

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ РЕЛАКСАТОРНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ В ШИРОКОМ ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР

М. В. Горев\*, И. Н. Флеров, В. С. Бондарев

Институт физики им. Л. В. Киренского Сибирского отделения Российской академии наук  
660036, Красноярск, Россия

Ф. Сью\*\*

CEMES-CNRS, 31055 Toulouse, France

Поступила в редакцию 17 сентября 2002 г.

Методами адиабатической и дифференциальной сканирующей калориметрии проведены измерения теплоемкости соединения  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$  в области температур 80–750 К. Обнаружены две размытые аномалии на зависимости  $C_p(T)$  в широких интервалах температур: 200–400 К и 500–700 К. Результаты исследований обсуждаются совместно с данными о структуре и фононном спектре и в рамках сферической модели случайных связей — случайных полей.

PACS: 64.70.-p, 65.40.+g, 77.80.-e, 77.84.-s

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Перовскитоподобные соединения привлекают повышенный интерес благодаря чрезвычайно многообразию физических свойств и возможности их использования в различных технологических устройствах. Магнитные, диэлектрические, оптические и электрические свойства перовскитоподобных материалов интенсивно исследуются. В последнее время особый интерес привлекают новые явления, наблюдаемые в допированных (смешанных) перовскитах.

Структура перовскита характеризуется, с одной стороны, относительной простотой строения кристаллической решетки, а с другой — поразительной гибкостью, позволяющей в довольно широких пределах менять набор образующих решетку ионов, добиваясь тем самым необходимого сочетания свойств материала. Одним из способов влияния на свойства перовскита  $\text{ABX}_3$  является замена катиона В на комбинацию из двух разновалентных катионов В и В' —  $\text{AB}_x\text{V}'_{1-x}\text{X}_3$ . Среди смешанных кислородных перовскитов наиболее исследованы соединения с  $x = 1/2$

и  $x = 1/3$ . В зависимости от размеров и валентности катионов оба эти типа соединений могут быть получены или в упорядоченном, или в разупорядоченном состоянии.

Основным типом упорядочения подрешетки катионов в соединениях состава  $\text{AB}_{1/2}\text{V}'_{1/2}\text{X}_3$  является чередование слоев ионов В и В', перпендикулярных оси третьего порядка [111] простой кубической ячейки. При этом возникает структура так называемого упорядоченного перовскита или эльпасолита с симметрией  $Fm\bar{3}m$ , а формула соединения может быть записана как  $\text{A}_2\text{BV}'\text{X}_6$ . Такое упорядочение возникает в случае, когда размеры и заряды ионов В и В' значительно различаются.

В случае перовскитов  $\text{AB}_x\text{V}'_{1-x}\text{O}_3$  с  $x = 1/3$  упорядоченные структуры с чередованием слоев В, В', В' возникают при  $\text{A} = \text{Ba}$  и  $\text{B} = \text{Zn, Mg}$ ;  $\text{V}' = \text{Nb, Ta}$  [1]. Соединения же с  $\text{A} = \text{Pb}$  демонстрируют упорядочение слоев В' и В'' =  $(1/3)\text{V}' + (2/3)\text{V}$ , чередующихся вдоль направления [111]. Такой тип упорядочения с дальним порядком наблюдается в  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Ta}_{2/3}\text{O}_3$ . В других Рb-содержащих соединениях дальний порядок не наблюдается. Упорядоченные области по данным структурных исследований имеют размеры порядка 20–800 Å [1, 2].

\*E-mail: gorev@iph.krasn.ru

\*\*Ph. Sciau

Соединения с такой малой корреляционной длиной упорядочения характеризуются релаксаторным поведением. Релаксаторные сегнетоэлектрики обладают тремя основными особенностями диэлектрического отклика. Фазовый переход имеет ярко выраженный диффузионный характер, а диэлектрическая проницаемость и температура ее максимума существенно зависят от частоты измерительного поля. Отклик при слабых полях не подчиняется закону Кюри–Вейсса. Среднеквадратичная поляризация существует в области температур на 200–300 К выше  $T_{max}$  (температуры максимума диэлектрической проницаемости), но средняя поляризация  $P$  становится отличной от нуля при температуре, которая находится значительно ниже  $T_{max}$ .

