

# О природе фазовых переходов в пирониобате кадмия

© В.А. Исупов

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

(Поступила в Редакцию 25 октября 2004 г.)

Выполнен критический анализ существующих и вызывающих сомнения интерпретаций многочисленных фазовых переходов в пирониобате кадмия  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  — сегнетоэлектрике со структурой типа пирохлора и температурой Кюри в области 200 К. Рассматриваются и обсуждаются проявления всех фазовых переходов в пирониобате кадмия и те представления, которые сложились об их природе, а также сомнения в их правильности. При этом разнообразие диэлектрические аномалии вблизи 200 К увязываются с тремя фазовыми переходами в этой области. Объясняются также причины большого числа фазовых переходов, дислокационной структуры кристалла, размытия сегнетоэлектрического фазового перехода и релаксорных свойств.

## 1. Введение

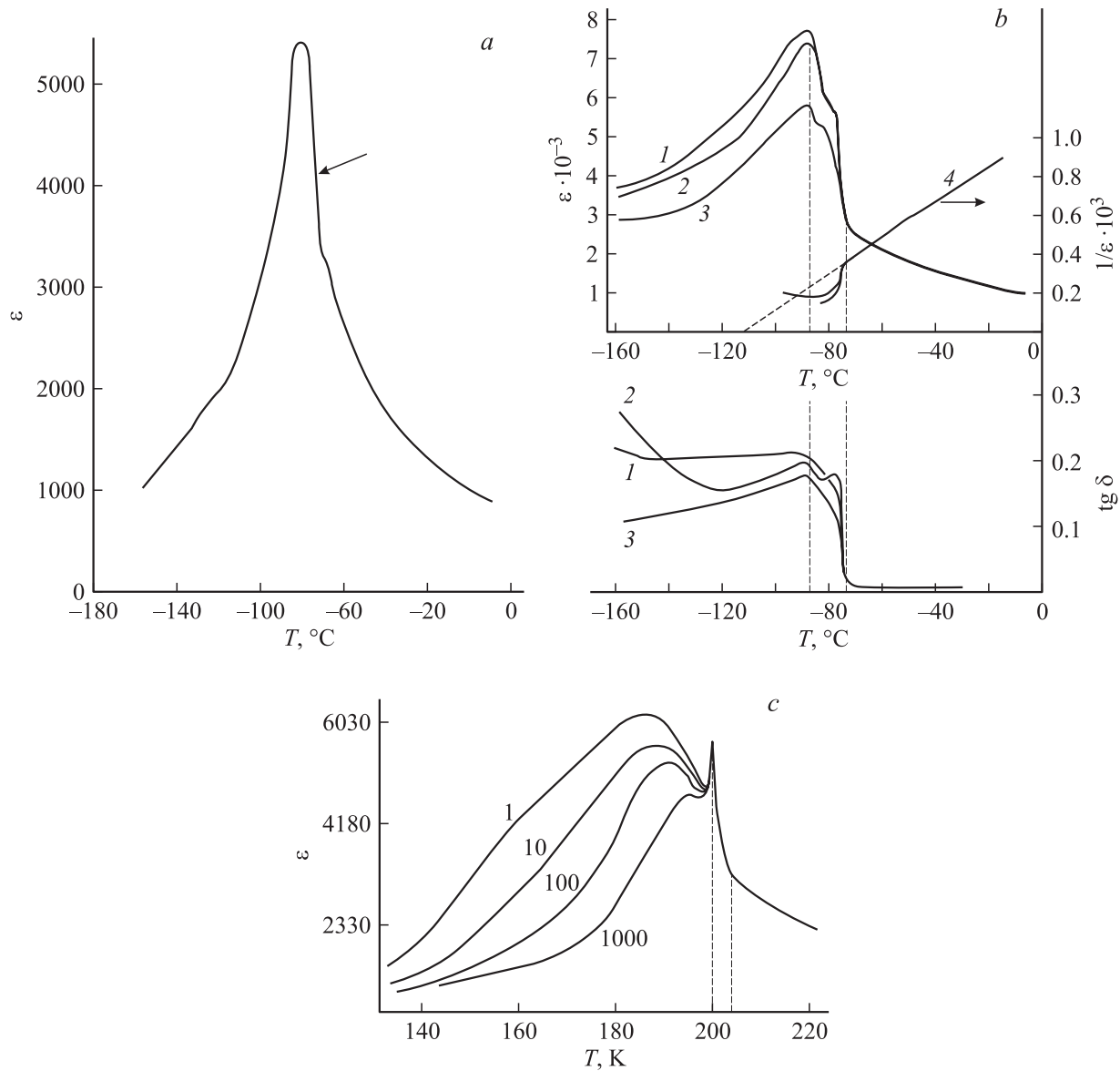
Когда были открыты сегнетоэлектрические (СЭ) свойства пирониобата кадмия  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  — соединения со структурой типа пирохлора с максимумом диэлектрической проницаемости при  $T_m = 173$  К и петлями диэлектрического гистерезиса ниже  $T_m$  [1,2] — поведение этого соединения не казалось чем-то особенным. Его своеобразие начали обнаруживать позднее.

В работе [3] было найдено, что при некоторой температуре  $T$ , большей чем  $T_m$ , в токе через образец внезапно появлялась третья гармоника; наблюдалась также ступенька на кривой  $\varepsilon(T)$  (рис. 1, *a*). Ниже  $T_m$  были обнаружены тройные петли диэлектрического гистерезиса (рис. 2, *a*), никогда ранее ни в одном из известных сегнетоэлектриков не наблюдавшиеся [4]. У петель было первичное и вторичное насыщение, из которых можно было определить спонтанные поляризации  $P'_s$  и  $P''_s > P'_s$ . Поля вторичных роста и насыщения поляризации возрастали при охлаждении, так что при охлаждении в реальном поле тройные петли в некотором температурном интервале превращались в обычные СЭ петли. В результате полная (total) поляризация  $P_t$  проходила через максимум (рис. 2, *b*), вызванный переходом от состояния с  $P''_s$  в состояние с  $P'_s$ . В [5,6] было обнаружено резкое изменение наклона кривых  $\varepsilon(T)$  и  $1/\varepsilon(T)$  при  $T$  значительно выше  $T_m$  (рис. 1, *b*). Это эквивалентно скачкообразному изменению постоянных  $C$  и  $\theta$  в законе Кюри–Вейсса  $\varepsilon = C(T - \theta)^{-1}$ . Кроме того, позднее несколько выше  $T_m$  был найден очень острый и узкий пик  $\varepsilon(T)$  (рис. 1, *c*) [7,8]. В области максимума  $\varepsilon$  при  $T_m$  была обнаружена очень сильная диэлектрическая дисперсия, когда этот максимум с увеличением частоты измерительного поля  $E_{ac}$  быстро смещался к высоким температурам, стремясь слиться с острым максимумом  $\varepsilon$  (рис. 1, *c*) [9]. Сильная диэлектрическая дисперсия обычна для классических СЭ релаксоров, где различные ионы беспорядочно занимают одну и ту же подрешетку (как, например, в *PMN*), но здесь ионы кадмия находятся в одной подрешетке, а ионы ниобия — в другой.

Существенным отличием пирониобата кадмия является значительное число фазовых переходов (ФП), которые на температурной шкале расположены близко друг к другу и могут оказывать взаимное влияние. Наиболее интересной является область температур вблизи 200 К, где наблюдаются (хотя и не всегда) различные диэлектрические аномалии, иногда перекрывающиеся друг с другом. Поэтому бывает трудно связать их с тем или иным ФП. И все же попытаемся это сделать.

