

ПРОЦЕССЫ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВО В ПИРОХЛОРЕ $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

Н. Н. Колпакова^{a*}, П. Чарнецки^b, В. Наврочик^b, П. П. Сырников^a, А. О. Лебедев^a

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

^b Institute of Physics, A. Mickiewicz University
61-614 Poznan, Poland

Поступила в редакцию 24 июля 2001 г.

Исследована диэлектрическая дисперсия пироклора $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в широком диапазоне частот (100 Гц–13 МГц) в слабом электрическом поле при медленном охлаждении образца со скоростью 0.5 К/мин в интервале температур 80–300 К. При понижении температуры и приближении к $T_c = 196$ К и $T_{max} \sim 190$ К в поведении диэлектрической проницаемости наблюдается отклонение от закона Кюри–Вейсса. Предполагается, что это отклонение вызвано развитием короткодействующей корреляции между локальными полярными областями при $T \rightarrow T_{max}^+$. Рассчитан локальный параметр порядка $q(T) \sim \langle P_i P_j \rangle^{1/2}$ по диэлектрической проницаемости $\varepsilon'(T)$ на нескольких частотах. Его поведение сравнивается с поведением спонтанной поляризации $P_s(T)$, полученной по измерениям пирозлектрического тока во внешнем электрическом поле $E_{dc} = 0.95$ кВ/см. Показано, что в диапазоне частот от 100 Гц до 13 МГц дисперсия диэлектрического отклика в интервале температур 180–192 К характерна для релаксаторного сегнетоэлектрика со стеклоподобным поведением. Определены параметры этого состояния: энергия активации флуктуаций поляризации $E_a \approx 0.01$ эВ, скорость релаксации $f_0 = 1.9 \cdot 10^{12}$ Гц при $T \rightarrow \infty$ и температура замораживания флуктуаций поляризации $T_f = 183$ К. В отличие от ранее известных релаксаторных сегнетоэлектриков типа РМН, в пироклоре $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ это состояние существует одновременно с нормальным сегнетоэлектрическим состоянием, появляющимся при T_c .

PACS: 77.22.Ch, 77.22.Gm

1. ВВЕДЕНИЕ

В многочисленном семействе пироклоров (кубическая пространственная группа O_h^7-Fd3m) $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ является наиболее интересным по многообразию фазовых переходов и диэлектрическому поведению соединением [1, 2]. По электрическим свойствам пироклоры типа $\text{A}_2^{2+}\text{B}_2^{5+}\text{O}_7$, содержащие Cd^{2+} ($4d^{10}$), относятся к изоляторам, если катион В соответствует Nb^{5+} ($4d^0$), Ta^{5+} ($5d^0$) или Sb^{5+} ($4d^{10}$) [1]; если катион В соответствует Re^{5+} ($5d^2$) или Os^{5+} ($5d^3$), им присуще металлическое поведение [3, 4]. Соединения $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ и $\text{Cd}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ объединяет то, что они содержат катионы В одинакового ионного радиуса (0.64 Å для Nb^{5+} и Ta^{5+}) [5] и имеют идентичный параметр решетки

при комнатной температуре (10.372 Å) [6]. В обоих соединениях реализуется редкий предельный случай деформации координационных полиэдров $(\text{BO}_6)^{n-}$ и $(\text{AO}_8)^{n-}$, когда октаэдр вокруг иона В искажен максимально, а полиэдр вокруг иона А приближается к правильному кубу [5, 7, 8]. Стабильность структуры в них обеспечивается за счет динамических смещений иона Cd^{2+} относительно центральной позиции в полиэдре $(\text{CdO}_8)^{n-}$ [6]. Несмотря на идентичность структуры этих пироклоров, их предрасположенность к понижению симметрии и структурным фазовым переходам (ФП) неодинакова.

В $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в интервале температур от 10 до 300 К наблюдается последовательность пяти ФП (несобственный сегнетоэластик при температуре ниже $T_s = 205$ К, собственный сегнетоэлектрик — сегнетоэластик — ниже $T_c = 196$ К, несоразмерная

*E-mail: kolpakova@pop.ioffe.rssi.ru

фаза — ниже $T_{inc} = 85$ К, соразмерная фаза — ниже $T_{com} = 46$ К, стекольное состояние — ниже $T_g = 18$ К) [2]. В $Cd_2Ta_2O_7$ в том же интервале температур наблюдается только один структурный ФП при 204 К [9]. Поведение $Cd_2Nb_2O_7$ в сегнетоэлектрической фазе ($4 \text{ К} < T < T_c$) имеет следующие особенности. а) Максимальное значение диэлектрической проницаемости $\epsilon'(T)$ при частотах меньше 1 МГц наблюдается не при температуре сегнетоэлектрического ФП ($T_c = 196$ К), а при более низкой температуре T_{max} , лежащей в интервале 180–192 К [2, 10–14]. б) Ниже температуры сегнетоэлектрического ФП в интервале 180–192 К наблюдается полидисперсионная диэлектрическая релаксация, характерная для релаксаторного (неупорядоченного) состояния системы [10, 11, 15]: при понижении частоты ϵ'_{max} растет, а ϵ''_{max} и T_{max} уменьшаются. При этом в области T_{max} заметных изменений доменной структуры [13, 16, 17], теплоемкости [16, 18, 19], спонтанной поляризации [14, 20], показателя преломления [21] и понижения кристаллической симметрии [10, 22, 23] не происходит. в) Ниже T_c наряду с доменами сегнетоэлектрической фазы наблюдаются домены предшествующей сегнетоэластической фазы ($T_c < T < T_s$). Последние при температуре ниже 180 К постепенно уменьшаются и в области 150 К становятся неразличимы с помощью оптических методов [13, 16, 17, 22]. г) Вдали от T_c ($T_g \ll T_c$) в системе появляется неупорядоченное стекольное состояние [24]. Проявление этих состояний в релаксационных процессах, их эволюция с температурой и взаимосвязь с сегнетоэлектрическим состоянием системы до сих пор остаются неясными ввиду сложного диэлектрического поведения соединения. Недостаточно аргументированным остается и релаксаторное поведение соединения из-за относительно слабой зависимости ϵ'_{max} и T_{max} от частоты по сравнению с релаксаторными сегнетоэлектриками со структурой перовскита (O_h^1 - $Pm3m$) (PMN-Pb($Mg_{1/3}Nb_{2/3}$) O_3 , PST-Pb($Sc_{1/2}Ta_{1/2}$) O_3 и др.) [15, 25]. Вместе с тем, выяснение этих вопросов имеет принципиальное значение для физики релаксаторного сегнетоэлектричества и физики неупорядоченных состояний в высокосимметричных конденсированных средах.

