

[14] Тюменцев А. Н., Гончиков В. И., Олемской А. И., Коротаев А. Д. // Коллективные эффекты в ансамбле дислокаций и вакансий при формировании полосы локализованной дислокации. Томск, ТГУ, 1989. № 5. 40 с.

Сибирский металлургический институт
им. С. Орджоникидзе
Новокузнецк

[Поступило в Редакцию
20 июля 1989 г.
В окончательной редакции
2 января 1990 г.]

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 32, № 6, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 6, 1990

НИЗКОЧАСТОТНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ В ОКСИДНОМ ПИРОХЛОРЕ $Cd_2Nb_2O_7$

Л. Н. Колпакова, М. Полонска,¹ Р. Марграф¹

Среди соединений семейства пироксенов $A_2^{2+}B_5^{5+}O_6Z$ (где $Z=O^{2-}$, S^{2-} , F^- , OH^- и т. д.) сегнетоэлектриками являются только $Cd_2Nb_2O_7$ и $Cd_2Nb_2O_6S$ [1, 2]. Оксидное соединение $Cd_2Nb_2O_7$ имеет структуру пироксена (пр. гр. O_h^7-Fd3m) при комнатной температуре [2]. Ниже $T_s=205$ К он является сегнетоэластиком, а ниже $T_c=196$ К одновременно сегнетоэлектриком и сегнетоэластиком [2-4]. Хотя исследованию фазовых переходов в $Cd_2Nb_2O_7$ в интервале температур 85 К $< T < 300$ К посвящено довольно много работ [2-9], по-прежнему в центре внимания остается вопрос о природе аномалии диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ при 185 К. Эта аномалия наблюдается в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) на низких частотах, и ей соответствует максимальное значение $\epsilon'(T)$. В диапазоне частот 1 МГц $< \omega < 55$ ГГц [5] и на оптических частотах [3, 6, 7] она не проявляется. В [8] предполагается, что низкочастотная аномалия $\epsilon'(T)$ связана с размытым фазовым переходом, тогда как в [3, 4, 6, 7] предполагается, что она обусловлена релаксационными процессами при переориентации сегнетоэластических и сегнетоэлектрических доменов. При одноосном давлении вклад таких релаксационных процессов можно уменьшить, так как уменьшаются число доменов и возможность их переориентации. Однако процессы, которые влияют на поведение комплексной диэлектрической проницаемости данного соединения на низких частотах, специально не изучались. Поэтому в настоящей работе $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ были исследованы в диапазоне частот 1 кГц— 1 МГц в переменном электрическом поле 2 В/см $< E_{\perp} < 110$ В/см при одноосном давлении 0.8 МПа $< X < 4$ МПа. Электрическое поле и давление прикладывались перпендикулярно плоскости образца типа (111) при комнатной температуре, после чего образец охлаждался до 77 К. Измерения проводились при нагревании образца со скоростью 2.5 К/мин.

На рисунке приведены $\epsilon'(T)$ и $\epsilon''(T)$ при фиксированном значении X , E_{\perp} или ω . Увеличение X при фиксированном E_{\perp} или ω вызывает уменьшение ϵ' и ϵ'' и смещение их максимумов к T_c и T_s (кривые 1, 2). Характер этого изменения одинаков на частоте 1 кГц и 1 МГц, в электрическом поле 2 и 110 В/см. Вместе с тем даже в слабом электрическом поле при любом одноосном давлении 0.8 МПа $< X < 4$ МПа практически не изменяется зависимость диэлектрической проницаемости от E_{\perp} и ω (кривые 3-6). Увеличение E_{\perp} (кривые 3, 4 или 5, 6) или уменьшение частоты (кривые 3, 5 или 4, 6) при фиксированном давлении снова, как и при $X=0$ [4, 9], приводит к увеличению ϵ' и ϵ'' и смещению их максимумов