Как видно из рис. 1, важнейшими диэлектрическими аномалиями в области 200 К являются: размытый максимум (diffused maximum) при  $T_{DM}(=T_m)$ , излом на кривых  $\varepsilon(T)$  и  $1/\varepsilon(T)$  (bend) при  $T_B$ , ступеньки (steps) при  $T_{St1}$  и  $T_{St2}$  и, конечно же, острый (sharp) максимум  $\varepsilon(T)$  при  $T_{SM}$ . Иногда наблюдается также ступенька  $St3$ , но ее существование можно объяснить некоторым отличием температуры  $T_{DM}$  на поверхности и в объеме кристалла. Есть также ФП при более низких температурах:  $T_{LN}$ ,  $T'_{LN}$  (близких к температуре жидкого азота (liquid nitrogen)),  $T_x$ ,  $T_y$  и  $T_z$ . Имеются указания и на ФП при  $T > T_m$ :  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $\tau_4$  и  $\tau_5$ . Каждому из этих ФП приписывается та или иная природа. Настоящая работа посвящена описанию важнейших характеристик этих фазовых переходов и приписываемой им природы, а также обсуждению возможных вариантов приводимой интерпретации. Сделана попытка объяснить значительное число фазовых превращений, причины размытия СЭ ФП, сложную дислокационную структуру и релаксорные свойства пирониобата кадмия.

На рис. 3 представлены некоторые реальные случаи кривых  $\varepsilon(T)$  (верхние кривые) и идеализированная зависимость (кривая *f*). Там же указаны используемые далее обозначения температур ФП. При этом предполагается, что ФП из кубической параэлектрической (ПЭ) фазы в псевдокубическую фазу, происходящий при  $T_{PE}$ , характеризуется скачком на кривой  $\varepsilon(T)$ , но может проявляться и как излом, и как ступенька на этой кривой (т.е. утверждается, что  $T_{PE} = T_B = T_{St1}$ ), и что ФП при  $T_{SM}$  также может проявляться в виде ступеньки (т.е. принимается, что  $T_{SM} = T_{St2}$ ). Таким образом, утверждается, что в окрестности 200 К существуют только три



**Рис. 1.** Некоторые необычные свойства пирониобата кадмия (температурная зависимость диэлектрической проницаемости). *a* — горяче-прессованная керамика [3] (стрелкой отмечена температура появления третьей гармоники). *b* — монокристалл [4]:  $\epsilon$ ,  $1/\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  при 1 kHz вдоль [110] — 1, [111] — 2, 100 — 3,  $1/\epsilon$  — 4. *c* — монокристалл:  $\epsilon(T)$  при разных частотах [8]. Частота в kHz указана у кривых.

ФП: при  $T_{PE}$ ,  $T_{SM}$  и  $T_{DM}$ , которые могут по-разному проявляться. О причинах такого утверждения будет еще сказано далее.

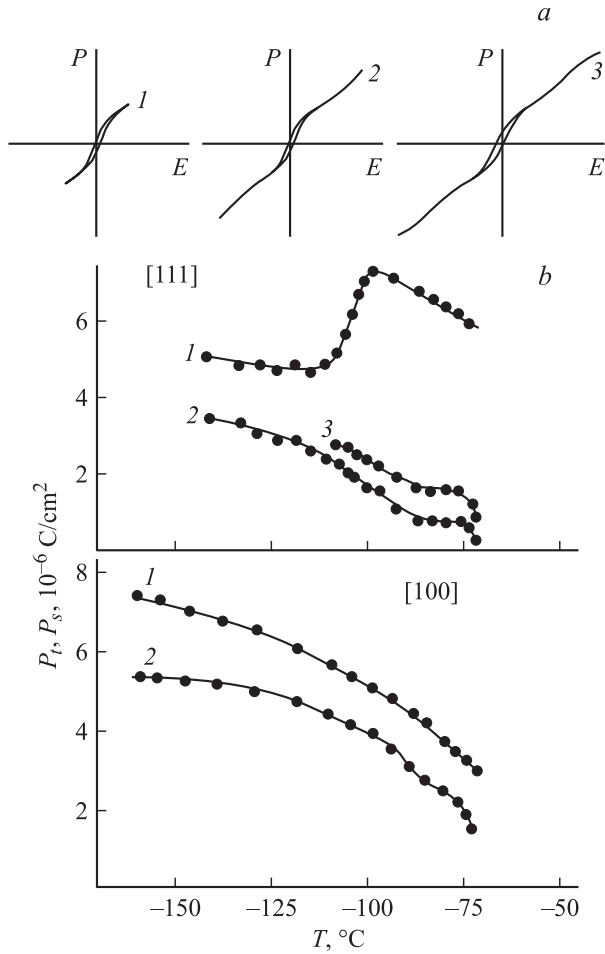
Рассмотрим каждый из ФП отдельно.

## 2. Фазовый переход при $T_{PE}$

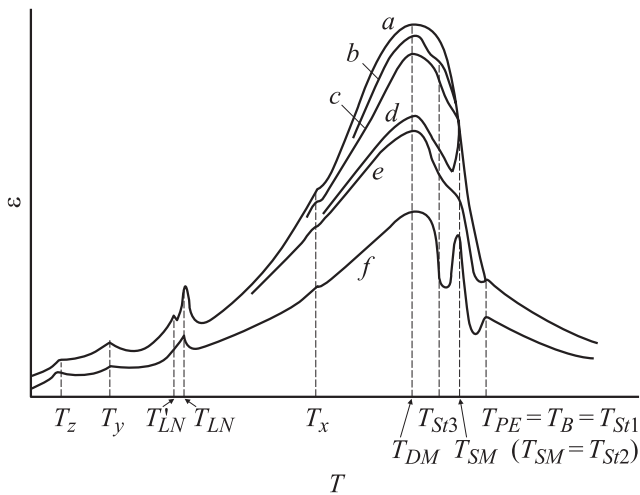
Согласно [5,6], ФП в псевдокубическую фазу происходит при  $T_{PE} = T_B = 205$  К, причем и выше, и ниже  $T_B$  соблюдается закон Кюри–Вейсса, но с  $C = (1.13–1.30)10^5$  К выше  $T_B$  [6,10] и  $(3.3 \pm 0.3)10^4$  К ниже  $T_B$  [7]. Это значит, что постоянная  $C$  падает при  $T_B$  в 4–5 раз. Ниже  $T_B$  резко возрастает  $\text{tg } \delta$ , и появляется

доменная структура [6]. Согласно [11], температуре  $T_{PE}$  соответствует ступенька  $St1$ , причем константа  $C$  выше и ниже ступеньки также имеет различную величину.

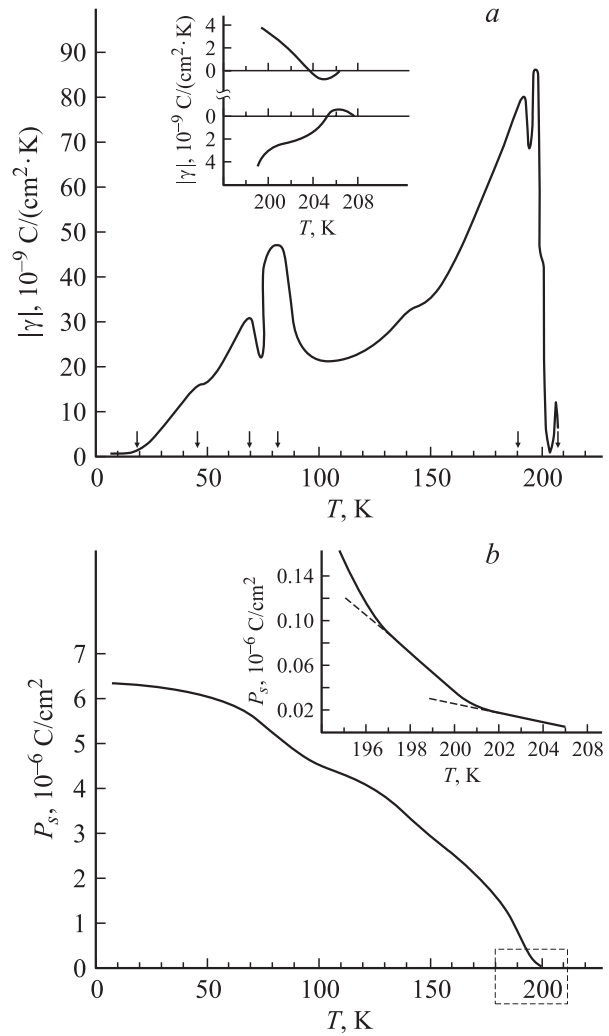
ФП при  $T_{PE}$  иногда рассматривается как несобственный СЭ ФП [12], а иногда как несобственный сегнетоэластический [13]. При этом возникает вопрос, появляется ли спонтанная поляризация при  $T_{PE}$ ? Наши результаты [6] показывают, что возникает. Это же следует из [9,12], где при  $T_{PE} = 205$  К наблюдался четкий максимум пироэлектрического тока (рис. 4). Спонтанная поляризация  $P_s$ , появившись, растет при охлаждении. В интервале между  $T_{PE}$  и  $T_{SM}$ , т. е. в несобственной фазе,  $P_s$  очень мала и имеет порядок  $0.02 \cdot 10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup>. В на-