Соединение  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$  (PMN) принадлежит к семейству кислородных перовскитоподобных смешанных соединений и является классическим представителем материалов с релаксаторным поведением [3]. В этом соединении наблюдается широкий максимум  $\epsilon$  вблизи  $T_{max} \approx (250\text{--}270)$  К и сильная низкочастотная дисперсия диэлектрической проницаемости. Спонтанная же поляризация наблюдается при низких температурах (ниже 250 К) только в поляризованных образцах при наложении электрического поля с напряженностью, большей некоторой критической величины [4], или при введении добавок  $PbTiO_3$  [5]. Первоначально такое диэлектрическое поведение объяснялось диффузным характером сегнетоэлектрического фазового перехода, обусловленным флуктуациями концентрации неизовалентных ионов  $Mg^{2+}$  и  $Nb^{5+}$  в В-узлах кубической  $Pm\bar{3}m$ -структуры перовскита  $ABO_3$ .

На протяжении нескольких десятилетий PMN исследовался с помощью различных методов, но несмотря на это осталось множество нерешенных вопросов, касающихся природы фазовых превращений и аномального поведения физических свойств в этом кристалле в широком температурном диапазоне. Более того, структура кристалла и ее изменение в широком температурном диапазоне до сих пор являются предметом обсуждения.

Основное внимание при исследованиях релаксаторных сегнетоэлектриков уделяется диэлектрическим свойствам этих материалов, структуре и спектральным свойствам. Термодинамические свойства, в особенности теплоемкость и ее поведение в широком диапазоне температур, исследовались эпизодически. Тем не менее тепловые характеристики системы могут иметь важное значение при разработке и уточнении моделей исследуемых явлений. Преимущество калориметрических исследований при реше-

нии подобного рода задач несомненны, так как этот метод позволяет регистрировать аномалии теплоемкости любой природы, связанные как с электрической, так и с упругой подсистемами.

Исследования температурной зависимости теплоемкости PMN проводились в ряде работ [6–8]. В [6] теплоемкость была измерена в диапазоне 140–790 К методом дифференциального сканирующего калориметра. Разброс экспериментальных точек составлял более 15 %, и анализ теплоемкости проводился лишь после усреднения, что не позволило авторам сделать каких-либо однозначных выводов о характере поведения  $C_p(T)$ . В работах [7, 8] измерения ограничивались температурой 300 К, что недостаточно, чтобы проследить характер изменения теплоемкости в области температуры максимума диэлектрической проницаемости (около 250–350 К). Авторы интересовались, в основном, поведением теплоемкости при низких температурах и особенности колебательного спектра соединения.

В данной работе представлены результаты исследований теплоемкости PMN в широком диапазоне температур 80–750 К и анализ ее поведения в температурных областях, где по данным различных авторов наблюдались особенности электрических и структурных свойств.

## 2. ОБРАЗЕЦ И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Образец для исследований представлял собой мелкодисперсный порошок и был приготовлен в Центре совершенствования материалов и структурных исследований (SEMES) в Тулузе (Франция). Синтез соединения осуществлялся методом твердофазного синтеза из смеси соответствующих оксидов [9].

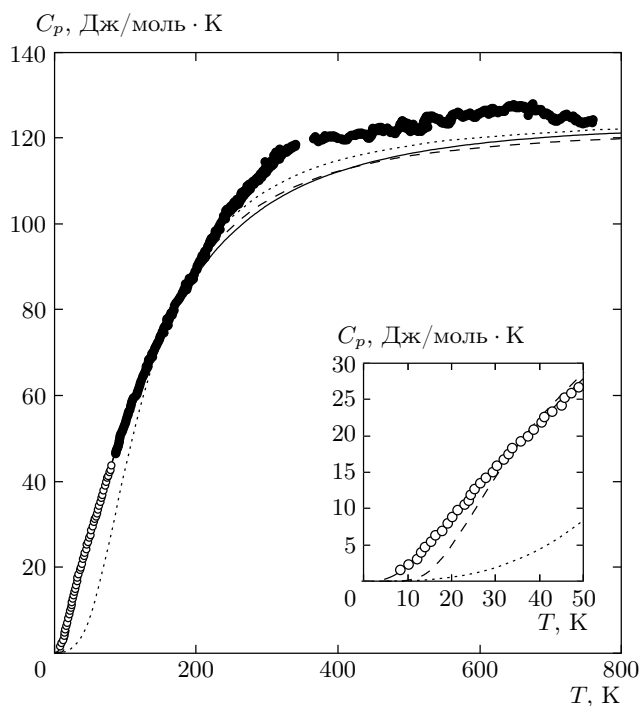
Измерения теплоемкости проводились двумя методами. В температурном интервале 80–350 К измерения выполнены методом адиабатической калориметрии, позволяющим получать абсолютные значения суммарной теплоемкости с высокой точностью. Образец в виде порошка был помещен в индиевый контейнер, который герметизировался в атмосфере гелия. Гелий использовался в качестве теплообменного газа для выравнивания температуры по образцу. Масса образца составляла 3.17 г, масса контейнера — 8.5 г. Измерения проводились традиционным методом дискретных нагревов и в автоматическом режиме методом непрерывного нагрева [10] со скоростью изменения температуры  $dT/dt \approx 10^{-1}$  К·мин<sup>-1</sup>. В эксперименте измерялась

суммарная теплоемкость образца и контейнера. Теплоемкость контейнера измерялась в отдельном эксперименте. Точность измерений теплоемкости зависит от метода нагрева и составляет (0.1–1.0) %.

