску разной интенсивности.

Рентгеновская порошковая дифрактометрия подтвердила, что синтезированные кристаллы имеют структуру пироклора, присутствие другой фазы в них не обнаружено (рис. 1). Параметр решетки исследованных кристаллов при комнатной температуре определялся как с помощью метода аппроксимации (рефлексы 1022, 1060, 1062, 1200, 1240, 1066, 1244), так и с применением внутреннего Si-стандарта (рефлексы 1244 для $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и 444 для Si). Полученные обоими методами значения параметра решетки ($a = 10.372 \text{ \AA} \pm 0.002$) согласуются друг с другом. Для всех кристаллов этот параметр имеет величину, характерную для чистого $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ [9]. Температура фазовых переходов в бесцветных и окрашенных кристаллах тоже практически не отличается [8,12–14]. С

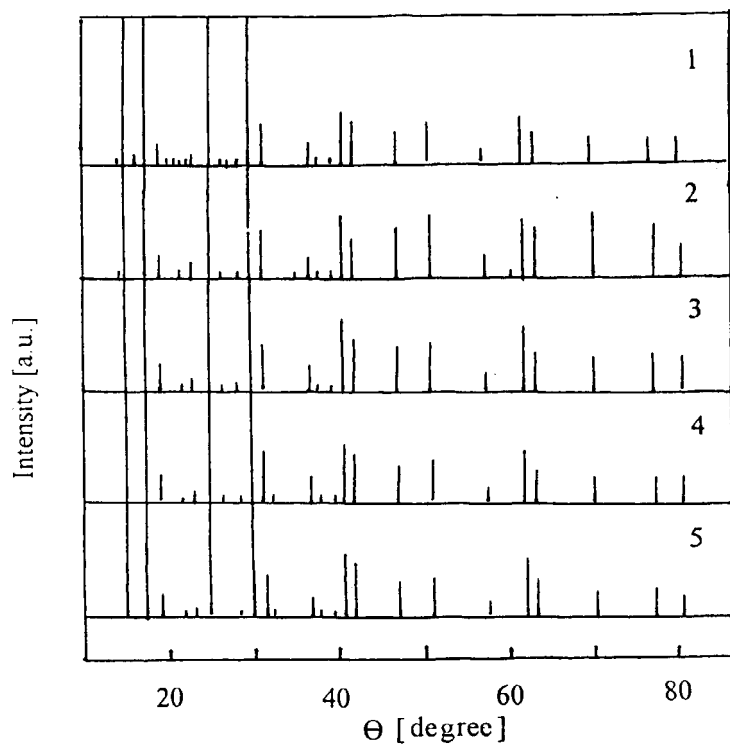


Рис. 1. Штрих-диаграммы кристаллов $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ разного цвета при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-2, CuK_α излучение): 1 — бесцветный, 2 — светло-желтый, 3 — желтый, 4 — оранжевый, 5 — темно-оранжевый.

другой стороны, известно, что при замещении катионов в позиции *A* либо *M* этого пироклора более, чем на 0.5 mol.%, постоянная решетки возрастает, а T_c всегда понижается [9]. Отсутствие соответствующих изменений в синтезированных кристаллах позволяет рассматривать их как номинально чистые с содержанием примесей менее 0.5 mol.%.

По оптическим характеристикам кристаллы делятся на три группы (рис. 2). В бесцветных кристаллах край поглощения наблюдается вблизи 350 nm. В окрашенных кристаллах край поглощения смещен в длинноволновую область и появляется широкая полоса поглощения

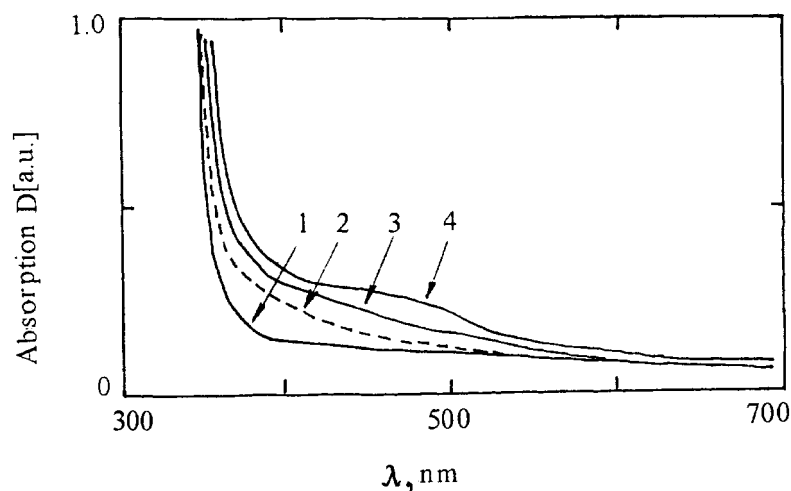


Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристаллов разного цвета при комнатной температуре (стандартный спектрофотометр НІТАСНІ): 1 — бесцветный, 2 — светло-желтый, 3 — желтый, 4 — оранжевый.