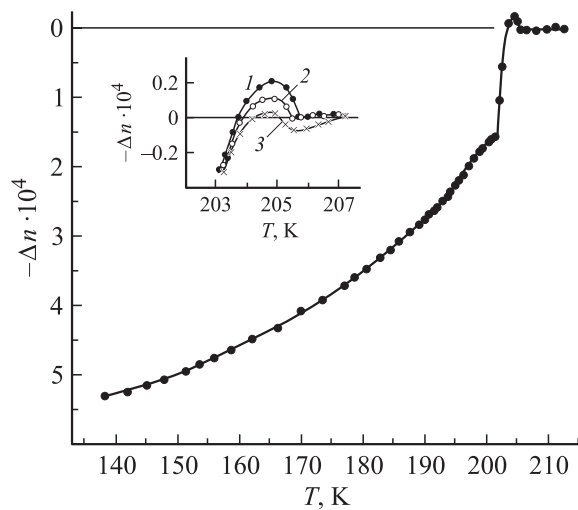
**Рис. 2.** Некоторые необычные свойства пиро ниобата кадмия (поляризация в сильных полях  $E_{ac}$ :  $a$  — петли диэлектрического гистерезиса при  $E_{ac} = 22.4$  (1), 44.6 (2) и 60 kV/cm (3);  $b$  — температурные зависимости полной поляризации  $P_t$  (кривые 1) и спонтанных поляризаций  $P_s'$  (кривые 2) и  $P_s''$  (кривые 3), определенные из гистерезисных петель при  $E_{ac} = 25$  kV/cm вдоль [111] и 15 kV/cm вдоль [100] [4,5].



**Рис. 3.** Схематическое представление температурной зависимости диэлектрической проницаемости различных образцов пиро ниобата кадмия. Кривые  $a-e$  — разные реальные случаи,  $f$  — гипотетическая идеализированная кривая.



**Рис. 4.** Температурная зависимость пироэлектрического коэффициента  $\gamma$  ( $a$ ) и спонтанной поляризации  $P_s$  ( $b$ ) монокристалла вдоль [110] [12].



**Рис. 5.** Спонтанное двулучепреломление монокристалла при смещающем поле  $E_{dc}$  (на вставке при  $E_{dc}$  (kV/cm): 1 — 0, 2 — 1, 3 — 2 [12]).

правлении [001] величина измеренной  $P_s$  больше, чем в [011] и [111], а это указывает, что  $P_s$  несобственной фазы направлена вдоль [001] [12]. (Для керамики тоже найдено существование  $P_s$  в несобственной фазе [14]). Между тем, в [15] несобственная фаза отнесена к неполярной пространственной группе (типа  $mmm$ ), исключающей существование спонтанной поляризации, в соответствии с предположением о чисто сегнетоэластической природе фазы.

Увеличение частоты измерительного поля не смещает  $T_{PE}$  (рис. 1, *c*), и до 200 kHz диэлектрическая дисперсия отсутствует [8,12]. Дилатометрические исследования керамики [5] показали, что появление  $P_s$  и псевдокубического искажения сопровождается слабым уменьшением объема (что отличает  $Cd_2Nb_2O_7$  от СЭ перовскитов). Ниже  $T_{PE}$  спонтанное двулучепреломление имеет малую положительную величину (рис. 5) [12].

Под действием сильного смещающего поля  $E_{dc} = 8$  kV/cm в области 200 К вместо трех диэлектрических аномалий (при  $T_{PE}$ ,  $T_{SM}$  и  $T_{DM}$ ) остается только одна: максимум  $\epsilon$  вблизи  $T_{PE}$  [4,5,16]. При дальнейшем увеличении поля он смещается в область низких температур (рис. 6, *b*). Поскольку теперь переходу из ПЭ в СЭ состояние, по-видимому, соответствует именно этот максимум, здесь наблюдается новое необычное явление, так как у всех известных сегнетоэлектриков поле  $E_{dc}$  смещает максимум  $\epsilon$  в точке Кюри в область высоких температур.

Согласно [8,17], сжатие кристалла сдвигает  $T_{PE} = T_{S1}$  к высоким температурам. При этом ступенька  $St1$  преобразуется в невысокий максимум (скачок). Вот почему на идеализированной кривой  $\epsilon(T)$  (кривая *f* на рис. 3) при  $T = T_{PE}$  изображен скачок, который выглядит как небольшой максимум.

В работе [18] сделан вывод, что ФП при  $T_{PE}$  вызван трехкомпонентным параметром порядка, преобразующимся согласно представлению  $F_{2u}$  из центра зоны Бриллюэна кубической фазы, что соответствует несобственному сегнетоэлектричеству. Смущает только то, что до сих пор не найдена мультипликация элементарной ячейки ниже  $T_{PE}$ . Однако неясно, обязательна ли она в случае такой большой ячейки, как у пирохлора. Может быть, „несобственные“ смещения могут происходить внутри большой ячейки без ее мультипликации? Но это решать теоретикам.

### 3. Фазовый переход при $T_{SM}$

При  $T_{SM} = T_{S12} = 201$  К имеют место или острый максимум  $\epsilon$ , или ступенька  $St2$ . На кривых рис. 3 видно, что ступенька наблюдается, когда максимум при  $T_{DM}$  достаточно высок, чтобы скрыть острый максимум ( $SM$ ), и тогда видна только ступенька  $St2$ . Таким образом, присутствие или отсутствие острого максимума при  $T_{SM}$  определяется не превращением при  $T_{SM}$ , а поведением кристалла при соседнем ФП — при  $T_{DM}$ . В [10] было

найдено, что примесь акцептора  $Fe^{3+}$  обнажает острый пик  $\epsilon$ , а примесь донора  $Gd^{3+}$  (который поселяется в подрешетке Cd) скрывает его. Иными словами, все дело в примесях, которые влияют на диэлектрическую поляризацию при  $T_{DM}$ .

Выше и ниже острого пика  $\epsilon$  соблюдается закон Кюри–Вейсса: выше с  $C = (3.3 \pm 0.3)10^4$  К, ниже — с  $C = (5 \pm 1)10^4$  К (в интервале 1 К) [7].  $T_{SM}$  не зависит от частоты измерительного поля [8,12].

Согласно [9,19], вблизи 201 К наблюдается пик пироэлектрического тока (рис. 4), и ниже 201 К  $P_s$  растет быстрее. Спонтанное двулучепреломление при  $T_{SM}$  меняет свой знак и становится отрицательным во всех низкотемпературных фазах (рис. 5) [6,7]. Двойниковые (доменные) границы ниже  $T_{SM}$  становятся более четкими [6,7].

