

УДК 537.226.3

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ МАГНИОНИОБАТА СВИНЦА СО СТРУКТУРАМИ ПЕРОВСКИТА И ПИРОХЛОРА

Б. А. Струков, Е. Л. Соркин, В. М. Ризак,  
Н. К. Юшин, Л. М. Сапожникова

Проведены измерения теплоемкости  $C_p$  монокристаллов магнониобата свинца, синтезированных в фазах перовскита и пироклора. Анализ температурных зависимостей теплоемкости  $C_p(T)$  и  $C_p/T^3$  позволил определить частоты осцилляторов эйнштейновского типа.

В последние годы проявляется определенный интерес к исследованию теплоемкости диэлектрических кристаллов в области низких температур и в широком интервале температур, включающем низкотемпературную область, в связи с поисками путей улучшения согласования экспериментальных данных по тепловым свойствам кристаллов с имеющимися результатами по колебательным спектрам кристаллической решетки [1-7]. Функция плотности состояний для кристаллов достаточно сложного состава, как правило, неизвестна, а данные оптической спектроскопии дают возможность определить характерные частоты только при значениях волнового вектора, близких к нулю. Поэтому возникает вопрос о возможности количественного описания температурной зависимости теплоемкости при низких температурах с помощью упрощенного подхода, учитывающего вклады в теплоемкость акустических и оптических фононов в предположении об отсутствии дисперсии, т. е. при использовании приближений Дебая и Эйнштейна соответственно.

В ряде работ такой подход позволил выявить существенные отклонения в температурном ходе теплоемкости сегнетоэлектриков от дебаевского закона  $T^3$  уже в области гелиевых температур [2, 4-6]. Такого рода отклонения были интерпретированы как связанные с возбуждением эйнштейновских осцилляторов, соответствующих «мягкой» моде и имеющих частоты в интервале 20-100 см<sup>-1</sup>. В то же время сходные аномалии были обнаружены и в кристаллах без структурных фазовых переходов. Имеется точка зрения, согласно которой существование максимума на температурной зависимости  $C/T^3$  в области 10 К является характерной особенностью большого числа кристаллов независимо от наличия в них фазовых переходов и обусловлено особенностями реальных функций распределения частот в низкочастотной ( $\nu < 100$  см<sup>-1</sup>) области спектра [7].

В данной работе мы провели сравнительное исследование температурной зависимости теплоемкости монокристаллов магнониобата свинца  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN), выращенных в фазах перовскита и пироклора. Монокристаллы PMN выращивались методом спонтанной кристаллизации из предварительно синтезированного порошка перовскита. Предварительный синтез путем реакции в твердой фазе осуществлялся в два этапа: 1) синтез колумбита  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  при  $T=1000$  °С в течение 4 ч, 2) синтез перовскита  $1/3 (\text{PbO} + \text{MgNb}_2\text{O}_6)$  при  $T=800$  °С в течение 4 ч [8]. В ка-

честве растворителя использовали  $PbO + B_2O_3$  в следующем соотношении: 38.6 вес. %  $PMN + 57.0$  вес. %  $PbO + 4.4$  вес. %  $B_2O_3$ . Температурная область кристаллизации 1200—900 °С, выдержка при максимальной температуре 10 ч, скорость охлаждения 3 °/ч. Получены прозрачные монокристаллы перовскита  $PMN$  кубической формы с размерами до  $5 \times 5 \times 3$  мм и оранжевые октаэдры пироклора. Структура образовавшихся монокристаллов контролировалась на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

Отметим, что химическая формула соединения в фазе пироклора точно неизвестна: называются  $Pb_2Nb_2O_7$  [2] или  $Pb_{2.25}Mg_{0.27}Nb_{1.78}O_8$ , в которой имеется небольшой избыток  $PbO$  и  $MgO$  над идеальным  $Pb_2Nb_2O_7$  [9].

Кристалл  $PMN$  в фазе перовскита — сегнетоэлектрик с размытым фазовым переходом, а кристалл со структурой пироклора не имеет фазовых

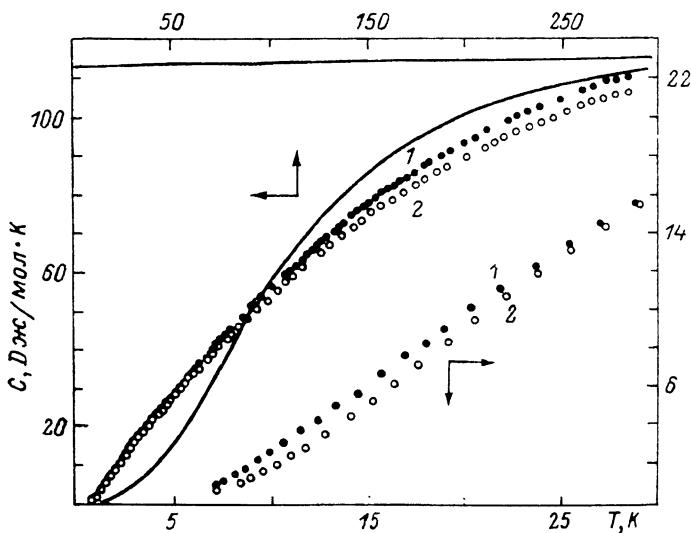


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости кристаллов магнийниобата свинца со структурой пироклора (1) и перовскита (2) в интервале температур  $7 < T < 280$  К (вверху) и при  $T < 30$  К (внизу).