в области 380–450 nm. Чем интенсивнее окраска желтых кристаллов, тем интенсивнее полоса. В оранжевых кристаллах эта полоса наиболее интенсивная и широкая (350–520 nm). После отжига в атмосфере кислорода при 800°C в течение 20 h спектральный состав широкой полосы в желтых кристаллах изменяется в сторону, характерную для оранжевых кристаллов, тогда как в оранжевых кристаллах изменения спектра не столь значительны. Видимо, при отжиге происходит как упорядочение распределения примесей, так и изменение валентности ионов примесей. Однотипность в поведении спектров оптического поглощения предполагает одинаковый механизм происхождения широких полос и соответственно случайных примесей и дефектов в кристаллах разного цвета. В первую очередь, это могут быть те примеси и дефекты, которые связаны с особенностями синтезируемого материала и технологией синтеза. В $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ реализуется интересный предельный случай, когда катион M^{5+} (0.66 Å) имеет максимальный, а катион A^{2+} (0.99 Å) — минимальный допустимый радиус для образования

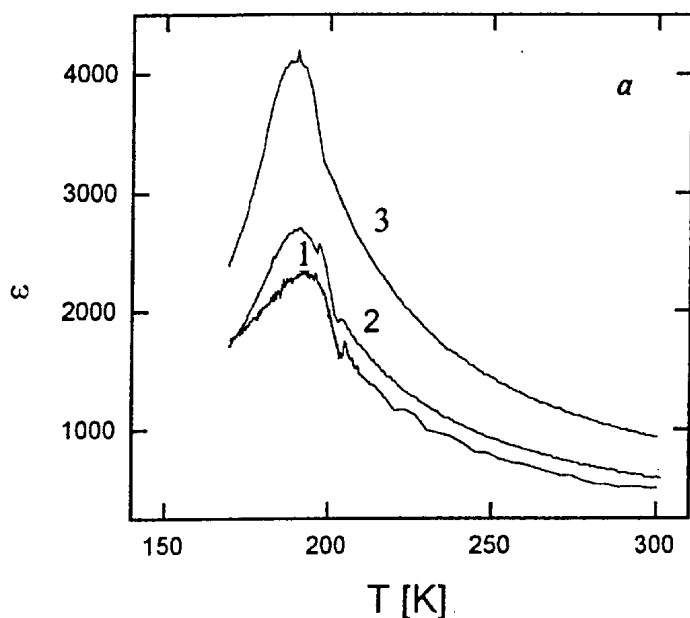


Рис. 3. Температурные зависимости ε' и $\text{tg } \delta$ на частоте 1 kHz (*a, b*) и Коул–Коул диаграммы при $T = 180$ K вблизи релаксационного максимума $T_{\text{max}} < T_c$ (*c*) для кристаллов разного цвета. Естественные пластинки типа $(111)_{\text{cub}}$ с напыленными Au-электродами исследованы с помощью емкостного моста НР-4284 А. $E_{ac} = 2$ V/cm. Скорость охлаждения и нагрева 0.5 K/min. 1 — бесцветный, 2 — желтый, 3 — темно-оранжевый.

структуры пирохлора [9,15]. Поскольку при синтезе используются бораты, ионы бора B^{3+} (0.2 Å) благодаря очень маленькому размеру могут входить в позиции А одновременно с ионами кадмия, вызывая нецентральные смещения последних. Возможно также замещение ионов кадмия ионами с переменной валентностью Fe^{3+} (0.67 Å), Fe^{2+} (0.80 Å) (оранжевые кристаллы) [14], Nb^{4+} (0.67 Å), Nb^{2+} (0.95 Å) [12] либо V^{3+} (0.67 Å), V^{2+} (0.72 Å) (желтые кристаллы) в качестве случайной примеси. В присутствии ионов B^{3+} такое замещение не только сохраняет стабильность структуры, но и увеличивает неупорядоченность структуры по составу катионов и динамическим смещениям и создает вакансии