В области высоких температур, 360–750 К, измерения проводились на модернизированном и автоматизированном дифференциальном сканирующем калориметре ДСМ-2М. Масса образца в этом случае составляла 0.51 г. Точность измерений теплоемкости такого калориметра несколько ниже по сравнению с адиабатическим калориметром и составляет 2–3 %.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований теплоемкости PMN показаны на рис. 1. Разброс экспериментальных точек относительно сглаживающей кривой не превышает 1.5 %. Несколько большая, чем обычно, ошибка измерений связана с тем, что теплоемкость образца составляет лишь небольшую часть от общей теплоем-



**Рис. 1.** Температурная зависимость теплоемкости  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ . В области температур 7–80 К приведены данные [8]. Аппроксимации решеточной теплоемкости выполнены в рамках модели Дебая — пунктирная линия, комбинации функций Дебая и Эйнштейна — штриховая линия, и в рамках модели [7, 13] — сплошная линия. На вставке показана теплоемкость в области температур 0–50 К

кости системы: контейнер–образец. Полученные результаты хорошо согласуются с данными работ [7, 8] в области температур 80–270 К и отличаются от данных [6]. На кривой температурной зависимости теплоемкости не обнаружено ярко выраженных аномалий, характерных для традиционных фазовых переходов. Однако в областях температур около 300 и 650 К наблюдаются две широкие размытые особенности теплоемкости.

#### 3.1. Выделение решеточной составляющей теплоемкости

Поскольку в настоящей работе рассматриваются экспериментальные данные, полученные в широком интервале температур, необходимо при их анализе учитывать ангармонические вклады в решеточную теплоемкость, которые могут приводить при высоких температурах к значительному различию изобарной и изохорической теплоемкостей. Тепловое расширение PMN исследовалось неоднократно [9, 11]. Коэффициент объемного расширения в диапазоне температур от 300 до 700 К меняется от  $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  до  $30 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Данные о сжимаемости PMN, насколько нам известно, отсутствуют. Для оценки этой величины мы воспользовались результатами работы [12], в которой выполнены исследования влияния давления на параметры элементарной ячейки соединения  $\text{PbZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ , родственного PMN. Величина модуля объемной сжимаемости составляет  $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$ .

С использованием приведенных выше данных был рассчитан ангармонический вклад в теплоемкость PMN, который при 700 К составляет примерно 1 Дж/моль·К. В силу малости этой величины, которая находится в пределах ошибки экспериментальных данных, при дальнейшем анализе различие между  $C_p$  и  $C_v$  не принималось во внимание. Небольшая величина ангармонического вклада обусловлена довольно низким коэффициентом теплового расширения.

Выражение для решеточной теплоемкости  $C_L$  можно получить из общего соотношения

$$C_L = \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial T} \left( \int d\omega G(\omega) n(\omega) \hbar \omega \right), \quad (1)$$

где  $E$  — внутренняя энергия системы,  $n(\omega)$  — функция распределения Бозе–Эйнштейна,  $G(\omega)$  — плотность колебательных состояний.

Функция плотности состояний  $G(\omega)$  для кристаллов достаточно сложного состава во всем диапазоне

частот, как правило, неизвестна. Поэтому возникает вопрос о возможности количественного описания температурной зависимости теплоемкости с помощью упрощенного подхода. В большинстве случаев при анализе температурной зависимости теплоемкости и разделении решеточного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая решеточную теплоемкость соединений комбинацией функций Дебая и Эйнштейна.

В случае PMN такой подход был использован в работе [6], однако обработка температурной зависимости теплоемкости в широком температурном интервале (140–790 К) в рамках модели Дебая с  $\Theta_D = 422.1$  К очевидным образом не отвечает реальной ситуации. Результаты анализа наших данных в этом приближении показаны на рис. 1 пунктирной линией и дают другую величину  $\Theta_D = 520$  К. Бросается в глаза явно недебаевский вид зависимости теплоемкости в области низких температур [7, 8]: теплоемкость PMN уменьшается с понижением температуры почти линейно вплоть до минимальных экспериментально достигнутых температур. Такого рода отклонения от зависимости  $C \propto T^3$  интерпретируются в [8] как связанные с возбуждением эйнштейновских осцилляторов, являются характерной особенностью большого числа кристаллов и обусловлены особенностями реальных функций распределения частот в низкочастотной (ниже  $100 \text{ см}^{-1}$ ) области спектра. Результаты обработки решеточной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна показаны на рис. 1 штриховой линией. В области температур 30–200 К последняя модель значительно лучше описывает экспериментальные данные.

