

04,06,13

## Исследование температурного поведения теплоемкости релаксорного сегнетоэлектрика $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

© Н.К. Деретц, Н.Ю. Михайлин, Т.А. Смирнова, А.И. Федосеев, С.Г. Лушников

ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: nikita.derets@gmail.com

Поступила в Редакцию 21 августа 2024 г.

В окончательной редакции 21 августа 2024 г.

Принята к публикации 22 августа 2024 г.

Рассматривается поведение теплоемкости монокристаллов релаксорного сегнетоэлектрика  $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PNN) в диапазоне температур от 2 до 400 К. Анализ результатов измерения удельной теплоемкости  $C_p$  не выявил структурных фазовых переходов в исследуемом диапазоне температур. Кроме того, температурная зависимость  $C_p/T^3$  демонстрирует в области низких температур недебаяевское поведение и отсутствие характерного для многих родственных материалов низкотемпературного максимума  $C_p/T^3(T)$ . Полученные результаты обсуждались в рамках современных представлений о физике релаксорных сегнетоэлектриков с магнитными ионами в одной из подрешеток перовскита.

**Ключевые слова:** никелат-ниобат свинца, динамика решетки, удельная теплоемкость, фазовый переход.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59078.222

### 1. Введение

Монокристаллы  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) принадлежат к классу сложнокомпонентных перовскитов. PNN кристаллизуется в структуре перовскита, которая характеризуется общей формулой  $\text{ABO}_3$ , где позиции *A* занимают атомы свинца (Pb), а позиции *B* заняты атомами Ni и Nb в отношении 1 : 2. Вопрос структурных фазовых переходов, а также свойств мультиферроиков в данном соединении является предметом особого интереса в связи с принадлежностью PNN к релаксорным сегнетоэлектрикам (релаксорам) с магнитным ионом в *B*-подрешетке. Соединения PNN были впервые синтезированы в конце 1950-х гг. Г.А. Смоленским и его коллегами [1,2]. Первые исследования диэлектрического отклика PNN показали существование размытой аномалии диэлектрической проницаемости с максимумом в окрестности  $T_m \approx 150$  К, что позволило Г.А. Смоленскому и его соавторам отнести это соединение к числу сегнетоэлектриков с „размытым фазовым переходом“ [3,4]. Дальнейшие исследования PNN с помощью диэлектрической спектроскопии показали частотную зависимость аномалии диэлектрического отклика с характерным смещением максимума диэлектрической проницаемости в область высоких температур при увеличении частоты, на которой проводятся измерения [5], что характерно для релаксорных сегнетоэлектриков [6]. В работе [5] было показано, что выше 400 К наблюдается существенная дисперсия в диэлектрических потерях, обусловленная, по-видимому, релаксацией Максвелла–Вагнера. Петли диэлектрического гистерезиса, наблюдавшиеся ниже  $T_m$ , оставались не насыщенными даже при 200 kV/cm, что не позволило корректно оценить поведение поляризации

в PNN при изменении температуры [3,4]. Исследования температурного поведения объемного коэффициента теплового расширения в PNN позволили определить температуру Бернса ( $T_d = 390 \pm 40$  К), ниже которой возникает среднеквадратичная поляризация, определяемая полярными нанообластями [7].

Изучение магнитных свойств PNN продемонстрировало парамагнитный характер поведения магнитной восприимчивости вплоть до 5 К, ниже которой возможно существование вклада антиферромагнитного упорядочения [8].

Симметрия кристаллов PNN при комнатной температуре — кубическая  $Pm\bar{3}m$  с  $a = 4.03$  Å [5]. Высказывались предположения о ромбоэдрической симметрии кристаллической фазы ниже  $T_m$  [9], но достоверных данных в литературе о структурных исследованиях PNN при изменении температуры нам найти не удалось. Колебательный спектр PNN исследовался с помощью бриллюэновского и рамановского рассеяния света, а также калориметрии [10–13]. Поведение продольного акустического фонона в окрестности размытого фазового перехода имела характерный для релаксорных сегнетоэлектриков минимум в окрестности  $T_m$  [6,10], ниже которого в спектрах рассеяния наблюдались поперечные акустические фононы [10]. Это свидетельствует о возникновении ромбоэдрической фазы в PNN ниже  $T_m$  [10]. Нужно отметить, что, хотя PNN был синтезирован одновременно с модельным релаксорным сегнетоэлектриком  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  (PMN), динамика кристаллической решетки этого соединения исследована гораздо хуже. Отмеченные выше работы фактически исчерпывают то, что нам удалось найти в литературе. Это стимулировало нас провести исследования пове-

дения теплоемкости PNN, рассчитывая на появление свидетельств о существовании структурного фазового перехода в ромбоэдрическую фазу.

