

## ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КРИСТАЛЛЕ $Cd_2Nb_2O_6S$

О.А.САМЕДОВ, Р.М.САРДАРЛЫ, И.Ш.САДЫХОВ, И.И.АСЛАНОВ

Сектор Радиационных исследований АН Азербайджана

370143, Баку, пр. Г.Джавида 31 а

Обнаружен пирозлектрический эффект, спонтанная поляризация, дисперсия диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла потерь  $\tan \delta$  в антисегнетоэлектрической фазе соединения  $Cd_2Nb_2O_6S$ . Полученные данные объясняются образованием в окрестности антисегнетоэлектрической фазы данного соединения диспергированных в антисегнетоэлектрической матрице сегнетоэлектрических кластеров, исчезающих при температуре антисегнетоэлектрических фазовых переходов.

Возникновение пирозлектрического эффекта антисегнетоэлектрических (АСЭ) фазовых переходов впервые было обнаружено в кристаллах  $PbZrO_3$  [1]. Появление этого эффекта объяснялось сосуществованием в интервале температур (до температуры АСЭ фазового перехода) в АСЭ матрице рассеянных в ней сегнетоэлектрических (СЭ) кластеров. Была отмечена возможность возникновения пирозлектрического эффекта и в других спонтанно-поляризованных кристаллах, в которых, в частности, происходят последовательные структурные фазовые переходы (ПСФП), включающие АСЭ фазы. Соединение  $Cd_2Nb_2O_6S$  было впервые синтезировано и изучено в работах [2-6]. Было определено, что оно обладает структурой типа пирохлора и с изменением температуры в нем происходит ряд последовательных структурных фазовых переходов. По результатам исследований влияния электрических полей на температурную зависимость диэлектрической проницаемости  $Cd_2Nb_2O_6S$  фазовый переход при 363К идентифицирован как антисегнетоэлектрический, переходы 432К и 520К – как сегнетоэлектрические. Для получения дополнительной информации о полярности фаз, нами проведены исследования динамического пирозэффекта при фазовых переходах АСЭ<sup>363К</sup> СЭ<sup>432К</sup> СЭ<sup>520К</sup> ПЭ.

Зависимость ПЭО(T) измерялась динамическим методом с помощью двухкоординатного самописца-потенциометра ПДС-21. Мощность падающего на образец излучения равнялась  $1 \cdot 10^{-4}$  Вт, частота модуляции излучения  $\nu=20$  Гц. Величины ПЭО определялись селективным усилителем У2-8. Знак пиросигнала устанавливался преобразователем напряжения В9-2. Температура образца определялась дифференциальным методом с помощью универсального цифрового вольтметра В7-21. Измерения проводились на неполяризованных и поляризованных, механически свободных керамических образцах высокой чистоты.

Измеренная для неполяризованного образца  $Cd_2Nb_2O_6S$  температурная зависимость пирозлектрического отклика ПЭО(T) представлена на рисунке 1. Как видно, при нагревании образца до 318К пирозлектрический отклик не наблюдается, что находится в полном соответствии с установленным АСЭ состоянием этого материала, существующего до температуры 363К. Однако неожиданным экспериментальным фактом является возникновение пирозлектрического сигнала выше этой температуры, который достигает максимального значения (17 мкВ) при температуре 353К и исчезает при температуре 363К, практически совпадающей с температурой перехода АСЭ фазы в СЭ(I). При дальнейшем увели-

чении температуры образца пирозлектрический сигнал снова возникает (переход в СЭ фазу), но с противоположным знаком и с величиной ПЭО 3 мкВ до температуры 398К, а затем резко возрастает до значения 25 мкВ при  $T=433К$ , после чего растет слабо, достигает максимального значения 33 мкВ и, резко уменьшаясь, исчезает при температуре 520К, соответствующей температуре перехода СЭ(II) фазы в параэлектрическую (ПЭ). Таким образом, полученные данные показывают, что вопреки общепринятому до настоящего времени представлению, в установленном структурными и диэлектрическими измерениями антисегнетоэлектрическом состоянии  $Cd_2Nb_2O_6S$  в интервале температур  $318К < T < 363К$  возникает пирозлектрический эффект, указывающий на существование в АСЭ фазе нецентросимметричной второй фазы. Это новое явление впервые было обнаружено нами в АСЭ кристалле  $PbZrO_3$  в интервале  $495 \div T_{АСЭ-СЭ} (500К)$  [1].

