

УДК 537.228.226

© 1992

## О НЕСОБСТВЕННОМ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ В ПИРОНИОБАТЕ КАДМИЯ

Ф. М. Салаев, Л. С. Камзина, Н. Н. Крайник

Изучены процессы переключения доменов и монодоменизации кристалла под действием постоянного электрического поля в несобственной сегнетоэлектрической фазе  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ . Исследовано влияние одноосных механических напряжений, приложенных вдоль различных кристаллографических направлений, на диэлектрическую проницаемость  $\epsilon$  в области несобственного сегнетоэлектрического перехода  $T_1 = 205$  К. На основе феноменологической теории рассмотрено влияние одноосного сжатия на этот фазовый переход.

Сегнетоэлектрический кристалл пирониобата кадмия стал в последние годы объектом интенсивных исследований благодаря необычной последовательности фазовых переходов (ФП), различных по своей природе. При комнатной температуре  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  обладает кубической структурой пироклора  $O_h^7 - Fd\bar{3}m$  [1]. По данным [2-12], с понижением температуры пирониобат кадмия претерпевает семь последовательных ФП. Сегнетоэлектрические свойства пирониобата кадмия отличаются рядом особенностей по сравнению со свойствами типичных собственных сегнетоэлектриков. Так, максимум  $\epsilon$  достигается при более низкой температуре  $\sim 190$  К, чем температура перехода в полярную фазу при  $T_1 = 205$  К; при температуре  $T_2 = 200$  К обнаружен необычный для кислородно-октаэдрических сегнетоэлектриков пик в температурной зависимости  $\epsilon(T)$ , соответствующий ФП в другую сегнетоэлектрическую фазу [3]. Такая последовательность ФП позволяет предположить, что параметр порядка ФП при  $T_1$  в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  сложным образом зависит от поляризации.

В работах [7, 8] при исследовании влияния внешних механических напряжений на доменную структуру был сделан вывод, что в фазе, возникающей при  $T_1$ ,  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  является «чистым» сегнетоэластиком с возможным понижением симметрии  $m\bar{3}m \rightarrow mmm$  и не обладает сегнетоэлектрическими свойствами. Однако проведенные исследования пирозлектрического и электрооптического эффектов, а также теплоемкости [9, 10, 13] показали, что в пределах фазы  $T_1 - T_2$   $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  спонтанно поляризован с линейной зависимостью спонтанной поляризации от температуры и  $P_s \parallel [110]$ , а ФП при  $T_1$  является переходом II рода. Это позволяет предполагать ромбическую симметрию  $mm2$  фазы  $T_1 - T_2$ . Акустические исследования  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  свидетельствуют о том, что ФП при  $T_1 = 205$  К сопровождается слабым изменением скорости звука  $\nu(T)$  и началом роста затухания, а поэтому переход при  $T_1$  не может быть собственным сегнетоэластическим переходом [4, 5]. С другой стороны, исследования влияния постоянных электрических полей на диэлектрическую проницаемость пирониобата кадмия [14, 15] показали, что аномалия  $\epsilon(T)$  при  $T_1$  не обнаруживает смещения в область высоких температур. Таким образом, природа ФП при  $T_1 = 205$  К в пирониобате кадмия до сих пор остается дискуссионной.