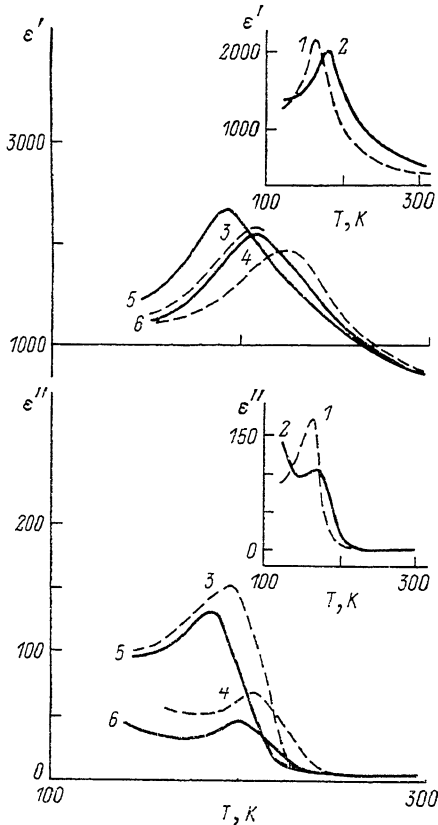
¹ Институт молекулярной физики ПАН, 60-179 Познань, Польша.

в сторону низких температур. Наблюдаемая низкочастотная диэлектрическая релаксация при $X \neq 0$ типична для диэлектрика с медленными релаксационными процессами [10], т. е.

$$\epsilon' \sim 1/(1 + \omega^2\tau^2), \quad \epsilon'' \sim \omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2),$$

где τ — время релаксации. Как показывают проведенные исследования, в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в диапазоне частот 1 кГц—1 МГц проявляются по крайней мере два релаксационных процесса (полидисперсионный характер релаксации отмечался ранее в [9]). Один из них обусловлен тепловой переориентацией доменов и зависит от X , а другой зависит от переменного электрического поля и его частоты, но мало изменяется при одноосном давлении (см. рисунок). Поскольку $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ относится к ионным кристаллам, диэлектрическая релаксация на низких частотах может быть также вызвана тепловым смещением слабо связанных ионов в решетке во внешнем электрическом поле [10]. Важную роль смещений слабо связанных ионов в поведении диэлектрической проницаемости $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ на низких частотах подтверждает и тот факт, что при комнатной температуре ϵ_0 (см. рисунок, также [2, 4, 9]) значительно превышает $\epsilon_\infty = n^2 = 5.43$. Кроме того, смещение таких ионов приводит к возрастанию ϵ'' на низких частотах в сегнетоэлектрической фазе и появлению активной составляющей ионной проводимости наряду с реактивной (кривые 1—6).

В структуре пироклора Z ионы связаны только с катионами в поли-



эдрах $(\text{AO}_8)^{4-}$ и не входят в полиэдры $(\text{BO}_6)^{2-}$, образующие структурный каркас решетки [2, 11]. По сравнению с другими соединениями со структурой пироклора кристаллическая решетка $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ является наиболее «рыхлой». Это вызвано тем, что Nb^{5+} имеет наибольший размер, допустимый для ионов в позиции B , а Cd^{2+} и «седьмой» кислород имеют наименьший размер, допустимый для ионов в позиции A и Z соответственно. В результате в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ионы «седьмого» кислорода оказываются наиболее слабо связанными с решеткой и могут легко смещаться относительно ионов Cd^{2+} в переменном электрическом поле. Таким образом, низкочастотная диэлектрическая релаксация в этом оксидном пироклоре определяется как тепловой переориентацией доменов, так и тепловым смещением ионов «седьмого» кислорода относительно ионов кадмия. Особенностью наблюдаемой низкочастотной диэлектрической релаксации в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в том, что эти ионы кислорода не входят в полиэдры $(\text{NbO}_6)^{2-}$, образующие структурный каркас решетки.

ϵ' (T) и ϵ'' (T) в интервале температур $85 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$.