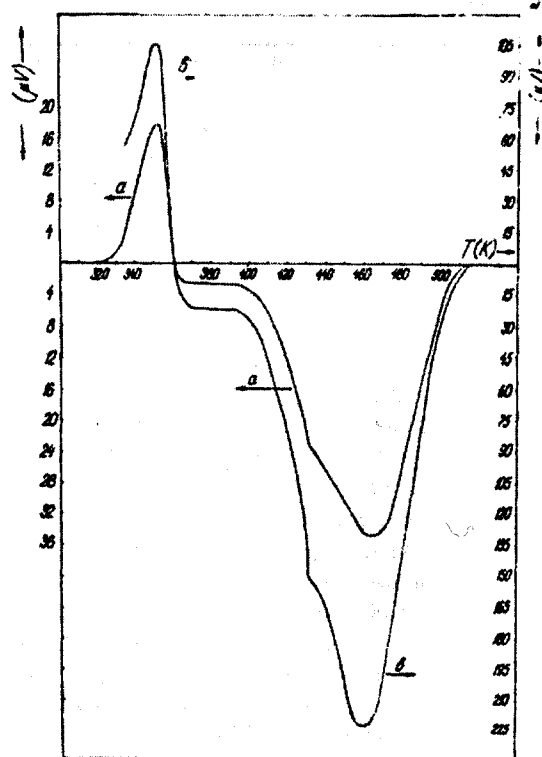


Рис. 1. Температурная зависимость пирозлектрического отклика, ПЭО(T) кристалла  $Cd_2Nb_2O_6S$ : а) обычный (неполяризованный) образец; в) поляризованный ( $E=2 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$ ,  $I_{ч}$ ) при  $T=340К$  (АСЭ фаза), в СЭ(I) и СЭ(II) областях.

Зависимости ПЭО от температуры поляризованной при температуре 325К ( $E=2$  кВ.см<sup>-1</sup>, 1ч) керамики Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S показали значительное увеличение величины пирозлектрического сигнала вблизи температуры АСЭ фазового перехода. Максимальное значение пирозлектрического сигнала при 353К достигает 105 мкВ (для неполяризованного образца 17 мкВ) (рис.1). Аналогичное увеличение пиросигнала, естественно, имеет место и в сегнетоэлектрических областях (максимум 145 мкВ и 214 мкВ).

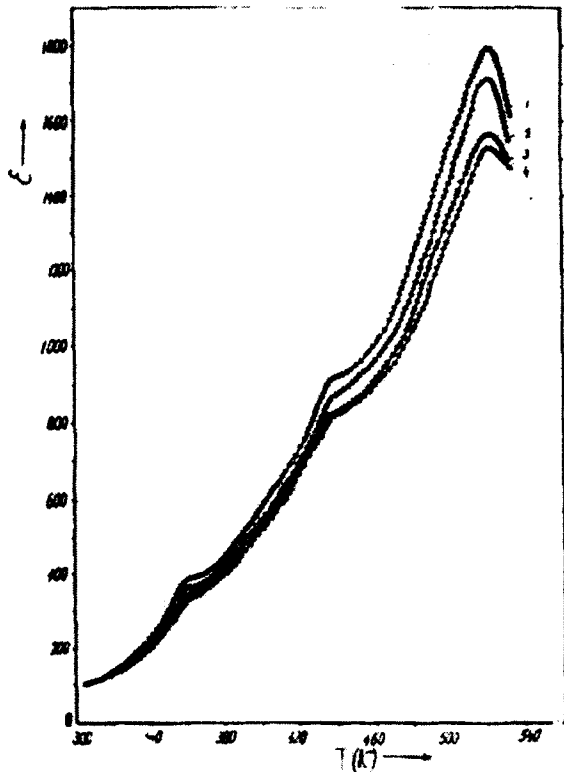


Рис. 2. Частотная зависимость  $\epsilon(T)$  кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S: 1-1 кГц; 2 -72 кГц; 3 -660 кГц; 4 -1,22 мГц.