Цель работы — выяснить, имеют ли релаксационные процессы в $Cd_2Nb_2O_7$ в интервале температур 180–192 К и при сегнетоэлектрическом ФП дополнительные характерные особенности, свидетельствующие о релаксаторном поведении системы и проясняющие связь между релаксаторным и сегнетоэлектрическим состояниями системы. Известно, что

помимо свойств, отмеченных в пункте б), релаксаторные сегнетоэлектрики характеризуются отклонением температурной зависимости $\epsilon'(T)$ в параэлектрической фазе от закона Кюри–Вейсса, замедлением скорости релаксации при понижении температуры (отклонение от закона Аррениуса), отсутствием макроскопической спонтанной поляризации ниже T_{max} (при охлаждении образца в нулевом внешнем электрическом поле, т. е. при $E_{dc} = 0$), существованием полярных микрообластей при температуре значительно выше T_{max} и др. [15, 26–28]. Представленные результаты исследований показывают, что для $Cd_2Nb_2O_7$ пирохлора характерны те же особенности диэлектрического поведения, что и для релаксаторных сегнетоэлектриков типа PMN. В работе проведены исследования $Cd_2Nb_2O_7$ методом диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот (100 Гц–13 МГц) в интервале температур 80–300 К. Проведен детальный анализ температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости с учетом современных представлений об особенностях релаксаторного сегнетоэлектричества [26–28]. В предыдущих работах диэлектрическая дисперсия была исследована в более узком диапазоне частот 500 Гц–1 МГц [10–12, 14], что затрудняло выяснение природы релаксационных процессов, развивающихся в узком интервале температур в области T_c .

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Поскольку одна и та же последовательность ФП и те же релаксационные процессы наблюдаются как в монокристаллах, так и в керамике $Cd_2Nb_2O_7$ [2, 10–14], использование керамики для диэлектрических исследований имеет преимущество ввиду относительной простоты приготовления и возможности получения образцов любого размера. Керамика $Cd_2Nb_2O_7$ была приготовлена по стандартной процедуре [5, 14, 29, 30]; относительная плотность образцов диаметром 10 мм и толщиной около 2 мм составляла 94–96 % теоретической величины. Анализ образцов методом рентгеновской порошковой дифрактометрии при комнатной температуре (дифрактометр ДРОН-2, K_α -излучение меди с использованием Ni-фильтра) подтвердил структуру пирохлора, присутствие другой фазы в них не обнаружено.

Образцы для измерений были приготовлены в виде плоскопараллельных пластин, на параллельные поверхности которых напылялись Au-электроды ли-

бо наносились электроды из Ag-пасты. Диэлектрическая проницаемость $\varepsilon'(T)$ и диэлектрические потери $\varepsilon''(T)$ образцов измерялись с помощью емкостного моста НР-4192А в слабом электрическом поле $E_{ac} \approx 2$ В/см в диапазоне частот 100 Гц–13 МГц с набором частот в каждой декаде, соответствующих 1, 3, 5 и $7f_m$ (f_m — начальная частота декады). Измерения проводились при медленном охлаждении образца со скоростью 0.5 К/мин. Температура образца стабилизировалась с точностью ± 0.1 К. Спонтанная поляризация $P_s(T)$ была рассчитана путем интегрирования данных, полученных при измерении температурной зависимости пьезоэлектрического тока с помощью электрометра Keithley 6514 System Electrometer при нагревании образца со скоростью 1 К/мин в относительно слабом внешнем электрическом поле $E_{dc} \sim 0.95$ кВ/см. Поле E_{dc} прикладывалось к образцу при комнатной температуре, после чего он охлаждался с произвольной скоростью до 90 К. Такое поле не изменяет диэлектрической проницаемости $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ пироклора в области T_c и размера доменов в сегнетоэлектрической фазе ($T < T_c$) (сегнетоэлектрические домены в этом соединении начинают изменяться в поле $E_{dc} \geq 4$ кВ/см) [12, 17, 30], но понижает диэлектрическую проницаемость соединения в области T_{max} [11, 12]. С другой стороны, в релаксаторных сегнетоэлектриках при $T \ll T_{max}$ такое поле уже способно изменять дальнедействующее взаимодействие между полярными микрообластями [31].

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Температурная и частотная зависимости комплексной диэлектрической проницаемости

В предыдущих работах отмечалась возможность существования в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ при $T < T_c$ (сегнетоэлектрическая фаза) нескольких релаксационных процессов, связанных с присутствием сегнетоэлектрических доменов разного типа и изменением структуры этих доменов [2, 10–14, 18, 22, 30]. Тем не менее до сих пор нет ясности не только в вопросе о природе наблюдаемых релаксационных процессов вблизи T_c , но и в их связи с сегнетоэлектрическим поведением системы. Поэтому при анализе температурной и частотной зависимостей диэлектрического отклика системы основное внимание уделено выяснению этих вопросов.