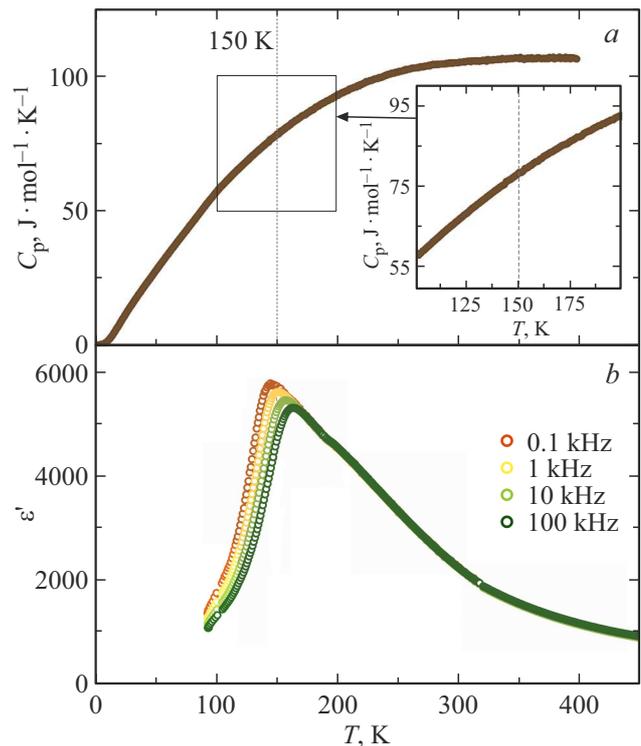
## 2. Материалы и методы

Монокристаллы  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) были выращены методом спонтанной кристаллизации. Полученные кристаллы были прозрачными и имели желто-зеленый цвет. Состав и структура кристаллов PNN был подтвержден рентгенофлуоресцентным (XRF) и рентгеноструктурным анализом.

Образец весом 54 мг был отобран из выращенных монокристаллов PNN, его величина обеспечивала наибольшую точность при настоящих калориметрических измерениях. Удельная теплоемкость образца PNN была измерена методом релаксационной калориметрии с помощью системы измерения физических свойств (PPMS, Quantum Design Inc.). Для охвата температурного диапазона от 2 до 280 К были проведены два отдельных эксперимента. В первом эксперименте теплоемкость измерялась в диапазоне температур от 280 до 2 К, а затем от 2 до 180 К. Во втором эксперименте образец сначала охлаждался до 10 К и выдерживался при этой температуре в течение 5–10 мин для обеспечения теплового равновесия. Затем образец нагревался до 125 К с контролируемой скоростью 5–10 К/мин. После достижения целевой температуры начинались измерения теплоемкости, которые проводились в диапазоне от 125 до 280 К. Измерения в температурном диапазоне от 200 до 400 К проводились непрерывно, обеспечивая плавной изменение температуры.

## 3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены температурные зависимости удельной теплоемкости и диэлектрической проницаемости монокристаллов PNN. На рис. 1, *a* хорошо видно, что температурная зависимость  $C_p(T)$  не демонстрирует никаких аномалий в исследуемом температурном интервале, которые могли быть связаны со структурным фазовым переходом. Для более детального рассмотрения возможных аномалий на рис. 1, *a* приведена вставка, которая представляет собой увеличенное изображение удельной теплоемкости в интервале 100 до 250 К. Именно в этом диапазоне температур предполагалось существование (дополнительного) к фазовому превращению в релаксорное состояние структурного фазового перехода из кубической в ромбоэдрическую фазу [9,10]. Температурная зависимость  $C_p(T)$  на вставке к рис. 1, *a* также не имеет никаких особенностей (скачков, „изломов“ и т.д.). Таким образом, мы можем предположить, что в пределах рассматриваемого температурного диапазона PNN остается структурно стабильным. Такое поведение  $C_p(T)$  хорошо согласуется с поведением действительной части



**Рис. 1.** Температурная зависимость *a*) теплоемкости  $C_p$  и *b*) диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  [5] монокристаллов PNN (на вставке представлена в увеличенном масштабе зависимость  $C_p(T)$  в области „размытого фазового перехода“).

диэлектрического отклика PNN (рис. 1, *b*), показанной на четырех различных частотах: 0.1, 1, 10 и 100 kHz.