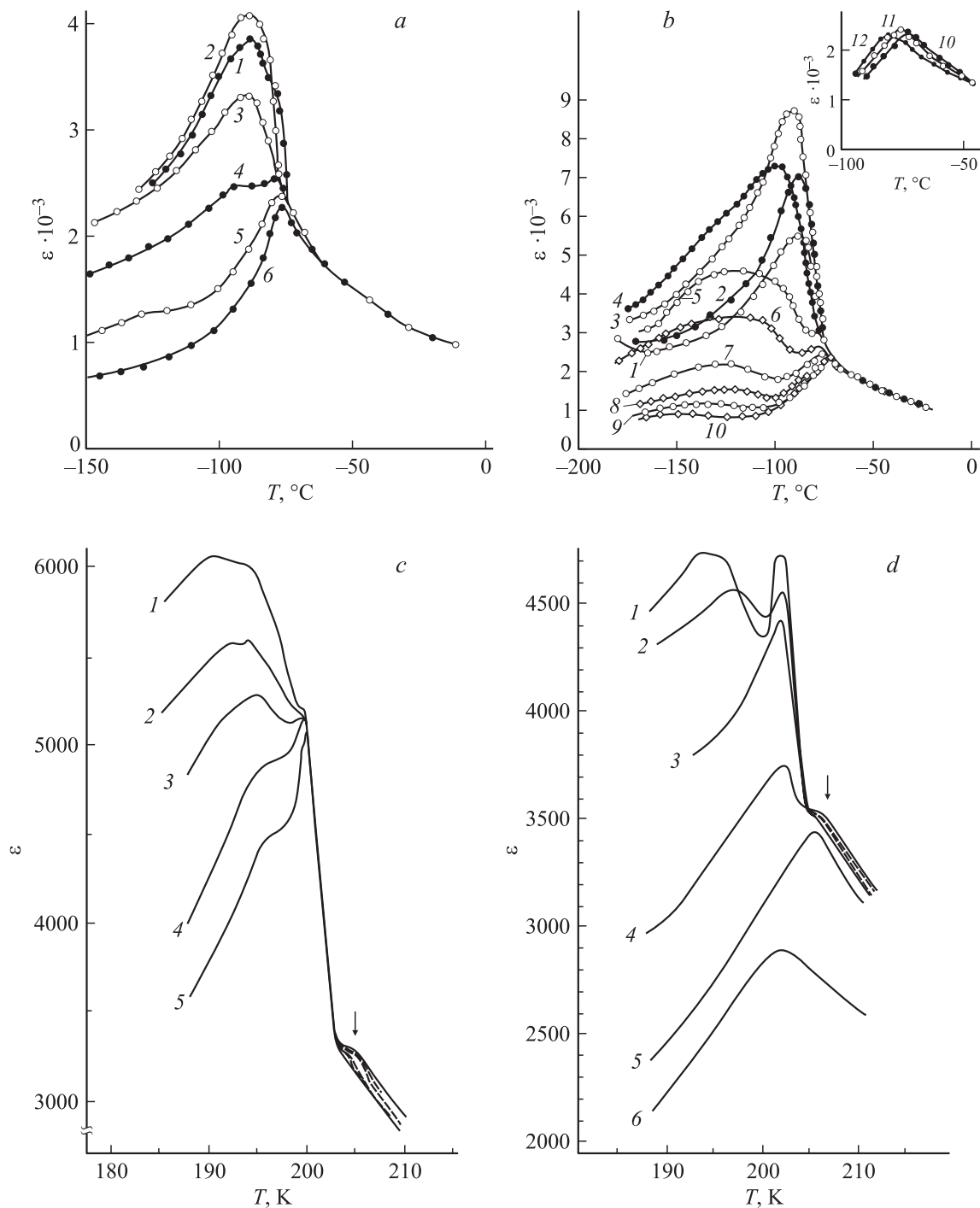
Приложение постоянного поля сдвигает  $T_{SM}$  к  $T_{PE}$  и, как уже отмечалось, преобразует диэлектрические аномалии в единственный максимум  $\epsilon$  вблизи  $T_{PE}$ , а далее (при  $E_{dc} > 8$  kV/cm) смещает его в сторону низких температур [5,6]. Поле вдоль [001] подавляет острый максимум  $\epsilon$ , а вдоль [111] — напротив, выявляет его [8]. Причины этого явления остаются неясными.

Все исследователи рассматривают ФП при  $T_{SM}$  как собственный СЭ ФП. Может быть, так оно и есть. Но такие особенности, как острота пика  $\epsilon$ , закон Кюри–Вейсса выше и ниже  $T_{SM}$  с очень малыми величинами постоянной  $C$  (33 000 К выше и 50 000 К ниже пика), а главное конечная величина пика в точке перехода, удаленной от температур, где  $\epsilon \rightarrow \infty$ , вызывают сомнения в обычной природе этого СЭ перехода.

Согласно [20,21], фазовые переходы в несоразмерную СЭ фазу из симметричной фазы являются (в некотором приближении) резкими, с законом Кюри–Вейсса выше и ниже их температуры, но с конечной величиной  $\epsilon$  в точке ФП. Предположение, что  $T_{SM}$  соответствует ФП в несоразмерную фазу не было бы лишено оснований. (Требование теории о равенстве постоянных  $C$  в законе Кюри–Вейсса выше и ниже  $T_{ФП}$  может быть результатом грубости прилижения). Однако если фаза ниже  $T_{SM}$  несоразмерна, модуляция осуществляется явно не по  $P_s$  (так как ниже  $T_{SM}$   $P_s$  не исчезает и не падает (рис. 4)). Впрочем автор ничего не утверждает, а хочет лишь показать, что мнение о переходе при  $T_{SM}$  как об обычном собственном СЭ ФП не должно рассматриваться как окончательное.

### 4. Фазовые переходы при $T_{DM}$ и $T_x$

В случае классических СЭ релаксоров (например,  $PMN$ ), где температура максимума  $\epsilon(T)$  зависит от частоты измерительного поля  $E_{ac}$ , за среднюю температуру размытого СЭ ФП обычно берется температура максимума  $\epsilon$  при частоте 1 kHz (хотя правильнее было бы брать температуру максимума статической  $\epsilon$ ). Мы будем поступать здесь также. Тогда у пирониобата



**Рис. 6.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов при различных смещающих полях  $E_{dc}$  вдоль [001] (*a* и *c*), вдоль [111] (*b* и *d*); *a* и *b* — согласно [5], *c* и *d* — согласно [10].  $E_{dc}$  (kV/cm): *a* — 0 (1), 0.18 (2), 0.6 (3), 1.0 (4), 2.0 (5), 5.3 (6); *b* — 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5), 1.0 (6), 1.6 (7), 3.0 (8), 4.0 (9), 6.0 (10), 10.0 (11), 15.0 (12); *c* — 0 (1), 0.2 (2), 0.25 (3), 0.3 (4), 0.4 (5); *d* — 0 (1), 0.2 (2), 0.35 (3), 0.85 (4), 5.0 (5), 17.0 (6).

кадия  $T_{DM} \cong 188$  К. (Отметим, что положение соответствующего максимума  $\epsilon$  зависит не только от частоты, но и от величины  $E_{ac}$ , смещаясь к  $T_{SM}$  при уменьшении  $E_{ac}$ , хотя и не достигая ее [5,6].