На рис. 1 приведены $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ и $1/\varepsilon'(T)$ на нескольких фиксированных частотах в диапазоне

100 Гц–13 МГц. Фазовому переходу при $T_s = 203.5$ К на кривых $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ соответствуют четкие аномалии. Следует отметить, что небольшое изменение температуры этого ФП (в пределах от 201 до 206 К) по сравнению с более характерным для данного пироклора значением $T_s = 205$ К наблюдалось и ранее как для монокристаллов, так и керамики [11–14, 17, 21]. При этом в большинстве случаев $T_c \approx 195$ –196 К, т. е. практически не изменяется. Предполагается, что изменение T_s связано с присутствием неконтролируемых примесей в образце, вызывающих локальное нарушение идеальной структуры пироклора [18, 19, 21, 32]. В целом причина такого поведения T_s и T_c в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ требует более глубокого изучения. Фазовому переходу при $T_c = 196$ К соответствует небольшой изгиб на кривой $\varepsilon'(T)$ (рис. 1а) и четкая аномалия на кривой $\varepsilon''(T)$ на частотах ниже 500 кГц (рис. 1б, кривые 1–4). На частотах выше 500 кГц температура T_c определяет предельное смещение интенсивной аномалии на кривой $\varepsilon''(T)$ в область высоких температур (рис. 1б, кривые 4 и 5 и рис. 1в, кривые 1–5). Максимум на кривых $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в исследованном диапазоне частот наблюдается при более низкой температуре ($T < T_c$). При повышении частоты от 100 Гц до 13 МГц диэлектрическая проницаемость (ε') в области T_c уменьшается, а потери (ε'') растут, что характерно для нормального сегнетоэлектрического ФП и связанной с ним релаксации колебаний доменных стенок в слабом электрическом поле E_{ac} [33].

Поведение $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ при $T < T_c$ при понижении частоты (дисперсия ε'_{max} и ε''_{max} в широком диапазоне частот от 100 Гц до 13 МГц, смещение ε'_{max} и ε''_{max} в область низких температур, относительно слабое изменение ε'_{max} и сильное изменение ε''_{max} , уширение кривой $\varepsilon'(T)$ в области ~ 150 К (рис. 1а), асимметрия аномалии на кривой $\varepsilon''(T)$ в области ~ 150 К на частотах ниже 1 МГц (рис. 1б)) свидетельствуют о существовании в сегнетоэлектрической фазе $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ нескольких процессов диэлектрической релаксации. Процесс, развивающийся в интервале температур 180–192 К, характеризуется увеличением ε'_{max} и медленным смещением T_{max} в область низких температур при понижении частоты ($T_{max} = 191.6$ К при 12 МГц и 189 К при 100 Гц). Одновременно в области ~ 150 К развивается еще один релаксационный процесс (рис. 1а), о существовании которого упоминалось в работах [2, 10, 11, 14, 18], но его природа остается неизвестной. В отличие от ε'_{max} величина ε'' при понижении частоты быстро уменьшается и смещается в область низких температур.