переходов. Тепловые свойства перовскита  $PMN$  в области температур 150—790 К исследовались в [10] динамическим методом дифференциальной сканирующей калометрии; низкотемпературная часть зависимости  $C_p(T)$  керамического образца пироклора  $Pb_2Nb_2O_7$  была исследована в [2] в калориметре непрерывного нагрева. Нашей целью было на основе прецизионного определения абсолютной величины  $C_p$  для обоих материалов провести количественное описание низкотемпературной части теплоемкости, для выявления возможных различий, связанных с принадлежностью близких по составу кристаллов к различным структурным типам.

Измерения проводились на монокристаллах на автоматизированной калориметрической установке в режиме ступенчатого нагрева. Точность измерений составляла 0.1 % в области  $7 < T < 40$  К и 0.5 % при  $T > 40$  К. Массы использованных образцов 2.628 г для  $PMN$  в форме перовскита и 2.594 г для пироклора.

На рис. 1 приведены температурные зависимости теплоемкости обоих кристаллов как во всем исследованном интервале температур (7—780 К), так и отдельно в области температур  $T \leq 30$  К. Видно, что зависимости практически одинаковы для обоих веществ: теплоемкость кристаллов со структурой пироклора систематически несколько превышает теплоемкость кристалла в фазе перовскита везде, кроме области 35—40 К. Увеличения теплоемкости перовскита вблизи средней температуры Кюри размытого фазового перехода (270—280 К) мы не обнаружили. Бросается в глаза «недебаевский» вид зависимостей  $C_p(T)$  для обоих кристаллов в области низких температур: теплоемкость уменьшается с понижением

температуры почти линейно вплоть до минимальных достигнутых нами температур. Поэтому мы не можем определить температуры Дебая непосредственно из тепловых измерений. Выполненная в [10] попытка обработать температурную зависимость перовскита в широком температурном интервале с  $\Theta_D = 422.1$  К для выделения аномальной части, связанной с фазовыми переходами, очевидным образом не отвечает реальной ситуации. На рис. 1 приведена сплошная кривая  $C = 15$  RD ( $422.1/T$ ), которая, как видно, не совпадает с экспериментальной кривой.

На рис. 2 представлена температурная зависимость величины  $C/T^3$  для PMN обоих типов структуры. Примечательно, что отклонения от закона  $C \propto T^3$  сильнее выражены для более «жесткого» (без фазового перехода) кристалла со структурой пироклора. Максимум функции  $C_p(T)/T^3$  приходится на 10 К для фазы перовскита и 8.5 К для структуры пироклора. Эти результаты показывают существенную роль, которую играют те колебания решетки, закон дисперсии для которых отличен от дебаевского.

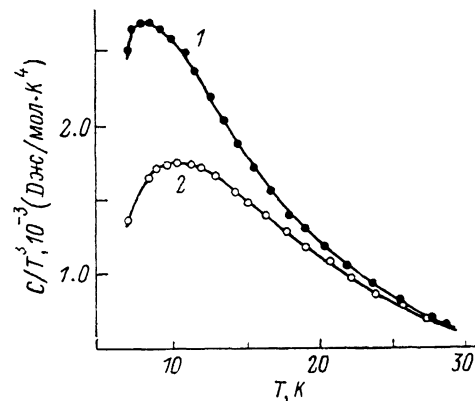


Рис. 2. Температурная зависимость  $C/T^3$  кристаллов со структурой пироклора (1) и перовскита (2).

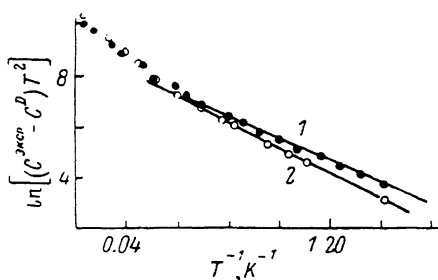


Рис. 3. Зависимость величины  $\ln[(C^{\text{эксп}} - C^D)T^2]$  от  $T^{-1}$  для кристаллов со структурой пироклора (1) и перовскита (2).