Как уже указывалось, в работе [17] ниже  $T_{DM}$  наблюдались очень узкие тройные петли диэлектрического

гистерезиса (рис. 2, *a*) с отношением  $P''_s/P'_s$  более 2.7 при 155 К. При охлаждении из-за возрастания поля вторичного роста поляризации полная поляризация  $P_t$  проходила через максимум (рис. 2, *b*). При большом поле  $E_{ac}$  этот максимум наблюдался при более низкой температуре. (Тройные петли наблюдались также и

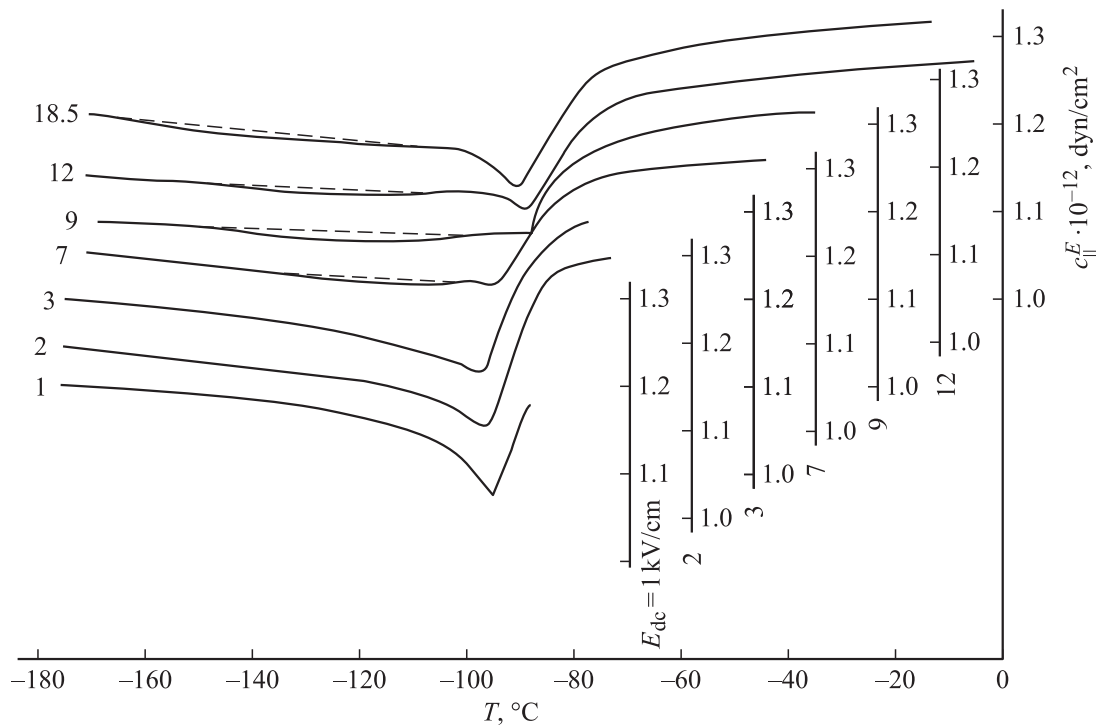


Рис. 7. Температурная зависимость упругого модуля  $c_{11}^E$  керамики пирониобата кадмия при различных  $E_{dc}$  [23].

между  $T_{PE}$  и  $T_{DM}$ , но были там хуже выражены и очень узки).

Данные о влиянии сильного постоянного поля на фазовый переход при  $T_{DM}$  крайне противоречивы. Наши результаты [5,16] показали, что соответствующий максимум  $\varepsilon$  сдвигается полем  $E_{dc}$  к низким температурам (рис. 6, *a, b*), а результаты [10] показали, что к высоким (рис. 6, *c, d*). Причины расхождения непонятны.

При слабом смещающем поле модуль упругости вблизи  $T_{DM}$  проходит через острый минимум (рис. 7) [22], тогда как при  $E_{dc} \geq 7$  kV/cm от него отделяется пологий минимум, который смещается к низким температурам, подтверждая упомянутый сдвиг максимума  $\varepsilon$ .

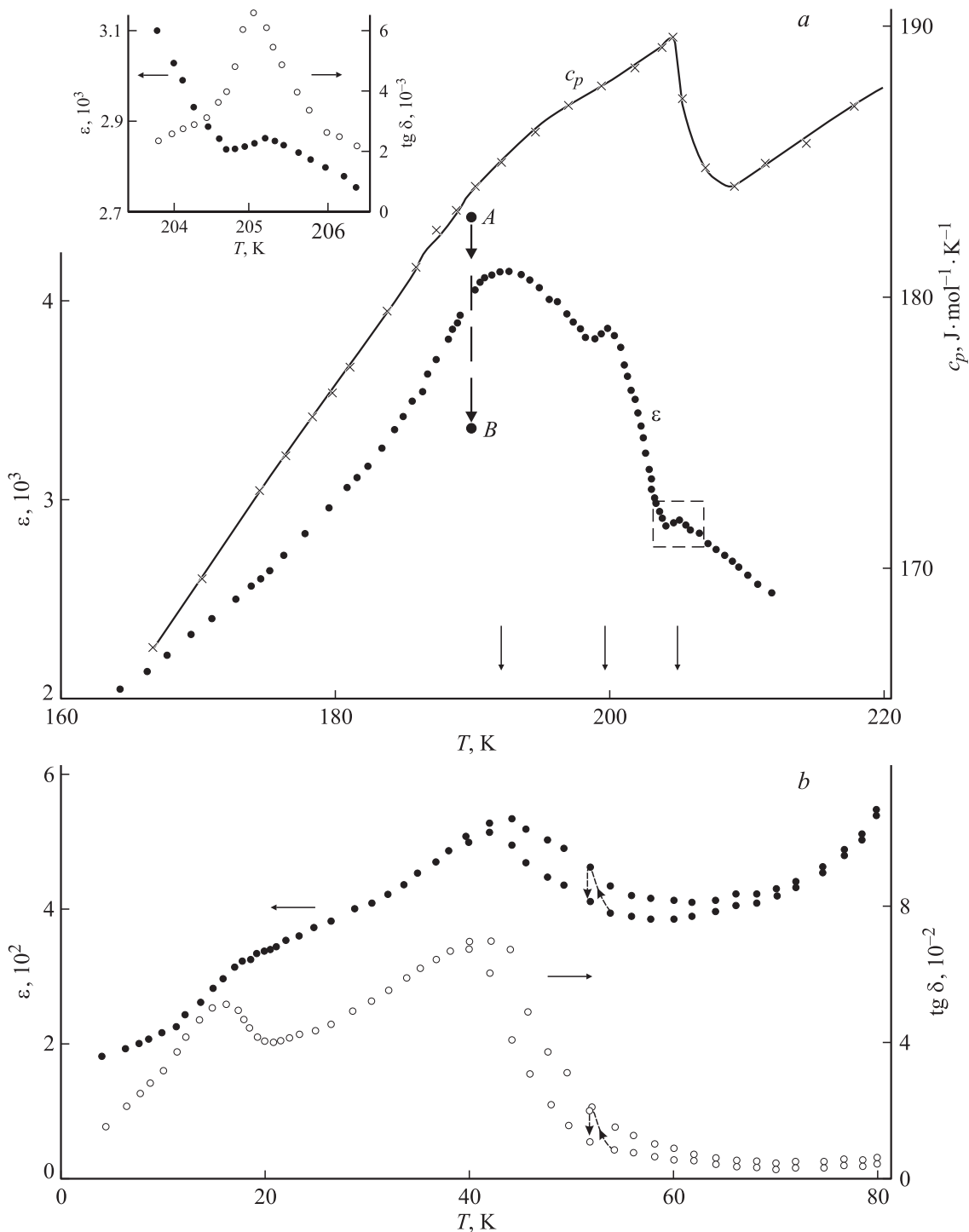
Существование тройных петель гистерезиса можно объяснить или наличием двух сортов доменов с разными энергиями закрепления, или ФП из состояния с  $P'_s$  в состояние с  $P''_s$  под влиянием поля (как это сделано в [4]), или же вынужденным ФП из СЭ фазы с низкой  $\varepsilon$  и очень низкой  $P_s$  в ПЭ фазу с высокой  $\varepsilon$  (как в [6]). Ясно, что в последнем случае изменение термодинамического потенциала в поле  $E$  ( $-\varepsilon_{PE}E^2$  в ПЭ фазе и  $-\varepsilon_{FE}E^2 - (1/2)P_sE$  в СЭ фазе) будет больше в ПЭ фазе. Этим же можно объяснить понижение температуры максимума  $\varepsilon$ , единственного в области  $T_{PE}$  при  $E_{dc} > 8$  kV/cm, при увеличении поля. (Однако нужно иметь в виду, что все это является лишь предположением).