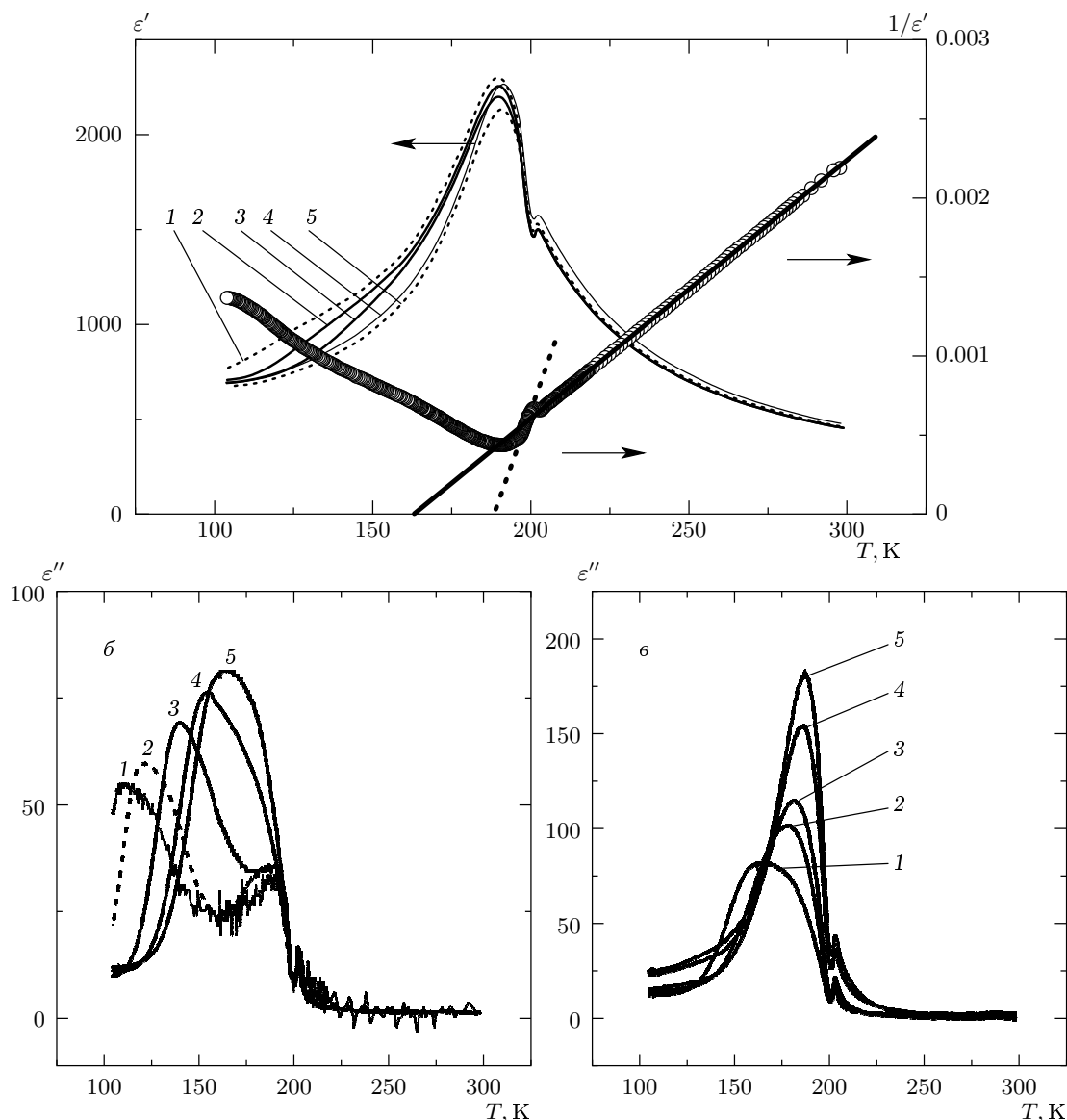


Рис. 1. Температурные зависимости $\epsilon'(T)$, $\epsilon''(T)$ и $1/\epsilon'(T)$ керамики $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в переменном поле $E_{ac} \approx 2$ В/см ($E_{dc} = 0$) при медленном охлаждении образца со скоростью 0.5 К/мин. а) ϵ' на частоте 0.5 (кривая 1), 10 (2), 100 (3), 5000 (4) и 13000 (5) кГц и $1/\epsilon'(T)$ на частоте 5 кГц; б) $\epsilon''(T)$ на частоте 0.5 (кривая 1), 5 (2), 100 (3), 500 (4) и 1000 (5) кГц; в) $\epsilon''(T)$ на частоте 1000 (1), 3000 (2), 5000 (3), 10000 (4) и 13000 (5) кГц. Прямые линии на рисунке а — аппроксимация $1/\epsilon'(T)$ на частоте 5 кГц с помощью соотношения Кюри–Вейсса в широком интервале температур выше T_s и в интервале температур $T_c < T < T_s$

Это изменение происходит немонотонно и определяется, как следует из сравнения кривых на частотах выше 1 МГц (рис. 1в) и ниже 1 МГц (рис. 1б), двумя процессами. Один процесс доминирует в интервале температур 180–192 К, и характеризующая его величина ϵ'' ниже характеристической температуры $T_f \sim 182$ К становится фактически независимой от частоты (рис. 1в, кривые 2–5). На частоте

1 МГц кривая $\epsilon''(T)$ сильно уширяется и становится асимметричной со стороны $T > T_{max}$, а ее кривизна изменяется в областях T_c и ~ 175 К. Это подразумевает, что на частоте 1 МГц наряду с релаксацией доменов и процессом, преобладающим в области 180–192 К, значительный вклад в диэлектрические потери дает еще один релаксационный процесс, который доминирует при низкой температуре (в области

~ 150 К). На частоте ниже 1 МГц на кривой $\varepsilon''(T)$ четко видны две аномалии: относительно слабая в области ФП при T_c и сильная в области ~ 150 К. Величина ε''_{max} , соответствующая аномалии в области ~ 150 К, при понижении частоты быстрее смещается в область низких температур, чем ε''_{max} в области 180–192 К. Однако анализ релаксационного процесса в области 150 К не является целью данной работы. Поведение диэлектрического отклика системы в области 180–192 К в целом характерно для релаксаторных сегнетоэлектриков [26, 27]. В следующих разделах проводится анализ диэлектрического поведения соединения с помощью моделей, характеризующих релаксаторные сегнетоэлектрики.

Прежде чем перейти к дальнейшему обсуждению результатов, отметим еще одну особенность диэлектрического поведения $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$. Кривые $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в области T_{max} являются довольно широкими, причем это наблюдается как в керамике, так и монокристаллах [10–14, 30]. В то же время значительного уширения кривых в области T_{max} , а также в областях T_s и T_c (ФП второго рода [17, 18, 21, 22]) для керамических образцов по сравнению с монокристаллами в настоящей работе и работах других авторов не обнаружено. Эти факты указывают на то, что поведение соединения в области T_{max} обусловлено внутренними свойствами материала, а не качеством исследуемого образца. К тому же широкий максимум на кривых $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в области T_{max} тоже характерен для релаксаторных сегнетоэлектриков [15, 25–27].

3.2. Отклонение от закона Кюри–Вейсса в параэлектрической фазе

На температурной зависимости обратной диэлектрической проницаемости (рис. 1а) в параэлектрической фазе ($T > T_c$) можно выделить две области, разделенные ФП при T_s . В широком интервале температур выше T_s и в интервале $T_c < T < T_s$ поведение $1/\varepsilon'$ описывается законом Кюри–Вейсса $1/\varepsilon'(T) = [(T - \theta)/C]$, но значения констант Кюри (C) и температур Кюри–Вейсса (θ) для этих температурных областей неодинаковы, что, на первый взгляд, может быть приписано существованию слабой аномалии в виде «излома» на кривой $\varepsilon'(T)$ при T_s . Однако, как будет показано ниже, релаксаторное состояние в области T_{max} тоже может влиять на величину параметров C и θ в этих температурных областях. Оценка параметров на частоте 5 кГц дает величины $0.61 \cdot 10^5$ К и $0.18 \cdot 10^5$ К для константы Кюри и соответственно 161 К и 188 К для температуры