Диэлектрический отклик демонстрирует широкую частотно-зависимую аномалию с максимумом  $T_m$  на 10 kHz в окрестности 150 К, которая характерна для релаксорного сегнетоэлектрика [5,6]. Как уже обсуждалось ранее [5], максимум диэлектрического отклика PNN смещается в сторону более высоких температур с увеличением пробной (измерительной) частоты. Этот частотно-зависимый сдвиг является отличительной чертой релаксорных сегнетоэлектриков и свидетельствует о сложной релаксации локальной поляризации в кристаллической структуре PNN. Дополнительных аномалий в диэлектрическом отклике в диапазоне температур от 100 до 500 К мы не наблюдаем.

Интересно, что в то время, как диэлектрический отклик указывает на возникновение релаксорного сегнетоэлектрического состояния в PNN при  $T < T_m$ , в поведении теплоемкости в окрестности „размытого фазового перехода“ какие-либо аномалии не наблюдаются. Такое отсутствие аномалий в температурных зависимостях теплоемкости в окрестности „размытого фазового перехода“ наблюдалось ранее и для других релаксоров PMN,  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$  (PMT) и др. [14–19].

Более детально низкотемпературное поведение теплоемкости можно рассмотреть при анализе температу-

ной зависимости  $C_p/T^3$ . На рис. 2 показано поведение  $C_p/T^3(T)$  для кристаллов PNN и в качестве сравнения представлены температурные зависимости  $C_p/T^3(T)$  для кристаллов PMN. Из рис. 2 и вставки на этом рисунке хорошо видно, что в низкотемпературной области (при  $T < 15$  К) зависимости  $C_p/T^3(T)$  для PNN и PMN различаются принципиально: при понижении температуры  $C_p/T^3$  в кристалле PNN растет вплоть до 2 К, в то время как зависимость  $C_p/T^3$  образует максимум в окрестности 7 К, с дальнейшим уменьшением величины  $C_p/T^3$ . Надо отметить, что низкотемпературный максимум наблюдают во многих перовскитах, как классических (например, в  $BaTiO_3$  [17]), так и в комплексных, типа PMN, PMT и  $BaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_3$  (BMT) [14–19]. Во многих случаях, в диэлектрических соединениях этот максимум можно описать с помощью формализма Эйнштейна:

$$C = 3R \left( \frac{\hbar\omega_E}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right)}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_B T}\right) - 1\right)^2}, \quad (1)$$

где  $\omega_E = 2\pi\nu_E$  ( $\nu_E$  – частота моды Эйнштейна), а собственно поведение теплоемкости в низкотемпературной области — комбинацией вкладов Эйнштейна и Дебая:

$$C_D = 9R \left( \frac{T}{\Theta_D} \right)^3 \int_0^{E_D/k_B T} \frac{\exp(x)x^4}{(\exp(x) - 1)^2} dx, \quad (2)$$

где  $R = 8.314$  J/mol/K — универсальная газовая постоянная,  $\Theta_D$  — температура Дебая,  $E_D = k_B \Theta_D$  — энергия Дебая.

Для разупорядоченных систем, общепринятым способом описания низкотемпературного поведения теплоемкости является формализм двухуровневых систем (ДУС) [20,21]. В этом случае, при низких температурах (чаще всего при  $T < 1.5$  К) ожидается линейная зависимость теплоемкости от температуры, т.е.  $C = C_D + \alpha T$ . В случае кристалла PMN избыточная (относительно дебаевского вклада) теплоемкость наилучшим образом описывалась при комбинации различных механизмов с учетом дополнительного, нефононного вклада [19].

Вернемся к рассмотрению низкотемпературного поведения  $C_p/T^3$  в кристалле PNN. К сожалению, у нас отсутствуют экспериментальные данные о функции плотности фоновых состояний или дисперсии фононов по зоне Бриллюэна. Нет также результатов низкотемпературных акустических измерений. Это не позволяет корректно анализировать поведение низкотемпературной теплоемкости в PNN в рамках указанных выше моделей.