Второй примечательный факт следует из обработки полученных данных в соответствии с предположением о том, что избыточная теплоемкость при низких температурах связана с тепловым возбуждением осцилляторов эйнштейновского типа с фиксированной характерной частотой  $\nu_E$

$$C_p^{\text{эксп}} = C^D + 3Rr\alpha^2 e^x (e^x - 1)^{-2},$$

где  $C^D$  — дебаевская часть теплоемкости,  $R$  — газовая постоянная,  $r$  — подгоночный параметр,  $x = h\nu_E/k_B T$ . Значение  $\nu_E$  может быть определено обработкой экспериментальных данных в области температур, где  $x \gg 1$ . Тогда имеем [2]

$$\ln[(C^{\text{эксп}} - C^D)T^2] = A + BT^{-1},$$

здесь

$$A = 3Rr(h\nu_E)^2/k_B^2, \quad B = h\nu_E/k_B.$$

На рис. 3 величина логарифма отложена в функции обратной температуры для  $T < 40$  К. Значение  $C^D$  для обоих кристаллов определялось с использованием стандартных таблиц функции Дебая и следующих значений для температур Дебая: PMN со структурой перовскита,  $\Theta_D = 376$  К (по данным акустических измерений [11]); для пироклора  $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ,  $\Theta_D = 222.7$  К (по данным тепловых низкотемпературных измерений [12]). Отметим, что в доступной нам области температур ( $40 > T > 7$  К) вклад дебаевского слагаемого для обоих кристаллов оказался пренебрежимо малым.

Были получены следующие частоты  $\nu_E$ , определенные из низкотемпературных ( $T^{-1} > 0.1 \text{ K}^{-1}$ ) частей зависимостей рис. 3:  $\nu_E = 34.8 \text{ см}^{-1}$  для PMN со структурой перовскита и  $\nu_E = 30.3 \text{ см}^{-1}$  для PMN в фазе пирохлора. Последнее значение находится в очень близком соответствии с величиной, определенной в [2].

Заметим, что для исследованного нами ранее кристалла  $\text{KTaO}_3$ , который является «виртуальным» сегнетоэлектриком, обработка по этой же методике дала  $\nu_E = 35.4 \text{ см}^{-1}$  [13]. Таким образом, оказывается, что отклонение от дебаевского закона в зависимости  $C_p(T)$  при  $T \leq 40 \text{ K}$  может быть описано формальным введением в рассмотрение низколежащей эйнштейновской моды с частотой вблизи  $30 \text{ см}^{-1}$  для всех трех монокристаллов, имеющих существенно различные физические свойства. Если для кристаллов  $\text{KTaO}_3$  и PMN со структурой перовскита наличие такого осциллятора может быть ассоциировано с существованием «мягкой» моды, связанной с реальным или виртуальным фазовым переходом, то для кристалла со структурой пирохлора такая интерпретация затруднительна. Решение проблемы может быть найдено в детальном исследовании колебательного спектра этого кристалла.

#### Список литературы

- [1] Belova A. J., Shanks H. R., Sidles P. H., Danielson C. C. // Phys. Rev. 1974. V. B9. N 7. P. 3220—3228.
- [2] Lawless W. N. // Phys. Rev. V. B14. N 1. P. 134—143.
- [3] Burriel R., Bartolone J., Gonzalez D., Navarro R., Ridon C., Rousseau M., Boulou A. // J. Phys. 1987. V. C20. N 12. P. 2817—2827.
- [4] Lawless W. N. // Phys. Rev. 1979. V. B19. N 8. P. 3755—3760.
- [5] Струков Б. А., Соркин Е. Л., Юшин Н. К., Тараскин С. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 10. С. 1785—1786.
- [6] Gerth B., Sanling A., Pompe G., Hegenbarth E., Brezina B. // Phys. St. Sol. 1980. V. a57. N 2. P. K153—K156.
- [7] Burns G. // Sol. St. Comm. 1980. V. 35. N 4. P. 811—814.
- [8] Swartz S. L., Shrout T. R. // Mat. Res. Bull. 1982. V. 17. N 10. P. 1245—1250.
- [9] Goo E., Yamamoto T., Okazaki K. // J. Am. Ceram. Soc. 1986. V. 69. N 8. P. C188—190.
- [10] Fouskova A., Kohl V., Krainik N. N., Mylnikova I. E. // Ferroelectrics. 1981. V. 34. N 1. P. 119—121.
- [11] Смоленский Г. А., Юшин Н. К., Смирнов С. И., Гулямов Г. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 932—934.
- [12] Lawless W. N. // Phys. Rev. 1978. V. B17. N 3. P. 1458—1459.
- [13] Струков Б. А., Юшин Н. К., Соркин Е. Л. // Межвуз. темат. сб. «Сегнетоэлектрики и пьезоэлектрики», Калинин: Изд-во КГУ, 1988. С. 29—33.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР  
Ленинград  
Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова  
Москва

Поступило в Редакцию  
24 апреля 1989 г.