Кюри–Вейсса. Для сравнения параметры C и θ были определены также на частоте 12 МГц в интервале температур выше T_s . Они равны соответственно $0.64 \cdot 10^5$ К и 160 К. Расчетная кривая $\varepsilon'(T)$ для параметров C и θ , определенных по наклону $1/\varepsilon'(T)$ в интервале температур $T_c < T < T_s$, сильно отклоняется от экспериментальной кривой в параэлектрической фазе при $T > T_s$ (рис. 2). При использовании параметров C и θ , определенных по наклону $1/\varepsilon'(T)$ в широком интервале температур выше T_s , расчетная кривая $\varepsilon'(T)$ отклоняется от экспериментальной при приближении к сегнетоэлектрическому ФП ($T \rightarrow T_c^+$). Причина, по которой эти параметры не описывают поведения диэлектрической проницаемости вблизи сегнетоэлектрического ФП, в том, что изменение $\varepsilon'(T)$ в области T_s и интервале температур выше T_s , в котором, по сути, и рассчитываются C и θ , определяется суперпозицией процессов, связанных с сегнетоэлектрическим и сегнетоэластическим ФП. Вклад последнего можно не рассматривать лишь при температуре выше ~ 250 К (рис. 1а, в). Фактически, для описания поведения диэлектрической проницаемости $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в параэлектрической фазе необходимо использовать параметры C и θ , рассчитанные в широком интервале температур выше 250 К (т. е. значительно выше T_{max} , T_c и T_s).

Величина константы Кюри, рассчитанная в интервале температур выше T_s для разных частот, меньше известных из литературы величин для $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ($\sim 1.2 \cdot 10^5$ К) [12–14, 20, 33] и меньше величин, характерных для большинства сегнетоэлектриков типа смещения [33]. Одной из причин расхождения величин константы Кюри может быть то, что в предыдущих работах измерения $\varepsilon'(T)$ проводились при большей скорости охлаждения/нагрева образца (от 3 до 10 К/мин). Как было показано в [10, 19], уменьшение скорости приводит к значительному уменьшению диэлектрической проницаемости задолго до температуры ФП и особенно в области T_{max} , T_c и T_s . Ранее наблюдалось также непрерывное уменьшение ε' при многократном повторении циклов охлаждения и нагрева в области T_{max} либо при выдерживании образца в течение продолжительного времени при фиксированной температуре в интервале 180–192 К, причем спустя 3 ч равновесное состояние в системе не устанавливалось [16, 19, 20]. Никакого изменения T_{max} , T_c и T_s при уменьшении скорости охлаждения/нагрева образца и при повторении циклов охлаждения и нагрева не наблюдалось. После нагрева образца до комнатной температуры и последующего охлаждения с той же скоростью первоначальная величина

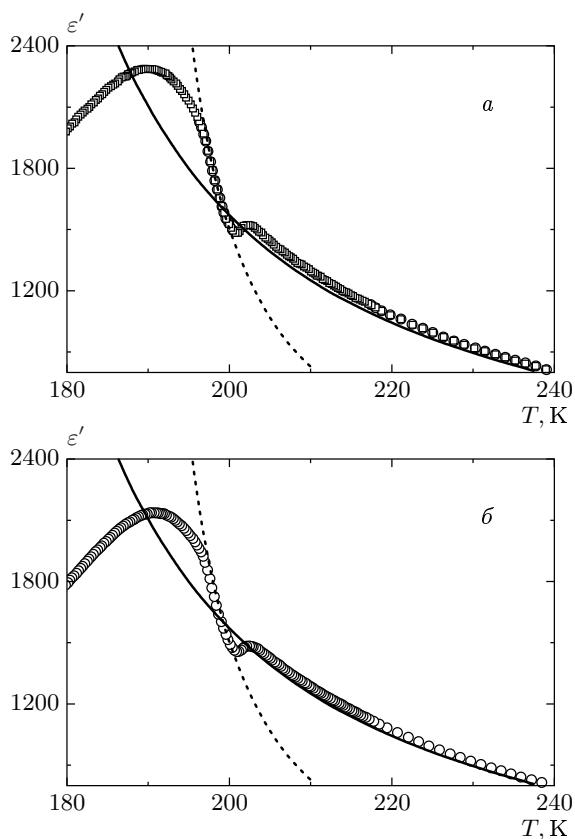


Рис. 2. Зависимость $\varepsilon'(T)$ на частоте 1 кГц (а) и 3 МГц (б). Точки и сплошная линия — экспериментальные данные и их аппроксимация с помощью формулы (1). Сплошная линия соответствует закону Кюри–Вейсса ($\varepsilon'(T) = [C/(T - \theta)]$), рассчитанному при $C = 0.61 \cdot 10^5$ К и $\theta = 161$ К ($T > T_s$). Пунктирная линия — соотношение Кюри–Вейсса, рассчитанное при $C = 0.18 \cdot 10^5$ К и $\theta = 188$ К ($T_c < T < T_s$)

на $\varepsilon'(T)$ и характер ее изменения с температурой воспроизводятся. Эти факты указывают на неравновесный характер процессов в области T_{max} и в интервале температур 180–192 К и на зарождение этих процессов при температуре значительно выше T_{max} , что, в принципе, характерно для релаксаторных сегнетоэлектриков со стеклоподобным поведением [31, 34]. Следствием того, что ФП при T_s и T_c происходят на фоне быстро развивающегося неравновесного состояния в системе, может быть не только изменение величины параметров C и θ при уменьшении скорости охлаждения, но и разный характер этого изменения в интервале температур выше T_s (т. е. вдали от T_c) и при приближении к T_c (интервал $T_c < T < T_s$). Видимо с этим связано и небольшое изменение величины параметров C и θ в интервале

температур выше T_s при изменении частоты измерительного поля. Отметим, что уменьшение константы Кюри в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в интервале температур выше T_s наблюдалось при одноосном [35] и гидростатическом [36] давлениях. Так, при увеличении одноосного давления до 1.5 МПа константа Кюри сначала быстро уменьшается от $1.2 \cdot 10^5$ до $0.6 \cdot 10^5$ К и затем изменяется мало [35].