Как показано на рис. 2, зависимость  $C_p/T^3$  для PNN показывает выраженное не-дебаевское поведение в области низких температур. Отсутствует также максимум, определяемый эйнштейновским вкладом в поведение теплоемкости. Возможно, этот максимум „замаскирован“ резким ростом зависимости  $C_p/T^3$ , который начинается в окрестности 10 К (см. вставку к рис. 2, а). Учет

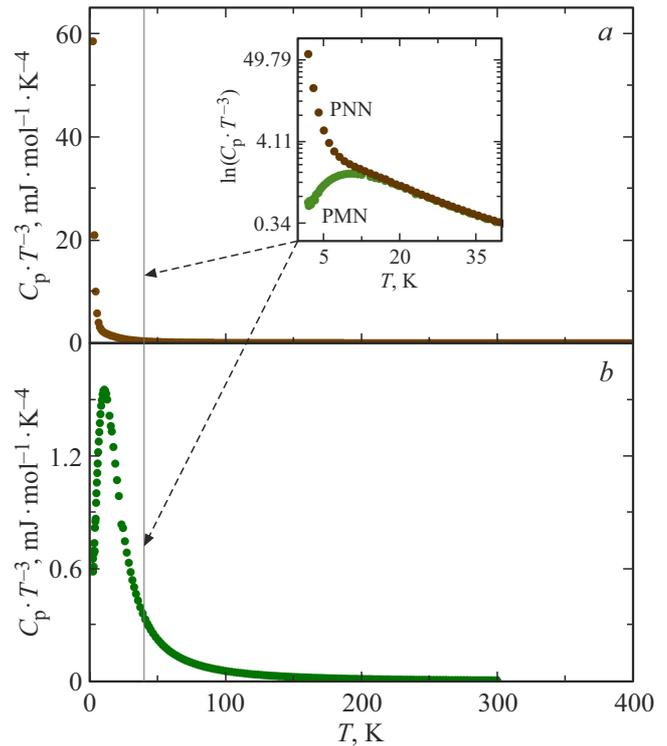


Рис. 2. Температурная зависимость  $C_p/T^3$  монокристаллов а) PNN и б) PMN (на вставке представлена зависимости  $C_p/T^3(T)$  PNN и PMN в низкотемпературной области в полулогарифмическом масштабе).

возможного максимума в температурной зависимости  $C_p/T^3$  все равно не позволяет получить зависимость, характерную для модели Дебая, ниже 10 К. Таким образом, низкотемпературное поведение теплоемкости в PNN не определяется акустическими фононами и предполагает существование дополнительного вклада в динамику кристаллической решетки. Сопоставляя кристаллы PMN и PNN, родственные соединения, можно видеть подобное поведение диэлектрического отклика [5,6], рамановских спектров [6,11,12] и сходный структурный мотив [6,9]. Эти два соединения различаются только заменой ионов Mg на Ni в структуре кристалла. Различие масс не может привести к столь драматичным различиям в температурных зависимостях  $C_p/T^3$ . Возможно, наблюдаемые на рис. 2 различия связаны с существованием в структуре PNN двух типов Ni: с валентностью 2+ и 3+, которые появляются при росте никель-содержащих кристаллов. Такая ситуация наблюдалась в релаксорном сегнетоэлектрике  $PbCo_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PCN), где  $Co^{2+}$  и  $Co^{3+}$  существуют в объеме кристалла [22]. В низкотемпературной области кристалла PCN возникает фазовое зарядовое расслоение, связанное с образованием областей с преимущественным содержанием  $Co^{2+}$  или  $Co^{3+}$  [23]. Анализ диэлектрического отклика и проводимости в PNN, проведенный в [5], позволяет предположить существование таких же особенностей в

низкотемпературной области PNN, как и в PCN, то есть формирования состояния зарядового фазового расслоения в PNN. Тогда возникновение не-дебаевского вклада в низкотемпературную теплоемкость PNN может быть связано с появлением низкочастотных возбуждений при фазовом расслоении.

#### 4. Заключение

Представлены результаты исследований удельной теплоемкости монокристаллов  $\text{Pb}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PNN) в широком диапазоне температур от 2 до 400 К. Основной целью было изучение возможных структурных фазовых переходов и превращений в этом релаксорном сегнетоэлектрике с учетом наличия магнитного иона в В-подрешетке структуры перовскита.

Наши результаты не показывают никаких свидетельств существования структурных фазовых переходов в пределах изученного температурного диапазона, что согласуется с широкими частотно-зависимыми аномалиями, наблюдаемыми в диэлектрическом отклике PNN, поведением, характерным для классических релаксоров, таких как PMN. В температурной зависимости  $C_p/T^3$  не обнаружено низкотемпературного максимума, наблюдавшегося в родственных материалах. Показано существование недебаевского вклада в поведение  $C_p/T^3(T)$ , который может быть связан с особенностями в распределении ионов  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в низкотемпературной фазе PNN.