1.592 кГц, $E_0 = 106.7 \text{ В/см}$, 2.2 (1) и 3.63 МПа (2); 1 МГц, $X = 0.82 \text{ МПа}$, 12.5 (3) и 2.5 В/см (4); 10 кГц, $X = 0.82 \text{ МПа}$, 12.5 (5) и 2.5 В/см (6).

Авторы выражают благодарность Е. С. Шер за предоставление монокристаллов для исследований.

- [1] Bernard D., Pannetier J., Lucas J. // *Ferroelectrics*. 1978. V. 21. N 1—4. P. 429—431.
- [2] Jona F., Shirane G., Pepinsky R. // *Phys. Rev.* 1955. V. 98. N 4. P. 903—909.
- [3] Колпакова Н. Н., Марграф Р., Петрашко А. // *ФТТ*. 1987. Т. 29. № 6. С. 2638—2643.
- [4] Исупов В. А., Тарасова Г. И. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 3. С. 1018—1024.
- [5] Банис И., Григас Й., Колпакова Н., Собестиянскас Р., Шер Е. // *Лит. физ. сб.* 1989. Т. 29. № 1. С. 209—214.
- [6] Марковин П. А., Писарев Р. В., Шер Е. С., Шерматов Б. Н. // *ФТТ*. 1983. Т. 25. № 12. С. 3642—3647.
- [7] Kolpakova N. N., Polomska M., Margraf R., Sher E. S. // *Ferroelectrics. Proceed. IMF 7 (Saarbrücken)*. 1989.
- [8] Krainik N. N., Kamzina L. S., Salaev F. M., Tarakanov E. A. // *Jpn. J. Appl. Phys. Suppl.* 24—2. *Proceed IMF 6 (Kobe)* 1985.
- [9] Колпакова Н. Н., Синий И. Г., Поломска М., Марграф Р. // *ФТТ*. 1982. Т. 24. № 6. С. 1729—1736.
- [10] Сканави Г. И. // *Физика диэлектриков (область слабых полей)*. М., 1949. 600 с.
- [11] Brisse F., Stenart D. J., Seidl V., Knop O. // *Can. J. Chem.* 1972. V. 50. N 5. P. 3648—3666.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
3 января 1990 г.

УДК 539.360

© Физика твердого тела, том 32, № 6, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 6, 1990

О ВОЗМОЖНОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ВТОРОГО РОДА БЕЗ ИСЧЕЗНОВЕНИЯ ПОРЯДКА

Э. Л. Нагаев, А. И. Подельщиков

Теория Ландау фазовых переходов II рода исходит из того, что при таком переходе неупорядоченное состояние непрерывно превращается в упорядоченное. При этом симметрия системы понижается. Параметр порядка η в упорядоченном состоянии есть мера понижения симметрии: в симметричной фазе он при всех температурах равен нулю. Из того факта, что группа симметрии упорядоченной фазы есть подгруппа симметрии неупорядоченной, непосредственно следует обращение в нуль линейных по η членов в разложении термодинамического потенциала.

Цель этой заметки — обратить внимание на возможность непрерывных фазовых переходов без изменения симметрии системы, т. е. происходящих без разрушения упорядоченного состояния системы. Соответственно параметр порядка для таких переходов имеет совершенно иной смысл, чем для переходов порядок—беспорядок. У таких переходов особенности термодинамических величин должны быть совершенно иного типа, чем в теории Ландау.

Эти переходы могут реализоваться, в частности, в системах с неоднородным распределением заряда, характер которого зависит от температуры. Примером могут служить вырожденные антиферромагнитные полупроводники. Согласно [1, 2], при $T=0$ они могут самопроизвольно распадаться на микрообласти радиуса $R \sim 10\text{--}100 \text{ \AA}$ с ферромагнитным (ФМ) и антиферромагнитным (АФМ) упорядочением, причем все электроны проводимости оказываются сосредоточенными в первых из них. Если концентрация n электронов проводимости не слишком велика, то ФМ часть кристалла представляет собой изолированные друг от друга сферические капли внутри АФМ матрицы (см. рисунок, а). В пренебрежении хаотическим потенциалом примеси они образуют периодическую