Аппроксимация температурных зависимостей диэлектрической проницаемости с помощью соотношения Кюри–Вейсса $\varepsilon'(T) = [C/(T - \theta)]$ для двух частот показана на рис. 2. При приближении к T_c и T_{max} наблюдается сильное отклонение от поведения Кюри–Вейсса, причем тем значительнее, чем ниже частота и температура. В области T_{max} зависимость $\varepsilon'(T)$ превышает расчетную величину $[C/(T - \theta)]$, если $C = 0.61 \cdot 10^5$ К, $\theta = 161$ К, и меньше расчетной величины, если $C = 0.18 \cdot 10^5$ К, $\theta = 188$ К. Как обсуждалось выше, расчетная кривая $\varepsilon'(T)$ проходит ниже экспериментальной, вследствие того что величины параметров C и θ «занижены». Дело в том, что C и θ были определены в интервале температур, где проявляются процессы, связанные не только с сегнетоэлектрическим ФП, но и сегнетоэластическим ФП и неравновесным состоянием системы (а не в интервале температур $T > 250$ К). Подавление диэлектрической проницаемости, сопровождающееся отклонением от поведения согласно соотношению Кюри–Вейсса в области T_{max} (что наблюдается из сравнения экспериментальной кривой с расчетной для $C = 0.18 \cdot 10^5$ К, $\theta = 188$ К), может быть интерпретировано по аналогии со спиновыми стеклами [37] и релаксаторными сегнетоэлектриками типа РМН [26–28]. Предполагается, что в этих системах задолго до температуры перехода появляются локальные полярные микрообласти, развитие сильной корреляции между которыми при понижении температуры может приводить к заметному подавлению диэлектрической проницаемости. Косвенным свидетельством образования таких микрообластей в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ задолго до T_c и T_{max} является поведение диэлектрической проницаемости при изменении условий термического сканирования (см. выше), обнаружение полярных микрокластеров размером 11–15 нм в сегнетоэлектрической фазе [38], а также невозможность установления дальнего порядка в ориентации дипольных цепочек Cd-O-Cd подрешетки $(\text{CdO}_8)^{n-}$ в структуре пироклора [6, 22, 39].

Отклонение поведения диэлектрической проницаемости от закона Кюри–Вейсса, двойственность поведения $\varepsilon'(T)$ в области T_c и T_{max} из-за использо-

вания двух наборов параметров C и θ , неоднозначность в определении C и θ в интервале температур выше T_s (см. выше) фактически подразумевают, что параметры C и θ в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ зависят от температуры, отражая появление локальной поляризации в системе при высоких температурах. В этом случае для моделирования отклонения от поведения согласно закону Кюри–Вейсса можно использовать соотношение Шеррингтона–Киркпатрика [37]:

$$\varepsilon' = C [1 - q(T)] / [T - \theta(1 - q(T))], \quad (1)$$

где $q(T)$ — локальный параметр порядка (спинового либо дипольного стекла). Описание экспериментальных кривых $\varepsilon'(T)$ в диапазоне частот 100 Гц–13 МГц с помощью соотношения (1) для $C = 0.61 \cdot 10^5$ К, $\theta = 161$ К дает хорошее совпадение (рис. 2а, б). Это подразумевает возможность использовать для объяснения диэлектрического поведения $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ модель, рассматривающую развитие корреляции между локальными полярными микрообластями при понижении температуры и уменьшении эффекта термического разупорядочения. В этом случае изменение диэлектрической проницаемости при приближении к T_c и T_{max} определяется как $\Delta\varepsilon' \sim q(T) \sim \langle P_i P_j \rangle^{1/2}$ [33], где P_i и P_j — компоненты вектора поляризации соседних кластеров. На рис. 3 приведены $q(T)$ для нескольких частот, рассчитанные по формуле (1) по отклонению $\varepsilon'(T)$ от поведения согласно закону Кюри–Вейсса (по аналогии со спиновыми и дипольными стеклами [26, 37]). Чем выше частота, тем сильнее отклонение от закона Кюри–Вейсса, что характерно для спиновых и дипольных стекол [37], а также для релаксаторных сегнетоэлектриков со стеклоподобным поведением [26–28]. При повышении температуры от 140 до 190 К параметр q почти линейно уменьшается, не обращаясь в нуль при характеристической температуре $T_f \sim 182$ К (см. также рис. 1б). На всех частотах наблюдается тенденция к затягиванию до более высоких температур дальнейшего уменьшения q . Однако из-за ФП при T_s и T_c анализ изменения q при высоких температурах и определение T_d , при которой исчезает локальная поляризация и $q(T)$ обращается в нуль (T_d всегда выше T_c) [28], затруднены. В отличие от q приведенная поляризация $p_s = P_s(T)/P_s(100 \text{ К})$ изменяется нелинейно в интервале от 140 до 190 К и обращается в нуль при температуре выше T_c , причем это изменение происходит в довольно узком интервале температур (рис. 3). Температура фазового перехода $T_c = 200$ К, определенная по температурной зависимости приведенной поляризации во внешнем поле

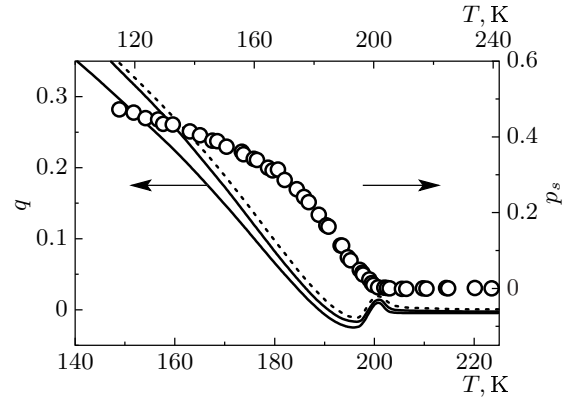


Рис. 3. Температурные зависимости параметра порядка q (сплошные и пунктирные линии) на частоте измерительного поля 1.3000 и 12000 кГц (слева направо) и приведенной спонтанной поляризации p_s (точки), $q(T)$ рассчитана с помощью формулы (1) по отклонению от закона Кюри–Вейсса на соответствующей частоте ($E_{dc} = 0$), $p_s(T)$ определена из измерений пирозлектрического тока во внешнем поле $E_{dc} \sim 0.95$ кВ/см