Еще один вариант аппроксимации решеточной теплоемкости был выполнен в рамках фрактонной модели, предложенной на основе исследования спектра решеточных колебаний PMN методом неупругого рассеяния нейтронов [13]. Авторы [7, 13] считают, что при частотах  $\omega \leq \omega_1$  реализуется фоновый режим, а при  $\omega_1 \leq \omega \leq \omega_2$  — фрактонный режим со спектральной размерностью  $d$ :

$$G(\omega) \propto \begin{cases} \omega^2, & \omega \leq \omega_1, \\ \omega^{d-1}, & \omega_1 \leq \omega \leq \omega_2. \end{cases} \quad (2)$$

Три параметра  $(d, \omega_1, \omega_2)$  были определены нами при анализе экспериментальных данных:  $\hbar\omega_1/k_B = 43.7$  К,  $\hbar\omega_2/k_B = 800$  К,  $d \approx 0.8$ . Довольно нереалистичное значение фрактонной размерности  $d$  получается, скорее всего, в силу того, что зависимость  $G(\omega) \propto \omega^{d-1}$  предполагалась справедливой при  $\omega \geq \omega_1$ , хотя из данных [13]

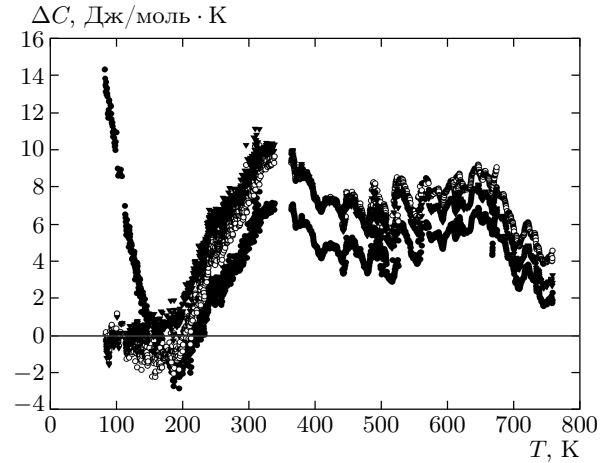


Рис. 2. Аномальная составляющая теплоемкости соединения  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ , определенная путем интерполяции решеточной теплоемкости в рамках следующих моделей: ● — Дебая, ○ — Дебая и Эйнштейна и ▼ — модели [7, 13]

следует, что такая зависимость справедлива лишь в узком диапазоне частот.

Таким образом, используемая функция  $G(\omega)$  является, скорее, некоторым приближенным описанием реального спектра частот и не может служить аргументом, подтверждающим или опровергающим утверждение о существовании фрактонов в спектре решеточных колебаний [7, 13]. Тем не менее такое приближение позволяет наиболее адекватно описать решеточную теплоемкость во всем исследованном диапазоне температур (рис. 1).

Аномальная составляющая теплоемкости  $\Delta C_p = C_p - C_L$ , выделенная всеми тремя методами, показана на рис. 2. В области температур  $T > 100$  К теплоемкость уже мало чувствительна к тонким деталям спектра колебаний и различия значений  $\Delta C_p$ , полученных при аппроксимации решеточной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна и на основе простого описания спектра решеточных колебаний, малы и находятся в пределах ошибки измерений. Следует также заметить, что величина  $C_p - C_v$ , оцененная выше, не превышает 10–15 % от аномальной теплоемкости.

На зависимости  $\Delta C_p(T)$  отчетливо видны две области аномального поведения теплоемкости. Область температур 200–450 К совпадает с областью аномального поведения диэлектрической проницаемости [3], а в области 550–700 К ранее были обнаружены отклонения от регулярного поведения коэффициента преломления [14], параметров решетки и

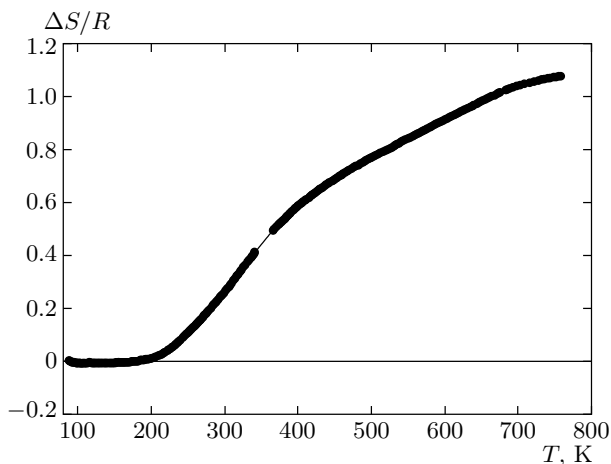


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной энтропии соединения  $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$

коэффициента теплового расширения [9].

