

Особенности теплофизических свойств релаксорной керамики на основе цирконата-титаната свинца

© С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, М.Х. Рабаданов*, С.А. Садыков*, К. Борманис**

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, Махачкала, Россия

* Дагестанский государственный университет, Махачкала, Россия

** Институт физики твердого тела Латвийского университета, Рига, Латвия

E-mail: analit@dinet.ru

Проведены исследования теплоемкости и теплового расширения сегнеторелаксоров на основе цирконата-титана свинца в области размытого фазового перехода. Показано, что в ансамбле наноразмерных полярных областей спонтанного фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу и из релаксорного в „нормальное“ сегнетоэлектрическое состояние не происходит. Отмечено, что для того, чтобы эти фазовые переходы произошли, необходимы внешние электрические поля или достаточно большие времена.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Dy, 66.70.-f, 77.80.Bh

Релаксорными сегнетоэлектриками называют кристаллы с размытыми сегнетоэлектрическими фазовыми переходами (РСФП), диэлектрическая поляризация которых в области РСФП имеет релаксационный характер. Известно, что для сегнеторелаксоров существуют две характерные температуры: T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости, T_d — температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного образца, $T_m > T_d$). Характерной особенностью этих материалов является то, что в области размытого перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). При этом между близко расположенными полярными областями образуется сильно деформированная прослойка параэлектрической фазы, которая препятствует слиянию нанополярных областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [1]. Очевидно, что процессы, связанные с поведением прослоек, будут иметь релаксационный характер и сильно зависеть от времени [2,3]. В связи с этим возникает вопрос: возможен ли в таком ансамбле полярных областей, хаотически распределенных по объему кристалла, спонтанный фазовый переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу? Эта проблема представляет несомненный интерес, поскольку она примыкает к проблеме спонтанных фазовых переходов из релаксорного в „нормальное“ сегнетоэлектрическое состояние. Автор работ [1,2] допускает возможность такого перехода, но полагает, что в отсутствие внешнего электрического поля из-за наличия механического взаимодействия между полярными областями, препятствующего их слиянию, необходимы большие времена для преодоления энергетических барьеров в прослойках между полярными областями. В работе [4] по данным исследования температурной зависимости теплоемкости на монокристаллических

образцах SBN показано отсутствие термодинамического фазового перехода в области T_m .

В связи с этим в настоящей работе была поставлена цель провести подробные исследования теплофизических (теплоемкость и тепловое расширение) свойств неполяризованной сегнеторелаксорной керамики на основе цирконата-титаната свинца (ЦТСЛ и ПКР-7М) в области РСФП и на основе полученных результатов выделить эффекты, связанные с изменением фазовых состояний.

Материалы для исследований — ПКР-7М, который относится к пятикомпонентной системе вида $Pb(Ti,Zr)O_3 - \Sigma Pb(B'_{1-x}B''_x)O_3$, и ЦТСЛ 9/65/35 ($Pb(Ti,Zr)O_3-La$) — были изготовлены соответственно в НИИ физики при ЮФУ (Ростов-на-Дону) и в Институте физики твердого тела Латвийского госуниверситета. Известно, что в ПКР-7М и ЦТСЛ соответственно при $T_m = 450$ [4] и 340 К [5] реализуются размытые фазовые переходы из кубической в тетрагонально-ромбоэдрическую фазу. В неполяризованном образце ПКР-7М при комнатной температуре кроме сегнетоэлектрических ромбоэдрической и тетрагональной фаз существует кубическая фаза (до 50%) [5]. При температуре $T_d = 420$ К (температура „размораживания“ доменов) происходит переход из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние [5]. Согласно [6], в релаксорной керамике ЦТСЛ 9/65/35 при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т.е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется.

Образцы для измерения коэффициента теплового расширения представляли собой параллелепипеды размером $10 \times 4 \times 5$ мм и пластинки диаметром 5 мм и толщиной 1 мм для измерения теплоемкости.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatометр. Dilатометр с образцом помещался в автоклав, в котором

поддерживался вакуум до 10^{-2} mm Hg. Чувствительность установки к смещению 10^{-9} m, погрешность измерений 3%. Скорость изменения температуры 1.0 K/min. Исследования теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix®. Скорость изменения температуры 5.0 K/min. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялись программой для автоматизации теплофизических исследований.

На рис. 1 и 2 представлены температурные зависимости коэффициента теплового расширения α и теплоемкости c_p релаксорной пьезокерамики ПКР-7М и ЦТСЛ. Как видно из рис. 1, для ПКР-7М в области размытого фазового перехода на температурных зависимостях коэффициента теплового расширения α и теплоемкости c_p при температуре перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние $T_d = 420$ К наблюдается характерная для структурного перехода λ -аномалия (только в режиме нагревания). В случае ЦТСЛ (рис. 2) такая аномалия отсутствует как при нагревании, так и при охлаждении. По-видимому, при комнатной температуре в керамике ПКР-7М, которая соответствует области морфотропного перехода, при больших временах в отсутствие внешнего поля (в нашем случае повторное измерение проводилось через 5–6 h) происходит слияние полярных областей и образование сегнетоэлектрической