Как известно, в нелинейных пирозлектриках (СЭ) направление спонтанной поляризации может быть изменено электрическим полем. Нами также были проведены измерения зависимости пирозлектрического отклика от температуры при переполаризации кристаллов. При изменении знака поляризующего электрического поля в АСЭ фазе знак пиротока изменялся на обратный.

Исходя из вышеизложенного, можно предположить, что в интервале температур 318К < T < 363К в АСЭ матрице Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S образуются сегнетоэлектрические кластеры, обуславливающие возникновение пирозлектрического эффекта в АСЭ области. Этот вывод находится в согласии с гипотезой о существовании в АСЭ матрице PbZrO<sub>3</sub> сегнетоэлектрических кластеров [1] и подтверждается наблюдаемой дисперсией  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  в антисегнетоэлектрической фазе кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S.

Измерения диэлектрической постоянной и тангенса угла диэлектрических потерь в зависимости от температуры в Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S проводились при частотах: 1 кГц, 10 кГц, 72 кГц, 660 кГц в слабых переменных полях. На рисунке 2 показана зависимость  $\epsilon(T)$  при этих частотах. Как видно из рисунка в АСЭ фазе наблюдается диспер-

сия  $\epsilon$  и небольшой релаксационный сдвиг аномалий  $\epsilon$  в сторону высоких температур. Аналогичные результаты имеют место и для зависимости  $\text{tg}\delta(T)$ . Как известно дисперсия  $\epsilon$  практически отсутствует в пара- и антисегнетоэлектрической фазах, в то время как в СЭ фазе наблюдается уменьшение  $\epsilon$  при увеличении частоты. Дисперсия  $\epsilon$  и  $\text{tg}\delta$  в АСЭ фазе в Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S свидетельствует о наличии кластеров в антисегнетоэлектрической матрице.

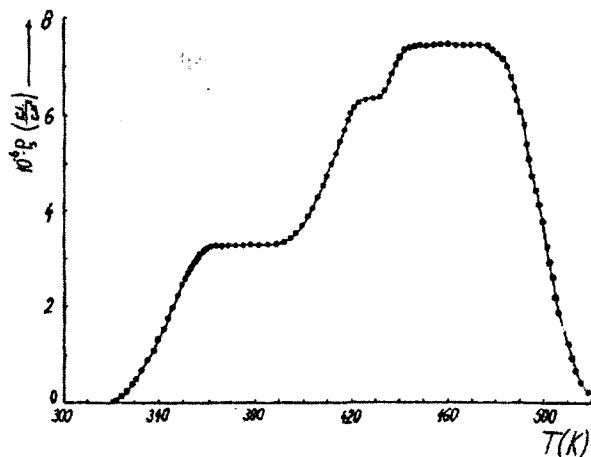


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации  $P_s(T)$  для кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S.

С целью подтверждения существования сегнетоэлектрических кластеров в антисегнетоэлектрической матрице кристалла Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S нами были изучены петли диэлектрического гистерезиса в широком температурном интервале, охватывающем все последовательные фазовые переходы. По показаниям осциллографа были определены зависимости спонтанной поляризации от температур для этого кристалла. Напряженности переменного электрического поля составляли 10 кВ.см<sup>-1</sup> при частоте 50 Гц.