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как

$$\Delta S(T) = \int_{100 \text{ K}}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT,$$

показано на рис. 3.

Для того чтобы разобраться в причинах появления аномального поведения теплоемкости PMN, рассмотрим особенности структуры этого материала и существующие модели происходящих в нем явлений.

### 3.2. Аномальное поведение при высоких температурах

Понятие полярных нанодоменов является одним из наиболее важных понятий, связанных с микроскопическими свойствами релаксаторных сегнетоэлектриков. Первое экспериментальное доказательство существования таких областей было получено Бернсом (Burns) при исследовании коэффициента преломления  $n(T)$  монокристаллов некоторых разупорядоченных сегнетоэлектриков и релаксаторных сегнетоэлектриков, включая PMN [14]. Поведение коэффициента преломления отклоняется от линейной зависимости при температуре  $T_d$  (600–650 К для PMN), которая значительно выше  $T_{max}$ . Было предположено, что такое неожиданное поведение возникает из-за малых случайным образом ориентированных локальных поляризованных областей, которые начинают появляться в неполярной кристалли-

ческой структуре ниже  $T_d$ . Эту температуру часто называют температурой Бернса.

Несколько позже при исследованиях PMN методом электронной микроскопии высокого разрешения [15] при  $T < T_d$  были обнаружены химически упорядоченные (1 : 1)-кластеры, в которых ионы  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Nb}^{5+}$ , находясь в положении В, чередуются вдоль осей кубической решетки перовскита. Размеры этих кластеров составляют несколько десятков ангстрем. В работах [16, 17] на основе исследований структуры методом упругого рассеяния нейтронов при низких температурах была предложена двухфазная модель структуры PMN: кубическая структура с дальним порядком и нанодомены с ромбоэдрической структурой  $R3m$ , корреляционная длина которых составляет порядка 100 Å. В этих полярных нанодоменах ионы Pb и Mg/Nb смещены относительно ионов кислорода вдоль направлений  $[111]_c$ .

При исследованиях неупругого рассеяния нейтронов [18, 19] в релаксаторных сегнетоэлектриках выше температуры Бернса наблюдалась ветвь ТО-колебаний при всех волновых векторах и ТО-мода в центре зоны Бриллюэна. Величина  $(\hbar\omega_0)^2$ , где  $\omega_0$  — частота этой моды, линейно понижается при уменьшении температуры вплоть до  $T_d$ . Такое поведение согласуется с поведением мягкой моды в  $\text{PbTiO}_3$  и в других сегнетоэлектриках типа смещения. При температуре Бернса происходит фазовый переход, приводящий к ромбоэдрическому ( $R3m$ ) искажению решетки богатых Nb кластеров и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких кластеров довольно мала и макроскопическая поляризация в образце не возникает.

В области конденсации мягкой моды при температуре Бернса можно ожидать аномального поведения теплоемкости в PMN, что и наблюдалось нами экспериментально в области 600–700 К. Размытость аномалии связана, скорее всего, с тем, что температуры фазового перехода в отдельных кластерах различаются.

Приближенная величина изменения энтропии при высокотемпературном переходе составляет порядка  $(0.4\text{--}0.5)R$  ( $R$  — универсальная газовая постоянная) и указывает, что существенную роль в формировании полярных нанодоменов играют процессы типа порядок–беспорядок, связанные с упорядочением ионов свинца в межкктаэдрических полостях ниже температуры Бернса.

Принимая во внимание результаты структурных исследований и тот факт, что поляризация может иметь восемь эквивалентных направлений типа

[111]<sub>c</sub>, следовало бы ожидать при упорядочении всего кристалла изменения энтропии  $\Delta S = R \ln 8$ . Полученное значение изменения энтропии составляет примерно лишь 20–25 % от этой величины и согласуется с объемной долей полярных нанообластей, полученной при анализе структурных данных [17].

### 3.3. Анализ поведения теплоемкости в рамках теории случайных связей – случайных полей

Со времени открытия релаксаторных сегнетоэлектриков более 30 лет тому назад было предложено несколько моделей для объяснения наличия максимума  $\epsilon$  и других необычных диэлектрических свойств. Это модели диффузных фазовых переходов, дипольных стекол, реориентирующихся полярных кластеров и другие. В последнее время наибольшей популярностью пользуется сферическая модель случайных связей – случайных полей (SRBRF) [20, 21].