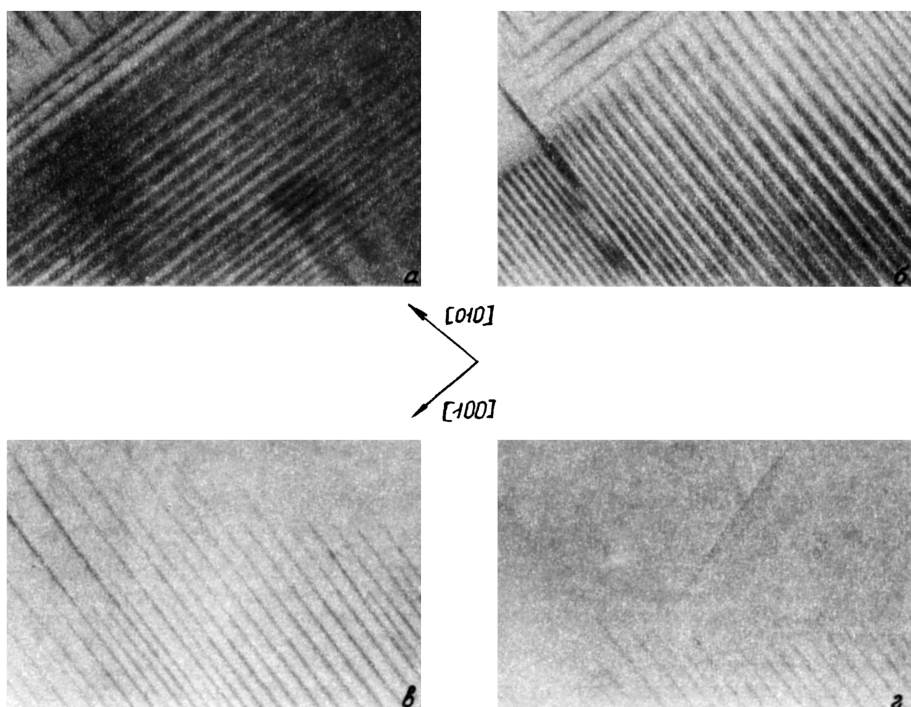


Рис. 1. Доменная структура  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в плоскости (001) при  $T = 203$  К. Электрическое поле приложено параллельно [110].

$E$ , В/см: а — 0, б —  $10^2$ , в —  $1.5 \cdot 10^6$ , з —  $3 \cdot 10^6$ .

В настоящей работе представлены результаты исследований природы несобственного сегнетоэлектрического ФП при  $T_1 = 205$  К. Изучались влияние одноосного сжатия на температурную зависимость  $\epsilon$  в области  $T_1$  и доменная структура  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в несобственной сегнетоэлектрической фазе  $T_1 - T_2$  при приложении к образцу смещающих полей.

## 1. Методика измерений

Измерения диэлектрической проницаемости проводились с помощью моста «Тесла ВМ 560» на частоте 50 кГц в переменном поле  $2 \cdot 10^2$  В/м. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины, перпендикулярные кристаллографическим направлениям [001], [110] и [111]. Механическое напряжение к образцу прикладывалось посредством двух плоскопараллельных пуансонов с шарнирным креплением, где вся площадь образца фиксировалась между сапфировыми пластинами с нанесенными на них серебряными электродами. Измерительное электрическое поле было параллельно приложенному механическому напряжению. Способы приготовления образцов и приложения механических напряжений обеспечивали однородность распределения давления по площади образца. Измерения зависимости  $\epsilon(T)$  проводились в режиме нагревания со скоростью 0.05 К/мин. Доменная структура исследовалась в поляризованном микроскопе МИН-8. Для этого использовалась оптическая система, позволяющая прикладывать к образцу электрические поля. Образцы размером  $3 \times 2 \times 0.06$  мм, приготовленные в виде плоскопараллельных пластин, перпендикулярных [001], были ограничены плоскостями типа (110). Наблюдения доменной структуры проводились в плоскости (001), электрическое поле прикладывалось вдоль поляр-

ного направления [110]. При исследовании влияния смещающих полей на доменную структуру температура образца стабилизировалась с точностью  $\pm 0.1$  К.

## 2. Результаты эксперимента

**Доменная структура.** Доменная структура пирониобата кадмия исследовалась в ряде работ [1, 2, 7, 8, 12, 15]. Было показано, что домены в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  появляются при  $T_1$ , прорастают параллельно псевдокубическим направлениям  $\{010\}$  и  $\{100\}$ . В узкой области температур вблизи фазового перехода  $T_1$  домены имеют широкие диффузные границы. Диффузный характер границ наблюдается в пределах  $\sim 0.5$  К; с понижением температуры в фазе  $T_1-T_2$  доменные границы принимают четкий вид.