Для более глубокого понимания температурного поведения удельной теплоты и динамики решетки PNN требуются дальнейшие исследования. Использование неупругого рассеяния нейтронов или синхротронного рассеяния, рамановская и акустическая спектроскопия может дать представление о фононных модах и их взаимодействиях, предлагая более детальное представление о динамике решетки.

#### Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств госзадания Минобрнауки РФ FFUG-2024-0042.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, А.И. Аграновская. ЖТФ **28**, 7, 1491 (1958).
- [2] И.Е. Мыльникова, В.А. Боков. Кристаллография **4**, 3, 433 (1959).
- [3] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. ФТТ **2**, 11, 2728 (1960).
- [4] В.А. Боков, И.Е. Мыльникова. ФТТ **3**, 3, 841 (1961).
- [5] А.Д. Полушина, Е.Д. Обозова, В.Г. Залесский, Т.А. Смирнова, С.Г. Лушников. ФТТ **63**, 9, 1382 (2021). [A.D. Polushina, E.D. Obozova, V.G. Zaleskii, T.A. Smirnova, S.G. Lushnikov. Phys. Solid State **63**, 10, 1508 (2021).]
- [6] R.A. Cowley, S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, B. Roessli, G.M. Rotaru. Adv. Phys. **60**, 2, 229 (2011).
- [7] K. Bormanis, M.G. Gorev, I.N. Flerov, A. Sternberg, L. Lace, R. Ignatans, A. Kalvane, M. Antonova. Proceed. Estonian Acad. Sci. **66**, 4, 363 (2017).
- [8] T. Shirakami, M. Mituskawa, T. Imai, K. Urabe. Jpn. J. Appl. Phys. **39**, 7A, L678 (2000).
- [9] K. Kusumoto, T. Sekiya. Ferroelectrics **240**, 1, 1593 (2000).
- [10] H.J. Fan, M.H. Kuok, S.C. Ng, N. Yasuda, H. Ohwa, M. Iwata, H. Orihara, Y. Ishibashi. J. Appl. Phys. **91**, 4, 2262 (2002).
- [11] J. Kano, H. Taniguchi, D. Fu, M. Itoh, S. Kojima. Ferroelectrics **367**, 1 Part 1, 67 (2008).
- [12] T.A. Smirnova, A.I. Fedoseev, S.G. Lushnikov, R.S. Katiyar. Ferroelectrics **532**, 1, 50 (2018).
- [13] K. Bormanis, S.N. Kallaev, Z.V. Omarov, A.R. Bilalov, A. Kalvane. Ferroelectrics **436**, 1, 49 (2012).
- [14] J.J. De Yoreo, R.O. Pohl, G. Burns. Phys. Rev. B **32**, 9, 5780 (1985).
- [15] Б.А. Струков, Е.Л. Соркин, В.М. Ризак, Н.К. Юшин, Л.М. Сапожникова. ФТТ **31**, 10, 121 (1989).
- [16] S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake. Physica B **305**, 1, 90 (2001).
- [17] Y. Moriya, H. Kawaji, T. Tojo, T. Atake. Phys. Rev. Lett. **90**, 20, 205901 (2003). Y. Moriya. PhD Thesis, Tokyo Institute of Technology (2003).
- [18] S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, I.L. Sashin. Ferroelectrics **285**, 1, 243 (2003).
- [19] S.N. Gvasaliya, S.G. Lushnikov, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, M.B. Smirnov, V.Yu. Kazimirov. J. Phys.: Condens. Matter **16**, 49, 8981 (2004).
- [20] W.A. Phillips. J. Low Temp. Phys. **7**, 314, 351 (1972).
- [21] P.W. Anderson, B.I. Halperin, C.M. Varma. Phil. Mag. **25**, 1, 1 (1972).
- [22] A.H. Pandey, V.R. Reddy, A.K. Nigam, S.M. Gupta. Acta Materialia **177**, 160 (2019).
- [23] Б.Х. Ханнанов, В.Г. Залесский, Е.И. Головенчиц, В.А. Саннина, Т.А. Смирнова, М.П. Щеглов, В.А. Боков, С.Г. Лушников. ЖЭТФ **157**, 3, 523 (2020). [B.Kh. Khannanov, V.G. Zalesky, E.I. Golovenchits, V.A. Sanina, T.A. Smirnova, M.P. Shcheglov, V.A. Bokov, S.G. Lushnikov. JETP **130**, 3, 439 (2020).]

Редактор Е.В. Толстякова