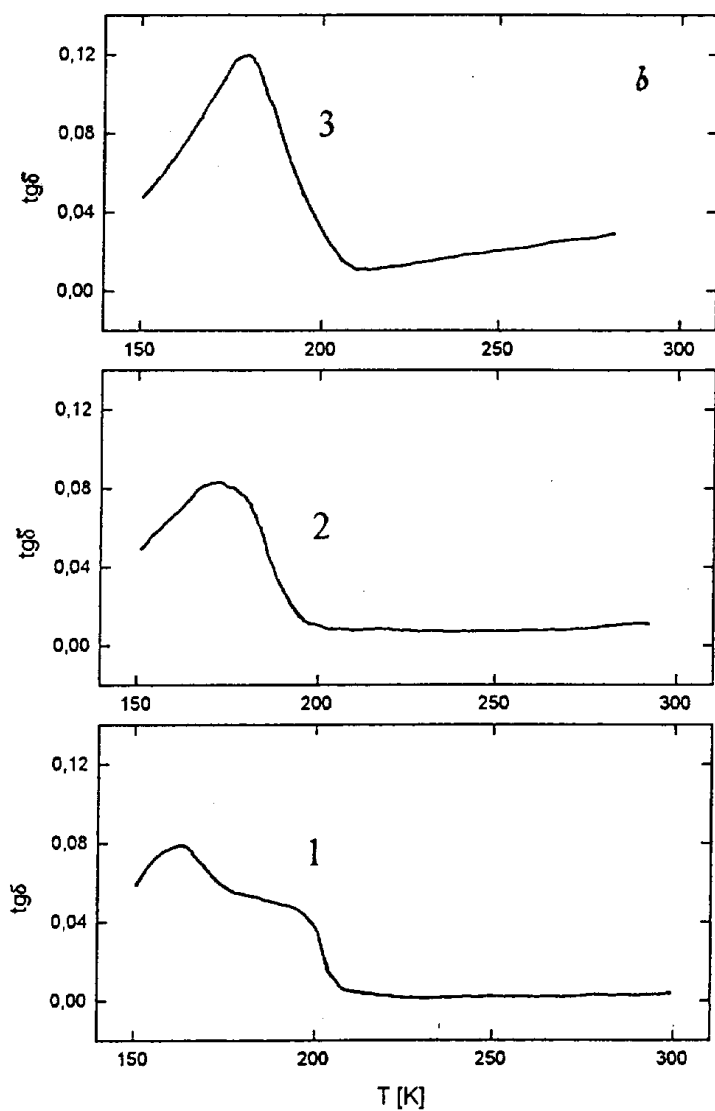


Рис. 3 (продолжение).

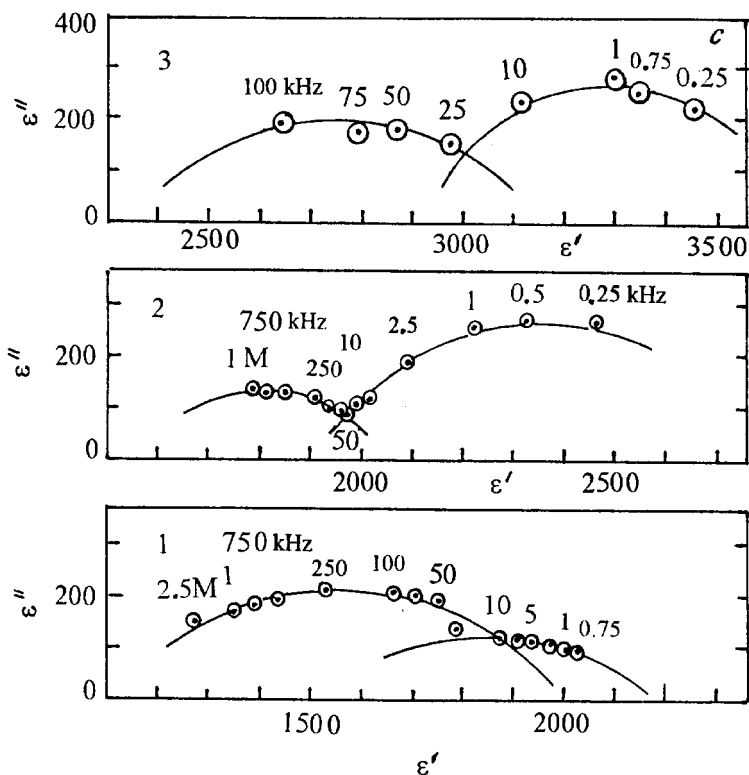


Рис. 3 (продолжение).