На рис. 1, а представлена статическая доменная структура  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  несобственной сегнетоэлектрической фазы в отсутствие внешнего смещающего поля. В пределах фазы  $T_1-T_2$  относительно плоскости огранки (110) домены обнаруживают симметричное погасание, что согласуется с выводом о ромбической симметрии несобственной сегнетоэлектрической фазы [10, 11]. С понижением температуры в интервале  $T_1-T_2$  наблюдается просветление доменов, соответствующее повороту индикатрисы, возможно, связанному с изменением параметра порядка с температурой.

При приложении постоянного поля вдоль [110] ( $E = 10^4$  В/м), направленного противоположно полю естественной униполярности кристалла, домены переключаются (рис. 1, б), доменные границы меняют ориентацию на  $90^\circ$ , сохраняя направленность по псевдокубическим осям типа  $\{100\}$  и  $\{010\}$ . С увеличением смещающего поля плотность доменных границ уменьшается и кристалл переходит в монокристаллическое состояние (рис. 1, в, г). При изменении знака поляризуемого поля происходит переполяризация кристалла. Направление спонтанной поляризации составляет  $45^\circ$  относительно ориентации доменных границ. Эти результаты приводят к выводу: фаза  $T_1-T_2$  не является чисто сегнетоэластической, как следует из [7, 8], а обладает сегнетоэлектрическими свойствами.

**Диэлектрическая проницаемость.** Несобственный сегнетоэлектрический ФП в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  сопровождается аномалией ступенчатой

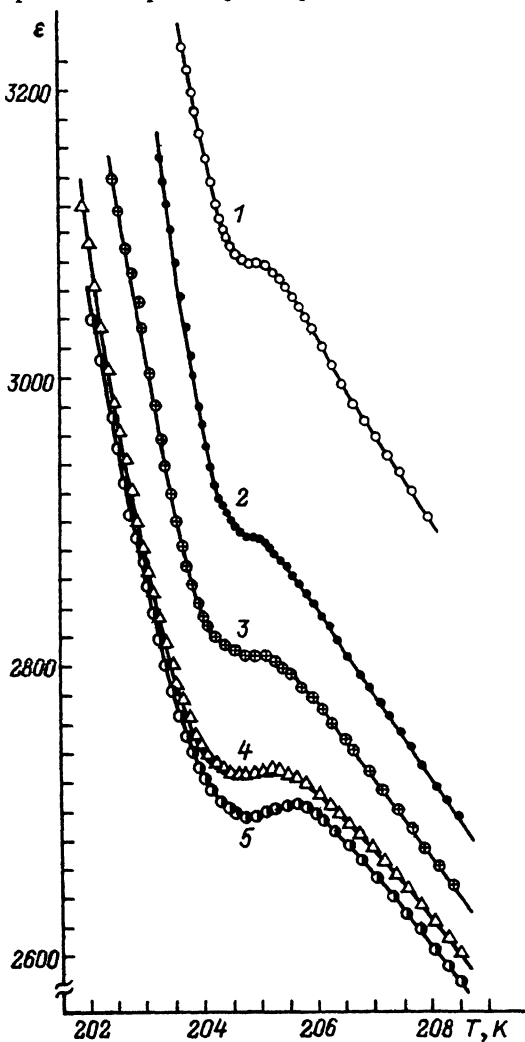


Рис. 2. Температурная зависимость  $\epsilon(T)$   $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  при одноосном сжатии вдоль направления [001].

$\epsilon$ , кГ/см<sup>2</sup>: 1—0, 2—20, 3—100, 4—200, 5—400.