При охлаждении ниже  $T_{DM}$  диэлектрическая проницаемость в момент достижения некоторой температуры  $T$  начинает уменьшаться со временем и понижается очень

значительно (точки *A* и *B* на рис. 8). (Кстати, на вставке к рис. 8 хорошо виден скачок (максимум)  $\varepsilon(T)$  при  $T_{PE}$ , о котором говорилось выше). Из того же рисунка видно, что максимумы теплоемкости от трех фазовых переходов сливаются в один размытый максимум, простирающийся в сторону низких температур до 140 К (т.е. до  $T_x$ ) [9,23]. Релаксационная диэлектрическая поляризация широко изучалась в работах Колпаковой с соавторами (например, в [17,24,25]) у монокристаллов, а также в [26] у керамики. Найдено существование двух релаксационных механизмов. Один из них связывается с движением доменных стенок, другой — с перескоком ионов кадмия в потенциальных ямах, предполагаемых внутри полиэдров  $CdO_8$ . К сожалению, полученный богатый экспериментальный материал не объясняет природу многочисленных ФП в пирониобате кадмия.

Как видно из рис. 3, вблизи  $T_x = 140-150$  К имеет место слабая диэлектрическая аномалия [11,12]. Фаза ниже  $T_x$  продолжает быть сегнетоэлектрической. (Для керамики найдено:  $P_s = 1.8 \cdot 10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup> при 100 К [2],  $2.7 \cdot 10^{-6}$  C/cm<sup>2</sup> при 125 К [14]). При 140–150 К наблюдается горбик в температурной зависимости пироэлектрического тока (рис. 4) [9,12,19]. Согласно [8], при охлаждении ниже 140 К прекращается изменение числа доменов.

Температура  $T_x = 140$  К рассматривается в [12] как нижняя граница существования несобственной СЭ фазы, вызванной размывтием ФП. Нужно отметить, что у классических СЭ релаксоров нет четкой нижней границы ФП. Существенно, что в области  $T_x$  параметры распреде-



**Рис. 8.** Температурная зависимость  $\epsilon$  и  $\text{tg } \delta$  вдоль [100] для различных температурных интервалов (a) и (b) и удельной теплоемкости  $c_p$  (a) [24]. Точка A на части (a) соответствует моменту установления температуры  $T$ , точка B — через 3 часа. На вставке части (a) показана область, ограниченная прямоугольником. Верхняя кривая на части (b) соответствует времени после 40-минутной фиксации температуры.

ления времен релаксации практически не меняются [25] и никаких аномалий в спектре ЭПР не происходит [27]. По-видимому, еще рано говорить о природе явлений при 140–150 K: надо сначала выяснить, соответствует ли им ФП.

## 5. Фазовые переходы при $T_{LN}$ ( $T'_{LN}$ ) и $T_y$

В работе [2] у керамики  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  был найден ФП с максимумом  $\epsilon$  при 80–86 K, а позднее у некоторых монокристаллов было обнаружено два близких максимума

$\varepsilon$  (при 80 и 83 К) [13], тогда как в [8,9] наблюдалось два максимума пьезоэлектрического эффекта при 69 и 82 К (рис. 4). Поскольку в большинстве работ говорится лишь об одном ФП (при  $T_{LN}$ ), можно предположить, что наличие двух максимумов  $\varepsilon$  у монокристаллов вызвано неоднородностью кристаллов (некоторым различием  $T_{LN}$  в толще и в поверхностном слое).

Согласно [24], ФП при  $T_{LN}$  относится к первому роду. Тем не менее слабое уширение рентгеновского (622) рефлекса (связанное, возможно, с ромбоэдрическим искажением), начинаясь при 115 К и возрастая при охлаждении, не имеет скачка вблизи 80 К [28]. Согласно [15], ниже 86 К симметрия, по-видимому, моноклинна.

В работах [29,30] на основании малого  $\text{tg } \delta$  (0.002), нестабильности  $\varepsilon$  во времени и характера температурного гистерезиса  $\varepsilon$  ниже  $T_{LN}$  сделан вывод о несоразмерном ФП при  $T_{LN}$ . В то же время, исходя из того, что интенсивность мягкой моды, появляющейся ниже  $T_{LN}$ , скачком падает при охлаждении ниже  $T_y = 46$  К, сделано предположение, что при 46 К происходит ФП в нормальную (немодулированную) СЭ фазу.

Между тем очевидно, что модуляция по  $P_s$  должна приводить к исчезновению или, по крайней мере, к падению макроскопической спонтанной поляризации. Однако, согласно [12], ниже 80 К  $P_s$  не только не падает, но несколько возрастает (рис. 4), а согласно [23], возрастает сильно. Следовательно, модуляции по  $P_s$  в фазе от  $T_{LN}$  до  $T_y$  нет. Поведение же кристалла с модуляцией не по  $P_s$  (но в присутствии  $P_s$ ) неизвестно. Однако ясно, что если модуляция происходит не по  $P_s$ , низкая величина  $\text{tg } \delta$  не гарантирует несоразмерности. Что же касается зависимости  $\varepsilon$  от времени, то она наблюдается и выше  $T_{LN}$  (точки А и В на рис. 6). Таким образом, предположение о несоразмерности фазы между  $T_{LN}$  и  $T_y$  недостаточно обосновано. К тому же анализ затухания мод, появляющихся ниже 80 К, не подтверждает мнения о несоразмерности рассматриваемой фазы [31].

## 6. Переход при $T_z$

Ниже  $T_z = 18-19$  К, где наблюдается максимум  $\varepsilon(T)$  (рис. 8), кристалл также остается сегнетоэлектрическим [21,25,29,30]. (Согласно [2], петли диэлектрического гистерезиса наблюдаются до 1.2 К). В работах [25,26,31] высказывалось мнение, что ниже  $T_z = 18-19$  К существует стеклообразная фаза. Действительно, в [32] показано, что  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  при низких температурах проявляет признаки стеклообразного состояния: имеет максимум  $c_p/T^3$  при 17 К, теплопроводность, пропорциональную  $T^2$ , при 0.7–5 К и минимум  $\Delta\varepsilon/\varepsilon$  при 0.47 К. Однако, означает ли это, что ФП в стеклообразное состояние происходит при  $T_z$ ? Ведь,  $\text{BaTiO}_3$  также проявляет признаки стеклообразного состояния при низких температурах [32], но это не значит, что низкотемпературный ФП (в ромбоэдрическую фазу) в

титанате бария есть переход в стеклообразное состояние. Можно согласиться с [33], где указывается, что признаки стеклообразного состояния пирониобата кадмия существуют и при высоких температурах и что они вызваны разнообразными дефектами решетки и доменными стенками. А если так, то нет оснований считать  $T_z$  температурой перехода в стеклообразное состояние и обозначать ее  $T_{gl}$ . Скорее всего, это обычный фазовый переход, вызванный изменением симметрии.

## 7. Переходы при $T > T_{PE}$

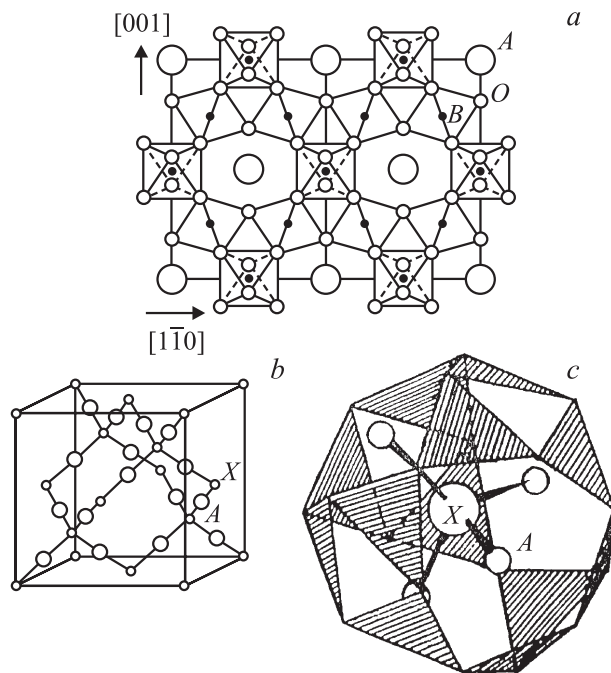
Существование фазовых переходов при  $\tau_1 = 218$  К,  $\tau_2 = 230$  К и  $\tau_3 = 261$  К нужно еще проверять, так как сведения о них недостаточны и не подтверждены. Есть сведения о ДТА эффектах при  $\tau_2$  и  $\tau_3$  [34]. В работе [11] при сильном смещающем поле  $E_{dc} = 8$  кВ/см при  $\tau_1$  и  $\tau_2$  на кривых  $\varepsilon(T)$  и  $1/\varepsilon(T)$  наблюдались скачки, которые отсутствовали при нулевом поле. Эти скачки были приписаны фазовым переходам. Надо отметить, что при  $\tau_1$  и в случае  $E_{dc} = 0$  наблюдался горб в температурной зависимости электрооптического коэффициента, тогда как при  $E_{dc} > 10$  кВ/см появлялся гистерезис  $\Delta n(E)$  [7]. Однако в резонансных частотах пьезоколебаний, которые очень чувствительны к фазовым переходам, никаких аномалий при  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  не отмечается (рис. 7) [22].