0.95 кВ/см, выше, чем $T_c = 196$ К, определенная по температурной зависимости диэлектрической проницаемости в данной работе и работах [11–14, 19, 20], изменению доменной структуры [16, 17] и по данным о динамике решетки [22]. Известно, что поле, равное примерно 1 кВ/см, не изменяет диэлектрической проницаемости $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в области T_c , но уменьшает диэлектрическую проницаемость в области T_{max} [11, 12, 17, 30]. С другой стороны, поле E_{dc} вплоть до 15 кВ/см не изменяет T_c в этом соединении [11, 12, 30, 38]. Видимо, смещение $p_s(T)$ в сторону высоких температур в относительно слабом электрическом поле E_{dc} вызвано тем, что в сегнетоэлектрической фазе наряду с обратимой поляризацией нормального сегнетоэлектрика существует локальная поляризация микрокластеров (размер кластеров 11–15 нм [38]), характерная для релаксаторного сегнетоэлектрика. Во внешнем электрическом поле эта поляризация определяет поведение системы при температуре выше T_c .

3.3. Замедление скорости диэлектрической релаксации в области 190 К

На рис. 4 показано изменение обратной температуры максимума диэлектрической проницаемости ($1/T_{max}$) в области 190 К при изменении частоты. Видно, что скорость диэлектрической релаксации, характеризующая процесс в этой области,

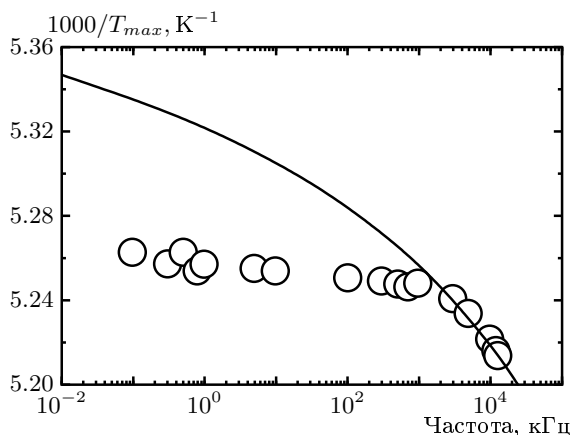


Рис. 4. Зависимость температуры максимума диэлектрической проницаемости в области 180–192 К от частоты. Точки — экспериментальные данные. Сплошная линия — расчет с помощью эмпирического соотношения Фогель–Фулчера (формула (2))

при понижении температуры замедляется нелинейно, что типично для релаксаторных сегнетоэлектриков [26, 27]. Моделирование дисперсии проведено с помощью эмпирического соотношения Фогель–Фулчера [40]:

$$f = f_0 \exp[-E_a/k(T - T_f)], \quad (2)$$

где f_0 — фактор, связанный с природой релаксационного механизма и определяющий скорость релаксации при $T \rightarrow \infty$, E_a — энергия активации механизма релаксации, k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, T_f — характеристическая температура замораживания флуктуаций поляризации. Хорошее совпадение с экспериментальными данными было получено в диапазоне частот 1–13 МГц для $E_a \approx 0.01$ эВ, $T_f = 183$ К, $f_0 = 1.9 \cdot 10^{12}$ Гц. Энергия активации флуктуаций поляризации (E_a) и фактор f_0 в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ имеют такой же порядок величины, что и в релаксаторных сегнетоэлектриках типа PMN [26, 27], и характерны для термически активированного процесса. Величина T_f согласуется с температурой, при которой диэлектрические потери в этом соединении становятся не зависимыми от частоты (рис. 1 в). Это подразумевает, согласно [41], что ниже T_f поведение системы становится неэргодичным.

Отклонение экспериментальных точек от расчетной кривой в диапазоне частот 100 Гц–1 МГц связано, видимо, с суперпозицией процесса, доминирующего при 190 К, и другого процесса, который доминирует при температуре 150 К