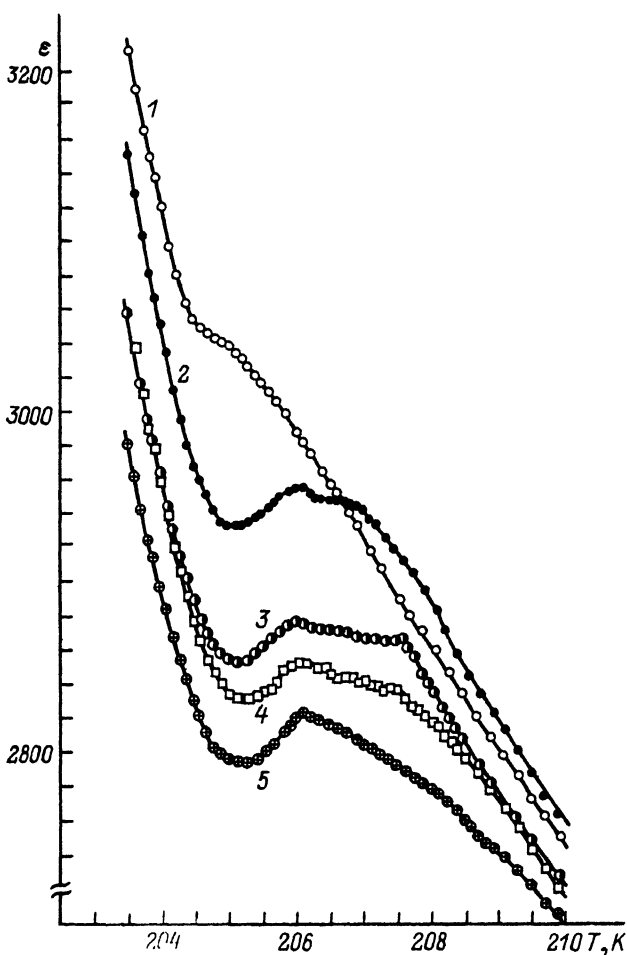


Рис. 3. Температурная зависимость  $\epsilon(T)$   $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  при сжатии в направлении  $[110]$ .  
 $\sigma$ ,  $\text{кГ/см}^2$ : 1 — 0, 2 — 80, 3 — 250, 4 — 300, 5 — 400.

того вида на зависимости  $\epsilon(T)$  и максимумом  $\text{tg } \delta$  [16]. В напряженных образцах аномалия при  $T_1$  может быть выражена в виде максимума. Тот факт, что аномалия  $\epsilon$  в области  $T_1 = 205$  К не обнаруживает смещения в область высоких температур [15] при приложении постоянного электрического поля, становится понятным при сравнении величин спонтанной поляризации  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в несобственной сегнетоэлектрической фазе и собственных сегнетоэлектриков. Так как поляризация в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в фазе  $T_1 - T_2$  составляет 0.05% от значения  $P_s$  собственных сегнетоэлектриков  $\text{BaTiO}_3$  или  $\text{PbTiO}_3$ , полевой сдвиг температуры перехода в пирониобате кадмия должен быть значительно слабее, чем в собственных сегнетоэлектриках. (Однако это не единственная причина малой величины сдвига).

Одноосное сжатие оказывает существенное влияние на доменную структуру  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  [8,7,15]. Действие одноосного сжатия  $\sigma \parallel [001]$  приводит к резкому уменьшению величины  $\epsilon$  в пределах фазы  $T_1 - T_2$  (рис. 2, кривые 1—3). При  $\sigma > 2 \cdot 10^6$   $\text{кГ/м}^2$  изменения значений диэлектрической проницаемости незначительны (рис. 2, кривые 4, 5), в то время как аномалия  $\epsilon$  при  $T_1$  обнаруживает сдвиг в сторону высоких температур на 0.8 К ( $\Delta T / \Delta \sigma = 0.002$   $\text{К/кГ/см}^2$ ). Это связано с монодоменизацией кристалла и увеличением термодинамической ус-

тойчивости фазы  $T_1$ — $T_2$  в условиях одноосного сжатия. Эти результаты согласуются с данными работ [7, 12], где в пределах фазы  $T_1$ — $T_2$  под действием механических напряжений наблюдались увеличения размеров доменов и движение доменных границ.