Авторы [24,35] сообщили о ФП  $O_h^7-O_h^7$  (т.е. без изменения кубической симметрии) при  $\tau_4 = 319$  К и  $\tau_5 = 512$  К, когда слабо менялись  $\varepsilon$ , ионная проводимость и параметр решетки ( $c \Delta a/a = 0.00002$ ). Однако эти же авторы обнаружили, что при нагревании выше 512 К на кристалле появляется белый налет, похожий на иней, что явно указывает на химическое изменение [35]. При  $\tau_4 = 319$  К была предположена потеря воды или какой-либо другой примеси. Таким образом, температуры  $\tau_4$  и  $\tau_5$ , скорее всего, не соответствуют фазовым переходам.

## 8. Обсуждение

Очевидно, что причина особых свойств  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  заключена в его кристаллической структуре. Кубическая структура типа пироклора с пространственной группой  $Fd\bar{3}m$  и  $a = 10.4$  Å обычно выводится из кубической структуры типа флюорита  $\text{CaF}_2$  (или  $\text{AO}_2$ ) с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и  $a = 5.4$  Å, построенной из кубов  $\text{CaF}_8$  или  $\text{AO}_8$ . В случае соединения  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7 = 2(\text{A}_{0.5}\text{B}_{0.5})(\text{O}_{0.875}\square_{0.125})_2$ , если ионы В меньше ионов А, образуется не флюоритовая решетка, а пироклорная: происходит упорядочение ионов А и В. При этом вместо правильных кубов  $\text{BO}_8$  и  $\text{AO}_8$  образуются октаэдры  $\text{BO}_6$  и сильно искаженные кубы  $\text{AO}_8 = \text{AO}'_6\text{O}''_2$ , сжатые вдоль объемной диагонали куба. Для структуры типа пироклора (рис. 9) характерно наличие крайне жесткого остова из октаэдров  $(\text{B}_2\text{O}_6)_\infty$  и очень гибкой





**Рис. 9.** Кристаллическая структура типа пироклора (проекция на плоскость (110)) (a), кубическая структура типа  $\beta$ -кристобалита  $XA_2$  (b) и размещение тетраэдра  $XA_4$  в пространстве между октаэдрами (показаны только те грани октаэдров, которые прилегают к иону X) (c).

подрешетки  $(OA_2)_\infty$  (рис. 9, b) (соответствующей структуре типа  $\beta$ -кристобалита), которая „вставлена“ внутрь указанного остова. (При этом ионы A входят в „окна“ между октаэдрами, а пространства между октаэдрами заняты тетраэдрами  $O(A_{0.5})_4$  (рис. 9, b)). Таким образом, очень податливая подрешетка, где тетраэдры  $OA_4$  связаны друг с другом как бы через шарниры, „вставлена“ в очень жесткий остов из октаэдров.

Наличие двух таких подрешеток может объяснить большое число ФП в пирониобате кадмия, вызванных модами колебаний, характерными как для остова  $(B_2O_6)_\infty$  и  $\beta$ -кристобалитовой подрешетки, так и для их взаимных колебаний. Согласно [31], для решетки типа пироклора характерны 66 мод колебаний, из которых 38 инфракрасно-активные. Неудивительно, что у  $Cd_2Nb_2O_7$  много ФП. Очевидно, что для установления связи между ФП и модами колебаний нужно знать симметрию различных фаз, которая, к сожалению, или неизвестна, или определена ненадежно.

Обсудим теперь релаксорные свойства. В классических СЭ релаксорах (например,  $PMN$  или  $Ba(Ti,Sn)O_3$ ) за размытие ФП ответственны нанонеоднородности (замороженные флуктуации состава), вызванные беспорядочным распределением двух сортов катионов в одной из подрешеток. Однако в  $Cd_2Nb_2O_7$  в одной из катионных подрешеток содержатся только ионы кадмия, а в другой — только ионы ниобия. Значит, этот механизм размытия ФП здесь работать не может. На другой ха-

рактер размытия СЭ ФП указывает и наличие доменной структуры, хорошо видной в отсутствие электрического поля. (В классических СЭ релаксорах до приложения сильного поля доменная структура не видна).

Можно понять причины размытия СЭ ФП в  $Cd_2Nb_2O_7$ , если обратить внимание на тесное родство структур пироклора и флюорита. Можно полагать, что при образовании решетки типа пироклора образуются многочисленные флюоритовые группы атомов, встроенные в пироклорную решетку. (Они могут возникать, если ионы A и B случайно „перепутают“ предназначенные для них полиэдры. Размеры флюоритовой и пироклорной ячеек допускают это). В принципе, эти группы могут содержать избыточные ионы кислорода, и иметь состав  $(Cd_2Nb_2O_8)_m^{2-}$ , хотя, скорее всего,  $(Cd_2Nb_2O_{8-x}\square_x)_m^{2(1-x)}$  — при  $x < 1$ . (Для малых групп атомов это возможно). Они будут отрицательно заряжены, тогда как окружение будет заряжено положительно, имея дефицит ионов кислорода. Известно, что беспорядочно направленные неоднородные электрические поля могут размыть СЭ ФП [36]. Ясно, что поля вокруг флюоритовых групп будут действовать как неоднородные и хаотические.

Здесь следует упомянуть о результатах работы [37], где были рентгенографически изучены поверхности пластинок (111). Все кристаллы имели своеобразные (дислокационные) дефекты. Наиболее дефектными оказались бесцветные и слабоокрашенные кристаллы. Интенсивно окрашенные и легированные кристаллы были наиболее совершенными. Структура недопированных кристаллов имела гомогенное сеткообразное распределение дислокаций с линейными размерами ячейки сетки 10–50  $\mu m$ . Плотность дислокаций менялась от  $10^4 cm^{-2}$  для интенсивно окрашенных кристаллов до  $5 \cdot 10^5 cm^{-2}$  для бесцветных и слабоокрашенных кристаллов.

Возникает вопрос: почему так много дислокаций у пирониобата кадмия. По-видимому, причина в упомянутых флюоритовых группах, порождающих дислокации. Используемые в [37] добавки ионов Zn, Ni, Cu,  $Fe^{3+}$  и  $Gd^{3+}$ , скорее всего, затрудняют образование флюоритовых групп и тем самым уменьшают число дислокаций.

Согласно [33], наиболее сильная диэлектрическая дисперсия в области  $T_{DM}$  наблюдалась у бесцветных и слабоокрашенных кристаллов, где число дислокаций было наибольшим. Ясно, что чем больше источников хаотических полей, тем сильнее должен быть размыт СЭ ФП.