в позиции А из-за меньшего суммарного ионного радиуса [2,3]. Не исключены также дефекты в виде вакансий CD и O в количестве, не изменяющем стехиометрию кристаллов [9,15].

Диэлектрический отклик системы в исследованных кристаллах имеет одинаковый характер (рис. 3, а): аномалии при $T_s = 205$ К и $T_c = 196$ К соответствуют фазовым переходам, при $T_{max} = 190$ К (на частоте 1 kHz) — релаксационному максимуму [7,8]. Однако в окрашенных кристаллах величина $\epsilon(T)$ больше, чем в бесцветных (особенно в области T_{max}), а максимум при T_{max} более узкий; максимум в температурной зависимости $\text{tg } \delta$ в окрашенных кристаллах смещается в сторону более

высоких температур. Процессы диэлектрической релаксации, обусловленные релаксаторными свойствами системы (10 kHz–100 Hz [7,8], в оранжевых кристаллах доминируют даже вблизи T_c , подавляя вклад сегнетоэлектрического фазового перехода (2 MHz–10 kHz) (рис. 3). Это показывает, что случайные примеси (например, B^{3+} , Fe^{2+} , Nb^{4+} , Nb^{2+} , V^{2+}) и дефекты структуры (типа вакансий по катиону), образующиеся в процессе синтеза в подрешетке $(CdO_8)^{n-}$, увеличивают степень неупорядоченности структуры в этой подрешетке и повышают релаксаторные свойства системы. Прямым подтверждением такой взаимосвязи был бы анализ химического состава и структуры кристаллов методом аналитической электронной микроскопии (ТЕМ) (см., например, [16]). Эволюция процессов диэлектрической релаксации при замещении менее 0.5 mol.% ионов Cd^{2+} ионами меньшего размера (с учетом размера ионов бора) свидетельствует также о том, что динамические смещения катионов в $(CdO_8)^{n-}$ подрешетке лежат в основе релаксаторного поведения данной системы.

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

Список литературы

- [1] *Smolensky G.A., Isupov V.A., Agranovskaya A.I., Popov S.N.* // Sov. Phys. Solid. State. 1961. V. 2. N 11. P. 2584–94 (ФТТ. 1960. Т. 2. № 11. С. 2909–19).
- [2] *Chu F., Reaney I.M., Setter N.* // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. N 7. P. 1947–52.
- [3] *Dai X., DiGiovanni A., Viehland D.* // J. Appl. Phys. 1993. V. 74. N 5. P. 3399–3405.
- [4] *Cross L.* // Ferroelectrics. 1987. V. 76. N 3–4. P. 241–251.
- [5] *Scott J.F.* // Ferroelectrics. 1996. V. 183. N 1–4. P. 51–63.
- [6] *Hirt A.* // Ferroelectrics. 1997. V. 201. N 1–4. P. 1–11.
- [7] *Kolpakova N.N., Wiesner M., Kugel G., Bourson P.* // Ferroelectrics. 1997. V. 190. N 1–4. P. 179–184.
- [8] *Kolpakova N.N., Wiesner M., Kugel G., Bourson P.* // Ferroelectrics. 1997. V. 201. N 1–4. P. 107–115; Ferroelectrics. Communications. 1997. V. 1. N 3. P. 10–11.
- [9] *Jona F., Shirane G., Pepinsky R.* // Phys. Rev. 1955. V. 98. N 4. P. 903–909.
- [10] *Исупов В.А., Тарасова Г.И.* // ФТТ. 1983. Т. 25. № 4. С. 1018–24.
- [11] *Swartz S.L., Randall C.A., Bhalla A.S.* // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. N 4. P. 637–41.

- [12] *Марковин П.А., Писарев Р.В., Шер Е.С., Шерматов Б.Н.* // ФТТ. 1983. Т. 25. № 12. С. 3642–47.
- [13] *Charters M.L.* // Growth and Investigation of Ferroelectric Cadmium Niobate Single Crystals: Ph. D. Theses. Rutgers University. Ann Arbor. Michigan. New Jersey, 1960.
- [14] *Minge J., Waplak S., Kolpakova N.N.* // Material Science. 1991. V. 17. N 1. P. 41–46.
- [15] *Aleshin E., Roy R.* // J. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 45. N 1. P. 18–25.
- [16] *Drazic G., Kosec M.* // Ferroelectrics. 1997. V. 201. N 1–4. P. 23–32.