При приложении механических напряжений вдоль [110] аномалия  $\varepsilon$  при  $T_1$  сдвигается в сторону высоких температур со скоростью  $\Delta T/\Delta\sigma = 4.5 \cdot 10^{-3}$  К/кГ/см<sup>2</sup> (рис. 3). «Ступенька»  $\varepsilon$  при  $T_1$  и  $\sigma_{xy} = 0$  преобразуется в максимум в условиях  $\sigma_{xy} \neq 0$ . С увеличением механических напряжений наблюдается расщепление максимума  $\varepsilon$  (рис. 3, кривые 2—5). Не исключено, что расщепление связано с индуцированием дополнительного ФП при  $\sigma_{xy} \neq 0$ . Причиной наблюдаемого явления, по-видимому, является взаимодействие нескольких мод в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ , приводящих к нелинейной связи параметра порядка с деформацией и поляризацией при несобственном сегнетоэлектрическом ФП  $T_1 = 205$  К.

### 3. Обсуждение результатов

Обратимся к анализу температурной зависимости  $P_s$ , полученной в [14]. Величина  $P_s$  в фазе  $T_1$ — $T_2$  мала  $\sim 2 \cdot 10^{-12}$  Кл/м<sup>2</sup> и линейно растет с понижением температуры. Такая зависимость характерна для несобственного сегнетоэлектрического ФП II рода. При  $T_2 = 200$  К наблюдаются изменение наклона зависимости  $P_s(T)$  и более резкий рост, подчиняющийся закону  $P_s \sim (T_2 - T)^{3/2}$ . Отсюда следуют определенные ограничения на возможную симметрию параметра порядка, т. е. в неравновесном потенциале должны присутствовать слагаемые вида  $P_{ij} \xi_i \xi_j$  [17], где  $\xi_j$  — компоненты параметра порядка. Кроме того, заметим, что в  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  нет промежуточной несоразмерной фазы, в которой макроскопическая поляризация должна отсутствовать, и поляризация возникает при высокотемпературном переходе  $T_1 = 205$  К. Последнее означает, что среди звезд зоны Бриллюэна, описывающих трансляционные свойства параметра порядка, необходимо рассматривать только те, которые удовлетворяют условию Лифшица [18], т. е. допускают переход II рода в соразмерную фазу. Рассмотрение показывает, что тройку векторов  $k_j$ , сумма которых попадает в центр зоны Бриллюэна, можно составить из звезды вектора  $k = 0$ . Далее учтем, что изменение симметрии, описываемое параметром порядка, должно переводить кристалл в полярный класс и не являться векторным представлением для группы  $O_h^7$ . Из этого получаем однозначный вывод: параметр порядка трехкомпонентный и образует базис для неприводимого представления  $F_{2u}$  звезды вектора  $k = 0$  [19].

В работе [6] были исследованы спектры комбинационного рассеяния света (КРС)  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  в низкосимметричных фазах, где авторы пришли к выводу о смягчении моды на границе зоны при  $T_1 = 205$  К. Однако эти данные не противоречат тому параметру порядка, который был выбран выше на основании изучения температурной зависимости поляризации и диэлектрической проницаемости. Согласно правилам отбора [20], мода симметрии  $F_{2u}$  не должна проявляться в спектре КРС кубической фазы, но должна быть видна в спектре КРС сегнетофазы. Рассмотрим свойства сегнетофазы, если параметр порядка имеет симметрию  $F_{2u}$ . Для этой цели выпишем термодинамический потенциал, учитывающий как роль параметра порядка, так и эффекты его взаимодействия со спонтанной поляризацией и деформацией кристалла в виде

$$\begin{aligned} \Phi(T, P, \xi, u) = & a_1 I_1 + a_2 I_1^2 + a_3 I_1^3 + b_1 I_2 + c_1 I_1 I_2 + d_1 I_3 + \\ & + (1/2) \chi (P_x^2 + P_y^2 + P_z^2) + \lambda_1 [P_x \xi_1 (\xi_2^2 - \xi_3^2) + P_y \xi_2 (\xi_3^2 - \xi_1^2) + \\ & + P_z \xi_3 (\xi_1^2 - \xi_2^2)] + (1/2) S_1 (x^2 + y^2) + (1/2) S_2 (u_{xy}^2 + u_{xz}^2 + u_{yz}^2) + \\ & + \lambda_2 [(2\xi_3^2 - \xi_1^2 - \xi_2^2) x + \sqrt{3} (\xi_1^2 - \xi_2^2) y] + \\ & + \lambda_3 [u_{xy} \xi_1 \xi_2 + u_{xz} \xi_1 \xi_3 + u_{yz} \xi_2 \xi_3], \end{aligned} \quad (1)$$