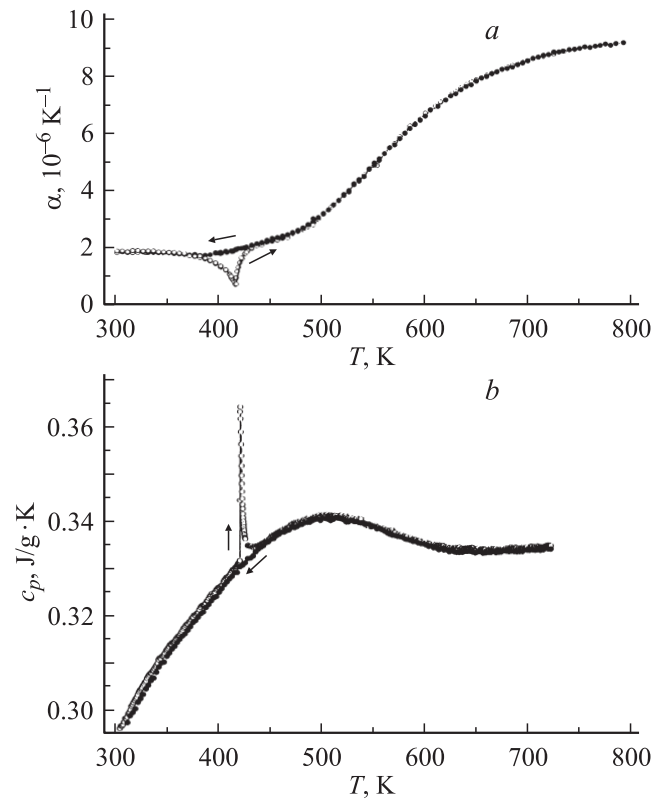


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α (a) и удельной теплоемкости c_p (b) сегнетокерамики ПКР-7М в режимах нагревания и охлаждения (стрелками указаны направления изменения температуры).

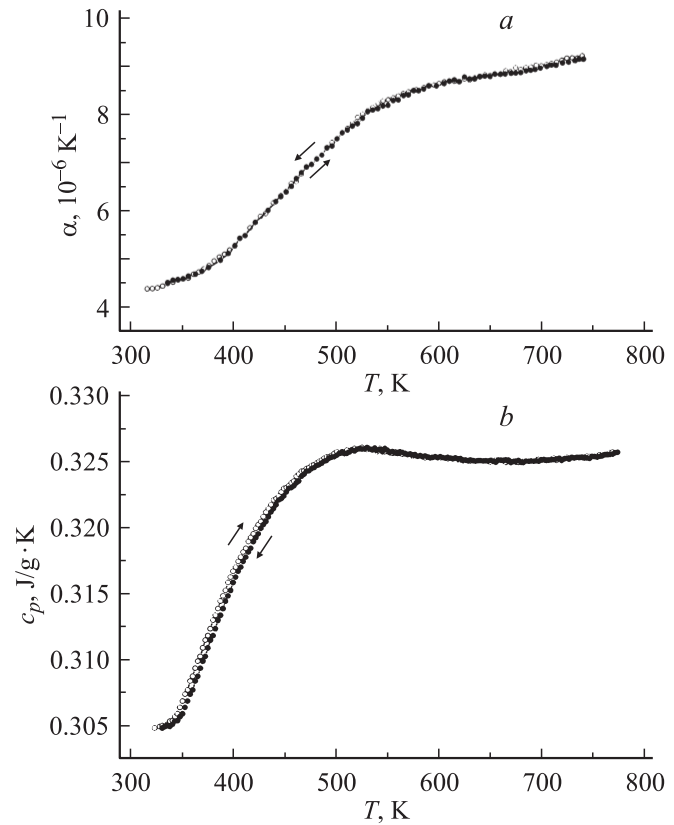


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для сегнетокерамики ЦТСЛ.

доменной структуры. Обнаруженная λ -аномалия при $T_d = 420$ К на температурных зависимостях теплофизических свойств при нагревании (рис. 1) после выдержки образца ПКР-7М при комнатной температуре 5–6 h соответствует температуре „размораживания доменов“. Для процесса образования сегнетоэлектрической структуры (дальнего порядка поляризации) в ЦТСЛ необходимы внешние электрические поля [6] (или, как отмечается в [2], бесконечные времена).

Рентгеноструктурные исследования материала ПКР-7М [4] показывают, что наряду с параэлектрической кубической фазой до температуры 600 К существуют небольшие кластеры тетрагональной фазы. Как видно из рис. 1, в этой температурной точке начинается слабая нелинейная зависимость c_p и α от температуры.

Следует отметить, что в температурной области РСФП (где образуются наноразмерные полярные области) коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее. Такое поведение α может быть обусловлено диполь-дипольным взаимодействием полярных областей, которые возникают и развиваются в этом диапазоне. Дальнедействующие силы притяжения приводят к понижению частот колебаний акустических ветвей фононного спектра вблизи границы зоны Бриллюэна.

Отметим также, что в области размытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис.

На основании проведенных исследований теплофизических свойств и с учетом результатов структурных работ по этим материалам можно заключить, что в ансамбле наноразмерных полярных областей, хаотически распределенных по объему кристалла, спонтанного фазового перехода из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу и из релаксорного в „нормальное“ сегнетоэлектрическое состояние не происходит. Для того чтобы эти фазовые переходы происходили, необходимы внешние электрические поля или достаточно большие времена.

Список литературы

- [1] В.А. Исупов. ФТТ **38**, 1326 (1996).
- [2] V.A. Isupov. Phys. Status. Solidi B **213**, 211 (1999).
- [3] E.V. Colla, E.Yu. Koroleva, N.M. Okuneva, S.B. Vakhrushev. Phys. Rev. Lett. **74**, 1681 (1995).
- [4] Е.Д. Якушкин. ФТТ **46**, 325 (2004).
- [5] Я.Б. Богосова, Г.М. Константинова, М.Ф. Куприянов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 89 (1993).
- [6] G. Haerling, C. Land. J. Am. Cer. Soc. **54**, 1 (1971).