Соединение PMN ниже температуры Бернса рассматривается в модели [20] как неоднородный материал, состоящий из богатых ниобием областей или полярных кластеров, внедренных в квазирегулярный массив химически упорядоченных (1 : 1)-областей или химических кластеров. Полярные кластеры имеют типичный размер в несколько нанометров и могут реориентироваться. Именно они ответственны за наблюдающееся диэлектрическое поведение. Химические кластеры, наоборот, статичны и рассматриваются как источники случайных электрических полей.

Модельный гамильтониан системы взаимодействующих полярных кластеров формально записывается в виде

$$H = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \sum_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{S}_i - g \sum_i \mathbf{E}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (3)$$

где  $\mathbf{S}_i$  – безразмерный параметр порядка, пропорциональный дипольному моменту кластера,  $J_{ij}$  – случайные взаимодействия или связи, а  $\mathbf{h}_i$  – случайные локальные электрические поля,  $\mathbf{E}_i$  – внешнее электрическое поле [20]. Как и в теории спинов и дипольных стекол, предполагается, что случайные связи имеют гауссово распределение и

$$[J_{ij}]_{av}^c = J_0/N, \quad [(J_{ij})^2]_{av}^c = J^2/N. \quad (4)$$

Случайные поля также подчиняются распределению Гаусса и

$$[h_{i\mu}]_{av}^c = 0, \quad [h_{i\mu} h_{j\nu}]_{av}^c = \Delta \delta_{ij} \delta_{\mu\nu}, \quad \mu = x, y, z. \quad (5)$$

Равновесные значения величин поляризации

$$P_\mu = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_{i\mu} \rangle$$

и параметра порядка для дипольного стекла (или параметра Эдвардса – Андерсена)

$$q_\mu = \frac{1}{N} \sum_i \langle S_{i\mu}^2 \rangle$$

находятся из условий минимума свободной энергии:

$$-\frac{2}{3} \beta f = \beta J_0 P^2 - \frac{1}{2} \beta^2 J^2 q^2 - 2z + \ln(2z + \beta^2 J^2 q) - \frac{\beta^2}{2} \frac{J^2 q + \Delta + (J_0 P + gE)^2}{2z + \beta^2 J^2 q}, \quad (6)$$

$$\partial f / \partial P = \partial f / \partial q = \partial f / \partial z = 0, \quad (7)$$

где  $z$  – множитель Лагранжа, введенный для усиления сферических условий и упрощающий решение [20]. Равновесные значения  $P$ ,  $q$  и  $z$  определяются следующими выражениями:

$$\begin{aligned} P &= \beta(1 - q)(J_0 P + gE), \\ q &= \beta^2(1 - q)^2(J^2 q + \Delta) + P^2, \\ 2z + \beta^2 J^2 q &= 1/(1 - q). \end{aligned} \quad (8)$$

В отсутствие внешнего поля ( $E = 0$ ) система имеет два набора решений. Одно из них,  $P = 0$ ,  $q \neq 0$ , соответствует фазе без дальнего порядка, или дипольному стеклу (SG), второе,  $P \neq 0$ ,  $q \neq 0$ , описывает фазу с дальним порядком или сегнетоэлектрическую фазу (FE). Сегнетоэлектрическая фаза ( $P \neq 0$ ) может существовать лишь в случае, когда параметр взаимодействия между кластерами  $J_0$  превышает некоторое критическое значение  $J_0 > J_{0c} = \sqrt{J^2 + \Delta}$ .

Температура перехода в сегнетоэлектрическое состояние определяется выражением

$$T_c = J_0 \left( 1 - \frac{\Delta}{J_0^2 - J^2} \right) \theta \left( \frac{J_0}{J} - 1 \right). \quad (9)$$

Фазовая диаграмма модели показана на рис. 4. В PMN параметр взаимодействия  $J_0$ , по-видимому, меньше критического и переход в сегнетоэлектрическую фазу с появлением макроскопического параметра порядка (поляризации) не происходит. Соответственно нет и классических аномалий теплоемкости. Однако наличие параметра  $q$  и его изменение с температурой приводит к появлению дополнительного вклада в свободную энергию и теплоемкость.