Зависимость  $P_s(T)$  для Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S показана на рисунке 3. Как видно из рисунка, спонтанная поляризация появляется при температуре 320К, которая соответствует температуре возникновения пироотклика. При фазовых переходах АСЭ-СЭ  $P_s$  достигает максимального значения, а пироотклик обращается в нуль. После перехода АСЭ фазы в СЭ до некоторой температуры спонтанная поляризация остается неизменной. Полученные по петлям гистерезиса данные показывают, что спонтанная поляризация появляется в антисегнетоэлектрической фазе, т.е. полярные области СЭ фазы затягиваются в АСЭ фазу. В свою очередь, эти полярные области дают вклад в пироотклик.

Напомним, что возможность существования в кристаллах областей перекрытия равновесных состояний, в которых несколько фаз (СЭ, АСЭ, ПЭ) одновременно термодинамически устойчивы, теоретически была предсказана Юркевичем, Роловым и другими [7-8].

Согласно полученным результатам в действительности в кристаллах Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>S происходят соответствующие ПСФП:

АСЭ  $\approx 320\text{K}$  {СЭ кластеры в АСЭ матрице}  $\approx 363\text{K}$  СЭ(I)  
 $\approx 432\text{K}$  СЭ(II)  $\approx 517\text{K}$  ПЭ.

- [1] И.Г. Исмаилзаде, О.А. Самедов, А.И. Алекперов, В.С. Мамедов. Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики. Сборник научных трудов, Калинин 1987, с.60.
- [2] D. Bernard, S. Montagner, J. Pannetier, J. Lucas. Mat.Res.Bull., 1971, 6, p.75.
- [3] D. Bernard, J. Pannetier, J. Moisan, J. Lucas. J.Solid State Chem., 1973, 8, p.31.
- [4] D. Bernard, J. Lucas, L. Rivollan. Solid State Commun., 1976, 18, p.927.
- [5] D. Bernard, D. Bernard, L. Rivollan. Ferroelectrics, 1978, 21, p.429.
- [6] I.H. Ismailzade, O.A. Samedov, D. Bernard, J. Lucas. Fiz.Tverd.Tela., 1985, 27, p.2822.
- [7] В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов, А.И. Медовой. Изв. АН Латв. ССР, 1980, Сер. физ. техн. наук, №2, с.48.
- [8] Б.И. Манютин, Н.Н. Поланов, В.Э. Юркевич, Б.Н. Ролов. Вести Моск. Университета, 1980, Серия 2, Химия, 21, №6, с.598.

O.A. Səmədov, R.M. Sərdarlı, İ.Ş. Sadıxov, İ.İ. Aslanov

### $Cd_2Nb_2O_6S$ KRİSTALINDA PİROELEKTRİK EFFEKT

$Cd_2Nb_2O_6S$  birləşməsinin antiseqnetoelektrik fazada piroelektrik effekti, spontan polarizasiyası, dielektrik nüfuzluğunun  $\epsilon$  və  $\tan \delta$  dispersiyaları aşkar olunub. Alınmış nəticələr bu birləşmənin antiseqnetoelektrik fazanın ətrafında yaranan antiseqnetoelektrik matrisanın daxilində dispersiyalaşmış seqnetoelektrik klasterlərin yaranması ilə izah olunur. Seqnetoelektrik klasterlər antiseqnetoelektrik faza keçidlərin temperaturlarında yox olurlar.

O.A. Samedov, R.M. Sardarli, I.Sh. Sadikhov, I.I. Aslanov

### PIRROELECTRIC EFFECT IN THE $Cd_2Nb_2O_6S$ CRYSTAL

Pirroelectric effect, spontaneous polarization, dispersion of dielectric constant  $\epsilon$  and tangent losses  $\tan \delta$  in antiferroelectric phase of  $Cd_2Nb_2O_6S$  crystal are observed. The obtained data are explained by formation of ferroelectrics clusters distributed in antiferroelectric matrix in a vicinity of antiferroelectric phase of the  $Cd_2Nb_2O_6S$  crystals. These clusters are disappearing at temperature of antiferroelectric phase transitions.