(рис. 1 б, в). По этой причине аппроксимация экспериментальных данных с помощью соотношения Фогель–Фулчера во всем исследованном диапазоне частот (100 Гц–13 МГц) дает физически нереальную величину энергии активации процесса E_a в области 190 К и температуры замораживания флуктуаций поляризации T_f ($f_0 \sim 10^{13}$ Гц) соответственно 0.003 эВ и 189 К. При условии, что фактор $f_0 \sim 10^{13}$ Гц, определяющий природу релаксационного механизма, не изменяется, хорошее совпадение экспериментальной и расчетной кривых можно получить только для определенных величин E_a и T_f , что ограничивает возможность варьирования величины этих параметров.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения природы полидисперсионного диэлектрического отклика в интервале температур 180–192 К и влияния релаксационного процесса в этой области на диэлектрическое поведение системы при сегнетоэлектрическом фазовом переходе ($T_c = 196$ К) проведены исследования $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ методом диэлектрической спектроскопии в широком диапазоне частот от 100 Гц до 13 МГц в интервале температур 80–300 К. Анализ температурных и частотных зависимостей комплексной диэлектрической проницаемости системы проведен с учетом современных представлений об особенностях релаксаторного сегнетоэлектричества, основанных на использовании соотношений Кюри–Вейсса, Фогель–Фулчера и Шеррингтона–Киркпатрика [26–28]. Показано, что в $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ в области 180–192 К дисперсия диэлектрического отклика в диапазоне частот от 100 Гц до 13 МГц характерна для релаксаторного сегнетоэлектрика со стеклоподобным поведением. Определены параметры этого состояния: энергия активации флуктуаций поляризации $E_a \approx 0.01$ эВ, скорость релаксации $f_0 = 1.9 \cdot 10^{12}$ Гц при $T \rightarrow \infty$ и температура замораживания флуктуаций поляризации $T_f = 183$ К. В отличие от ранее известных релаксаторных сегнетоэлектриков типа PMN [26, 27], в пирохлоре $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ это состояние существует одновременно с нормальным сегнетоэлектрическим состоянием, появляющимся при T_c .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-02-16900) и J. MIANOWSKI FUND.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, *Prog. Sol. St. Chem.* **15**, 55 (1983).
2. N. N. Kolpakova, I. L. Shul'pina, M. P. Shcheglov et al., *Ferroelectrics* **240**, 265 (2000).
3. A. W. Sleight, J. L. Gillson, J. F. Weiher, and W. Bindloss, *Sol. St. Comm.* **14**, 357 (1974).
4. P. C. Donohue, J. M. Longo, R. D. Rosenstein, and L. Katz, *Inorg. Chem.* **4**, 1152 (1965).
5. F. Brisse, D. J. Stewart, V. Seidl, and O. Knop, *Canad. J. Chem.* **50**, 3648 (1972).
6. K. Lukaszewicz, A. Pietraszko, J. Stepien-Damm, and N. N. Kolpakova, *Mater. Res. Bull.* **29**, 987 (1994).
7. R. A. McCauley, *J. Appl. Phys.* **51**, 290 (1980).
8. N. N. Kolpakova, A. Pietraszko, S. Waplak, and L. Szczepanska, *Sol. St. Comm.* **79**, 707 (1991).
9. A. M. Sleight and J. D. Bierlein, *Sol. St. Comm.* **18**, 163 (1976).
10. N. N. Kolpakova, M. Wiesner, G. Kugel, and P. Bourson, *Ferroelectrics* **190**, 179 (1997); *ibid.* **201**, 107 (1997).
11. Ch. Ang, R. Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **87**, 7452 (2000).
12. В. А. Исупов, Г. И. Тарасова, *ФТТ* **25**, 1018 (1983); **25**, 1013 (1983).
13. Ф. М. Салаев, Л. С. Камзина, Н. Н. Крайник и др., *ФТТ* **25**, 163 (1983).
14. S. L. Swartz, C. A. Randall, and A. S. Bhalla, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 637 (1989).
15. D. Viehland, M. Wuttig, and L. E. Cross, *Ferroelectrics* **120**, 71 (1991).
16. N. N. Kolpakova, I. L. Shul'pina, L. Szczepanska, and P. Piskunowich, *Tech. Phys. Lett.* **23**, 972 (1997).
17. Z. G. Ye, N. N. Kolpakova, J.-P. Rivera, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **124**, 275 (1991).
18. N. N. Kolpakova, M. Wiesner, I. L. Shul'pina et al., *Ferroelectrics* **185**, 131 (1996).
19. N. N. Kolpakova, L. Szczepanska, I. L. Shul'pina et al., *Ferroelectrics* **190**, 173 (1997).
20. Г. А. Смоленский, Н. Н. Колпакова, С. А. Кижжаев и др., *ФТТ* **26**, 989 (1984).
21. П. П. Марковин, Р. В. Писарев, Е. С. Шер, Б. Н. Шерматов, *ФТТ* **25**, 3642 (1983).
22. N. N. Kolpakova, S. Waplak, and W. Bednarski, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 9309 (1998).
23. A. Kuster, Dissertation... Doctor der Naturwissenschaften, Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen, Tübingen, Germany (1992).
24. N. N. Kolpakova, B. Hilczer, and M. Wiesner, *Phase Transitions* **47**, 113 (1994).
25. F. Chu, I. M. Reaney, and N. Setter, *J. Appl. Phys.* **77**, 1671 (1995).
26. D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *Phys. Rev. B* **46**, 8003 (1992); *Philos. Mag. B* **64**, 335 (1991).
27. D. Viehland and J.-F. Li, *J. Appl. Phys.* **75**, 1705 (1994).
28. G. Burns and F. H. Dacol, *Sol. St. Comm.* **48**, 853 (1983); *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
29. E. Aleshin and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.* **45**, 18 (1962).
30. V. A. Isupov, G. I. Golovshchikova, and I. E. Myl'nikova, *Ferroelectrics* **8**, 507 (1974).
31. D. Viehland, J. F. Li, S. J. Jang et al., *Phys. Rev. B* **46**, 8013 (1992).
32. I. L. Shul'pina, N. N. Kolpakova, M. P. Shcheglov, and A. O. Lebedev, *Techn. Phys. Lett.* **25**, 561 (1999).
33. F. Jona and G. Shirane, *Ferroelectric Crystals*, Pergamon Press, New York-Paris (1962), p. 29.
34. E. V. Colla, E. Yu. Koroleva, N. M. Okuneva, and S. B. Vakhrushev, *Ferroelectrics* **184**, 209 (1996).
35. N. N. Kolpakova, R. Margraf, and M. Polomska, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 2787 (1994).
36. N. Yasuda, S. Fujimoto, K. Tanaka, and T. Hachiga, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**, 2069 (1984).
37. D. Sherrington and S. Kirkpatrick, *Phys. Rev. Lett.* **35**, 1972 (1975).
38. Ch. Ang, L. E. Cross, R. Guo, and A. S. Bhalla, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 732 (2000).
39. A. W. Sleight, *Inorg. Chemistry* **7**, 1704 (1968).
40. H. Vogel, *Z. Phys.* **22**, 695 (1921); G. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **8**, 339 (1925).
41. E. Courtens, *Phys. Rev. Lett.* **52**, 69 (1984).