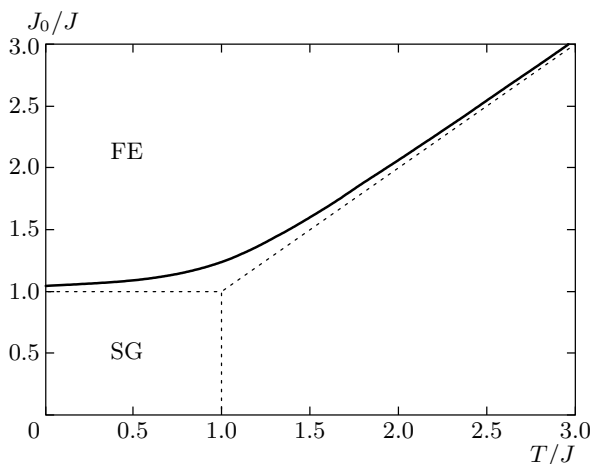


Рис. 4. Фазовая диаграмма модели случайных связей – случайных полей. Пунктирными линиями показан случай  $\Delta = 0$

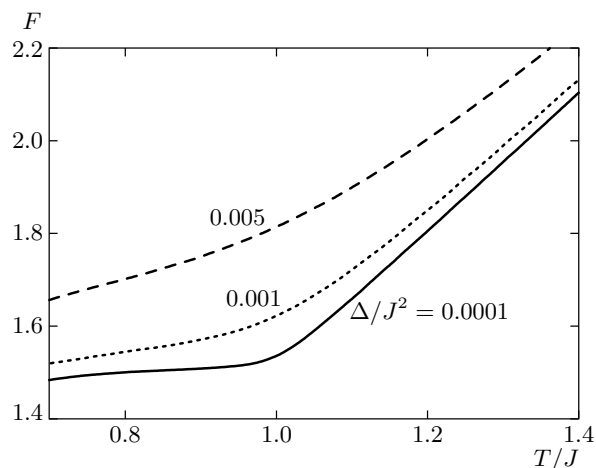


Рис. 6. Температурная зависимость свободной энергии в модели SRBRF при  $E = 0, J_0 = 0$  и  $\Delta/J^2 = 0.0001, 0.001, 0.005$

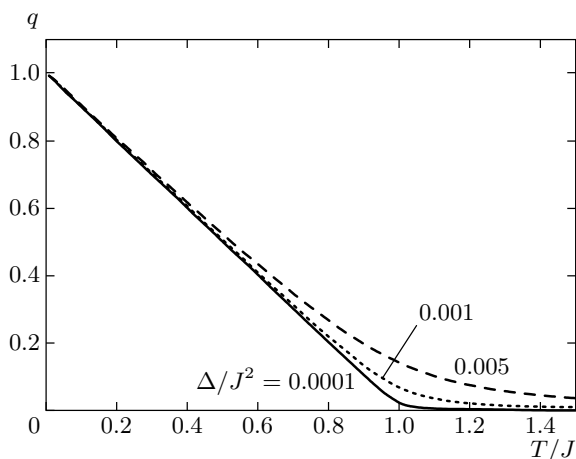


Рис. 5. Температурные зависимости параметра порядка  $q$  при  $E = 0, J_0 = 0$  и  $\Delta/J^2 = 0.0001, 0.001, 0.005$

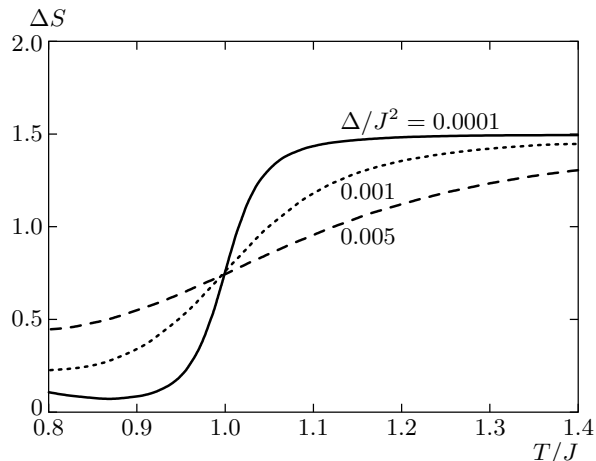
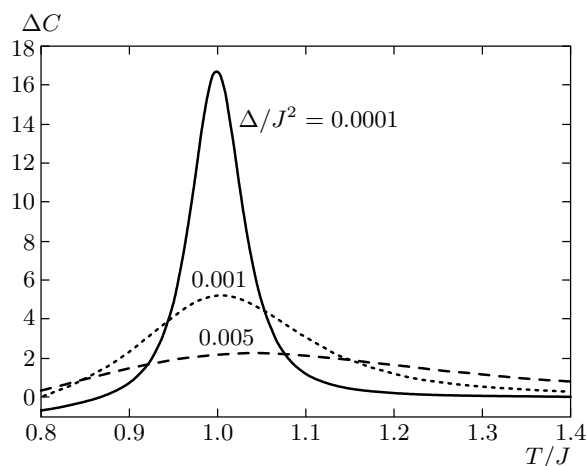