Очевидно, что, имея градиенты, указанные хаотические поля вокруг флюоритовой группы по-разному влияют на температуру Кюри различных пироклорных участков. (Но здесь речь идет уже не о нано-, а о микронных размерах (расстояниях)). В результате возникают границы между ПЭ и СЭ участками. Смещение этих границ под действием теплового движения и переменного поля приведет к диэлектрической релаксации. При этом принять участие в диэлектрической релаксации могут также доменные стенки. Очевидно, что для случая

$\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  нет основания предполагать существование релаксирующих полярных нанообластей, характерных для классических релаксоров.

Что касается предполагаемой ответственности пере-скоков иона кадмия в потенциальных барьерах полиэдра  $\text{CdO}'_6\text{O}''_2$  за СЭ ФП и за один из механизмов релаксации, то, скорее всего, она мало вероятна. Дело в том, что подобные смещения ионов кадмия (и даже бóльшие) найдены у  $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$  [38], который сегнетоэлектриком не является. К тому же смещения ионов кадмия уменьшаются при понижении температуры.

## 9. Заключение

Итак, мы обсудили явления при всех ФП в пирониобате кадмия и различные мнения относительно природы этих ФП. Результатом явился ряд сомнений: 1) является ли ФП при  $T_{PE}$  сегнетоэлектрическим или только сегнетоэластическим; 2) является ли СЭ переход при  $T_{SM}$  несобственным (без мультипликации элементарной ячейки) или, может быть, несоразмерным; 3) является ли релаксаторный СЭ переход при  $T_{DM}$  классическим или имеет другую природу. В результате анализа имеющихся данных сделаны следующие выводы: 1) существование ФП при  $T_x$  не является установленным. 2) Существование несоразмерно модулированной фазы при  $T$  от  $T_{LN}$  до  $T_y$  маловероятно. 3) Переход при  $T_z$ , скорее всего, обычный ФП с изменением симметрии. 4) Наличие фазовых переходов при  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  и  $\tau_3$  нуждается в проверке, тогда как  $\tau_4$  и  $\tau_5$ , по-видимому, вообще не имеют отношения к фазовым переходам.

Сделаны попытки объяснить большое число ФП, дислокационную структуру, размытие сегнетоэлектрического фазового перехода, диэлектрическую релаксацию. Однако все эти объяснения также нуждаются в проверке.

Таким образом, основной целью настоящей работы был критический анализ установившихся взглядов на природу фазовых переходов в пирониобате кадмия, которые, с нашей точки зрения, неправильно объясняют природу наблюдаемых фазовых переходов.

Автор выражает надежду, что приведенные в статье сомнения будут стимулировать дальнейшие исследования.

## Список литературы

- [1] W.R. Cook, H. Jaffe. Phys. Rev. **88**, 1426 (1952); **89**, 1297 (1953).
- [2] G. Shirane, R. Pepinsky, J.K. Hulm. Phys. Rev. **92**, 504 (1953).
- [3] A. de-Bretteville, F.A. Holden, T. Vasilos, L. Reed. J. Amer. Ceram. Soc. **40**, 86 (1957).
- [4] В.А. Исупов, О.К. Хомуцеккий. ЖТФ **27**, 12, 2704 (1957).
- [5] В.А. Исупов, Г.И. Тарасова. ФТТ **25**, 4, 1013 (1983); **25**, 4, 1018 (1983).
- [6] V.A. Isupov, G.I. Golovshchikova, I.E. Mylnikova. Ferroelectrics **8**, 507 (1974).
- [7] Г.А. Смоленский, Ф.М. Салаев, Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, С.Н. Дороговцев. Письма ЖЭТФ **37**, 6, 257 (1982).
- [8] F.M. Salaev, L.S. Kamzina, N.N. Krainik, V.M. Egorov. Ferroelectrics **98**, 75 (1989).
- [9] Ф.М. Салаев, Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник, В.М. Егоров. Письма в ЖТФ **10**, 10, 600 (1984).
- [10] Л.С. Камзина, Ф.М. Салаев, Н.Н. Крайник, С.Н. Дороговцев, Г.А. Смоленский. ФТТ **25**, 9, 2846 (1983).
- [11] Н.Н. Крайник, Л.С. Камзина, Ф.М. Салаев. ФТТ **24**, 6, 1701 (1982).
- [12] Ф.М. Салаев, Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник и др. ФТТ **25**, 1, 164 (1983); **26**, 10, 2997 (1984); **27**, 4, 1252 (1985).
- [13] Н.Н. Колпакова, И.Г. Синий, М. Полонска, А. Петрашко. ФТТ **24**, 6, 1729 (1982).
- [14] S.L. Swartz, C.A. Randall, A.S. Bhalla. J. Amer. Ceram. Soc. **72**, 4, 637 (1989).
- [15] Z.G. Ye, N.N. Kolpakova, J.P. Rivera, H. Schmid. Ferroelectrics **124**, 275 (1991).
- [16] Г.И. Головщикова, Л.С. Погайдаш, В.А. Исупов. Сб. НИФХИ „Физика и химия твердого тела“ **4**, 27 (1973).
- [17] N.N. Kolpakova, R. Margraf, M. Polomska. J. Phys.: Cond. Matt. **6**, 14, 2787 (1994).
- [18] Ф.М. Салаев, Л.С. Камзина, Н.Н. Крайник. ФТТ **34**, 6, 1843 (1992).
- [19] И.П. Раевский, М.А. Малицкая, П.Ф. Тарасенко, О.И. Проккопало, Я.Е. Чернер. ФТТ **25**, 11, 3468 (1983); **54**, 7, 1325 (1984).
- [20] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы СЭ явлений в кристаллах. Наука–Физматлит, М. (1995).
- [21] И.К. Камиллов, С.Н. Каллаев. Фазовые переходы в сегнетоэлектриках с несоразмерной структурой. Даг. НИЦ РАН, Махачкала (2002).
- [22] В.А. Исупов, В.Н. Скубицкий. ФТТ **5**, 3, 957 (1963).
- [23] Г.А. Смоленский, Н.Н. Колпакова, С.А. Кижаяев и др. ФТТ **26**, 4, 989 (1984).
- [24] N.N. Kolpakova, I.L. Shulpina, M.S. Shcheglov, S. Waplak, W. Bednarski, M. Wiesner. Ferroelectrics **240**, 265 (2000).
- [25] N.N. Kolpakova. Ferroelectrics **251**, 65 (2003).
- [26] C. Ang, A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross. J. Appl. Phys. **87**, 7452 (2000); **90**, 2465 (2001).
- [27] И.Н. Гейфман, И.Н. Кравцова, Е.С. Шер. ФТТ **28**, 7, 2057 (1986).
- [28] Д.Г. Демуров, Ю.Н. Веневцев. ФТТ **12**, 8, 2460 (1970).
- [29] Г.А. Смоленский, Н.Н. Колпакова, С.А. Кижаяев. Письма в ЖЭТФ **36**, 8, 295 (1982).
- [30] G.A. Smolensky, N.N. Kolpakova, S.A. Kizhaev. Ferroelectrics **73**, 161 (1987).
- [31] E. Buixaderos, S. Kamba, J. Petzelt, M. Savinov, N.N. Kolpakova. Eur. Phys. J. B **19**, 1, 9 (2001).
- [32] N.N. Lawless, A.C. Anderson, F. Walker. Ferroelectrics **37**, 627 (1981); **43**, 223 (1982).
- [33] Н.Н. Колпакова. ЖЭТФ **123**, 3, 607 (2003).
- [34] A. de-Bretteville, R.M. Oman. Amer. Phys. Soc. Bull. **4**, 62 (1959).
- [35] N.N. Kolpakova, A. Pietraszko, S. Waplak, L. Szczepanska. Solid State Commun. **79**, 9, 707 (1991).
- [36] B.E. Vugmeister, M.D. Glinchuk. Rev. Mod. Phys. **62**, 4, 993 (1990).
- [37] И.Л. Шульпина, Н.Н. Колпакова, М.П. Щеглов, А.О. Лебедев. Письма в ЖТФ **25**, 14, 26 (1999).
- [38] K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm, N.N. Kolpakova. Mater. Res. Bull. **29**, 9, 987 (1994).