$$I_1 = \xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2, \quad I_2 = \xi_1^4 + \xi_2^4 + \xi_3^4, \quad I_3 = \xi_1^2 \xi_2^2 \xi_3^2,$$

$$x = \frac{1}{\sqrt{6}} (2u_{zz} - u_{xx} - u_{yy}),$$

$$y = \frac{1}{\sqrt{2}} (u_{xx} - u_{yy}),$$

$\lambda_{1, 2, 3}$  — параметр, характеризующий взаимодействие параметра порядка и поляризации.

Из уравнений состояния  $\partial\Phi/\partial\xi_i = 0$ ,  $\partial\Phi/\partial P_i = E_i$ ,  $\partial\Phi/\partial u_{ik} = \sigma_{ik}$ , соответствующих неравновесному потенциалу, следует, что поляризация пропорциональна  $\lambda_i$ . То, что поляризация мала по сравнению с поляризацией, которая возникает в собственных сегнетоэлектриках [14], служит основанием предположить, что и феноменологический параметр  $\lambda_i$ , характеризующий взаимодействие параметра порядка и поляризации, тоже мал. Из уравнений состояния получается, что смещение точки перехода в сегнетофазу под влиянием внешнего электрического поля должно быть пропорционально  $y\lambda_i^2$ . Малое смещение температуры перехода свидетельствует о малой величине  $\lambda_i$ .

Вид фазовой диаграммы в пространстве коэффициентов потенциала, соответствующей уравнению (1) без учета влияния внешних воздействий, приведен на рис. 4. Согласно фазовой диаграмме, переход из кубической фазы в фазу, в которой  $P_s \sim (T_2 - T)^{3/2}$ , идет через промежуточную ромбическую фазу. Как видно из рис. 4, сегнетофазе соответствует фаза ромбической симметрии  $mm2$ , в которой  $\xi_1 = \xi_2$ ,  $\xi_3 = 0$ .

Переход из высокотемпературной фазы непосредственно в сегнетофазу возможен только в одной точке перехода II рода, что фактически и имеет место при  $T_1$ .

Допустим, что именно этот случай осуществляется в  $Cd_2Nb_2O_7$ . Рассмотрим следствия из этого предположения.

Если приложить одноосное давление  $\sigma_{xx}$ , то  $\delta x = x - x_0 \neq 0$ ,  $\delta y = y - y_0 = 0$ , где  $x_0$  и  $y_0$  — спонтанные, вызванные параметром порядка, ромбические искажения кристалла. При этом приложенное давление сдвигает аномалию  $\epsilon$  при  $T_1$  в соответствии со знаком  $\lambda$  на некоторую величину, пропорциональную  $\sigma_{xx}$ . Решение уравнения состояния для сдвига аномалии  $\epsilon$  при  $T_1$  показывает, что  $\Delta T \sim \lambda^2 u_{xx}$ , где  $u_{xx}$  — деформация, вызванная внешним механическим напряжением. Если давление приложено параллельно  $[110]$ , т. е.  $\sigma_{xy} \neq 0$ , то коэффициент пропорциональности будет в два раз больше. Это и наблюдается на эксперименте (рис. 2, 3). Обнаруженное расщепление максимума при  $T_1$  в результате одноосного сжатия можно понять из вида фазовой диаграммы вблизи перехода из кубической в ромбическую фазу ( $\xi_1, \xi_2, 0$ ), между которыми возникает промежуточная фаза.