Рис. 7. Температурная зависимость энтропии в модели SRBRF при  $E = 0, J_0 = 0$  и  $\Delta/J^2 = 0.0001, 0.001, 0.005$

Характер температурных зависимостей этих вкладов выяснялся численными расчетами для различных значений параметров модели. Расчеты температурных зависимостей параметра порядка, свободной энергии, энтропии и теплоемкости при  $\Delta/J^2 = 0.0001; 0.001; 0.005$  и  $E = 0, J_0 = 0$  показаны на рис. 5–8. Видно, что даже в отсутствие фазового перехода в сегнетоэлектрическую фазу теплоемкость имеет широкую аномалию с максимумом при  $T = J$ . Для PMN величина  $J$  составляет порядка 300 К и наблюдающаяся аномалия теплоемкости в диапазоне от 150 до 450 К качественно согласуется с моделью SRBRF [18, 19].

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных в настоящей работе результатов и литературных данных можно представить себе картину происходящих в PMN явлений следующим образом. Выше температуры Бернса ( $\approx 700$  К) PMN представляет собой неоднородный материал, содержащий упорядоченные (1 : 1)-области и области богатые ниобием. Размеры областей составляют несколько десятков нанометров. При понижении температуры в областях с избыточным содержанием ниобия при температуре Бернса происходит переход в полярную фазу  $R3m$ ,



**Рис. 8.** Температурная зависимость теплоемкости в модели SRBRF при  $E = 0$ ,  $J_0 = 0$  и  $\Delta/J^2 = 0.0001, 0.001, 0.005$

сопровождающийся конденсацией мягкой моды и небольшой размытой аномалией теплоемкости. Направления поляризации в полярных нанокластерах распределены случайным образом и макроскопическая поляризация в образце не возникает. При дальнейшем понижении температуры никаких структурных изменений не происходит. Аномальное поведение диэлектрических свойств и теплоемкости в области 200–400 К связано с изменениями, происходящими в системе реориентируемых полярных кластеров и переходом в стеклоподобное состояние.

Полученные результаты хорошо согласуются с данными структурных исследований и выводами модели случайных связей–случайных полей (SRBRF).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 00-15-96790).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Burton and E. Cockayne, *Phys. Rev. B* **60**, 12542 (1999).
2. E. L. Cross, *Ferroelectrics* **151**, 305 (1994).

3. Г. А. Смоленский, В. А. Исупов, А. И. Аграновская, С. Н. Попов, *ФТТ* **11**, 2906 (1960).
4. G. Calvarin, E. Husson, and Z. G. Ye, *Ferroelectrics* **165**, 349 (1995).
5. В. Dkhil, J.-M. Kiat, G. Calvarin et al., *Phys. Rev. B* **65**, 024104 (2001).
6. A. Fouskova, V. Kohl, N. N. Krainik, and I. E. Mynnikova, *Ferroelectrics* **34**, 119 (1981).
7. С. Н. Гвасалия, С. Г. Лушников, Й. Мория и др., *Кристаллография* **46**, 1110 (2001).
8. Б. А. Струков, К. А. Минаева, Т. Л. Скоморохова, В. А. Исупов, *ФТТ* **8**, 972 (1966).
9. P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin et al., *J. Sol. St. Chem.* **91**, 350 (1991).
10. М. В. Горев, П. И. Гекк, И. М. Искорнев и др., *Измерительная техника*, вып. 8, 33 (1988).
11. L. A. Shebanov, P. P. Kapostins, and J. A. Zvirgzds, *Ferroelectrics* **56**, 53 (1984).
12. J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand et al., *Phys. Rev. B* **65**, 214102 (2002).
13. С. Н. Гвасалия, С. Г. Лушников, И. Л. Сашин, И. Г. Синий, *Кристаллография* **44**, 284 (1999).
14. G. Burns and F. H. Dacol, *Phys. Rev. B* **28**, 2527 (1983).
15. A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, and T. R. Shrout, *J. Mater. Sci.* **25**, 3461 (1990).
16. N. Mathan, E. Husson, G. Calvarin, and A. Morell, *Mat. Res. Bull.* **26**, 1167 (1991).
17. N. Mathan, E. Husson, G. Calvarin et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 8159 (1991).
18. P. M. Gehring, S. Wakimoto, Z.-G. Ye et al., *Phys. Rev. Lett.* **87**, 277601 (2001).
19. K. Hirota, Z.-G. Ye, S. Wakimoto, P. M. Gehring, and G. Shirane, *Phys. Rev. B* **65**, 104105 (2002).
20. R. Pirc and R. Blinc, *Phys. Rev. B* **60**, 13470 (1999).
21. R. Blinc, V. Bobnar, and R. Pirc, *Phys. Rev. B* **64**, 132103 (2001).