Таким образом, фазовый переход в пирониобате кадмия при  $T_1 = 205$  К описывается трехкомпонентным параметром порядка, преобразующимся по представлению  $F_{2u}$  из центра зоны Бриллюэна группы симметрии высокосимметричной

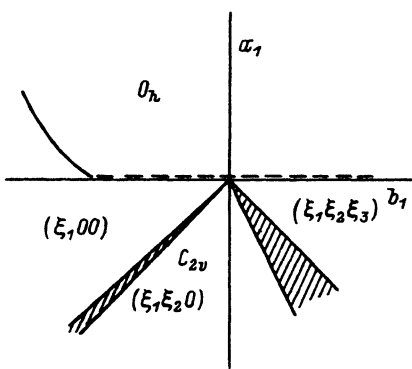


Рис. 4. Фазовая диаграмма  $Cd_2Nb_2O_7$  при трехкомпонентном параметре порядка.

фазы. Это утверждение согласуется со всем комплексом экспериментальных данных.

В заключение авторы выражают благодарность Ю. М. Гуфану за предложенное термодинамическое описание фазового перехода и полезные обсуждения результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Смоленский Г. А., Боков В. А., Исупов В. А., Крайник Н. Н., Пасынков Р. Е., Соколов А. И., Юшин Н. К. Физика сегнетоэлектрических явлений / Под ред. Г. А. Смоленского. Л., 1985. 396 с.
- [2] Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Шер Е. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 1. С. 163—168.
- [3] Смоленский Г. А., Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Дороговцев С. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 6. С. 257—259.
- [4] Юшин Н. К., Насыров А. Н., Салаев Ф. М., Шер Е. С. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 575—577.
- [5] Юшин Н. К., Смирнов С. И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 3161—3164.
- [6] Kolpakova N. N., Smolensky G. A., Siny J. G., Kuzminov E. G., Prokhorova S. D., Mikvabia V. D., Mylnikova J. E. // J. Phys. Soc. Jpn. 1980. V. 49. Suppl. B. P. 32—34.
- [7] Колпакова Н. Н., Марграф Р., Петрашко А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2638—2645.
- [8] Kolpakova N. N., Sher E. S., Waplak // Ferroelectrics. 1990. V. 111. Part B. P. 257—260.
- [9] Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Смоленский Г. А., Рукавишников А. И., Морозов Н. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 10. С. 2999—3004.
- [10] Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Шер Е. С. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 4. С. 1252—1254.
- [11] Smolensky G. A., Krainik N. N., Kamzina L. S., Salaev F. M., Tarakanov E. A., Sher E. S. // Jap. J. Appl. Phys. 1985. V. 24. Suppl. 24—2. P. 820—822.
- [12] Смоленский Г. А., Колпакова Н. Н., Кизжаев С. А., Синий И. Г., Тихонов В. В., Поломска М., Марграф Р., Шер Е. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 989—994.
- [13] Салаев Ф. М., Камзина Л. С., Крайник Н. Н., Холкин А. А., Егоров В. М. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 10. С. 600—603.
- [14] Камзина Л. С., Салаев Ф. М., Крайник Н. Н., Дороговцев С. Н., Смоленский Г. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 9. С. 2846—2849.
- [15] Salaev F. M., Kamzina L. S., Krainik N. N., Akimov S. V., Arndt H. // Ferroelectrics. 1989. V. 98. P. 75—85.
- [16] Крайник Н. Н., Камзина Л. С., Салаев Ф. М., Мыльникова И. Е. // Письма в ЖТФ. 1981. Т. 7. № 1. С. 41—44.
- [17] Дзялошинский И. Е., Манько В. И. // ЖЭТФ. 1964. Т. 46. № 4. С. 1352—1359.
- [18] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. М., 1986. 583 с.
- [19] Гуфан Ю. М. Структурные фазовые переходы. М., 1982. 304 с.
- [20] Пуле А., Матье Ж. Колебательные спектры и симметрия кристаллов: Пер. с англ. М., 1973. 437 с.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе РАН  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
23 августа 1991 г.  
В окончательной редакции  
4 февраля 1992 г.