

06

Калорические характеристики PbTiO_3 в области сегнетоэлектрического фазового перехода

© Е.А. Михалёва^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2}, М.В. Горев^{1,2}, М.С. Молокеев², А.В. Черепашин²,
А.В. Карташев², Н.В. Михашенок², К.А. Саблина²

¹ Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия,

² Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

E-mail: katerina@iph.krasn.ru, flerov@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 13 марта 2012 г.)

Выполнены измерения теплоемкости и теплового расширения керамического образца PbTiO_3 в интервале температур 80–970 К. На основе анализа экспериментальных данных в рамках термодинамической теории фазовых переходов, электрического уравнения состояния $P(T, E)$, уравнения Пиппарда и диаграммы $S(T, p)$ исследованы электрокалорическая и барокалорическая эффективность титаната свинца в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12-08-00079) и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2.).

1. Введение

Титанат свинца относится к ряду давно известных, но до сих пор активно изучаемых сегнетоэлектриков [1,2]. Фазовый переход между параэлектрической и сегнетоэлектрической фазами в PbTiO_3 , характеризуемый как структурное превращение первого рода, близкое к трикритической точке, имеет место при температуре $T_0 = 763$ К и связан с изменением симметрии $Pm-3m \rightarrow P4mm$. Обилие разнообразной информации о физических и структурных свойствах, казалось бы, с полным основанием позволяет рассматривать титанат свинца в качестве модельного сегнетоэлектрика. Однако ряд причин затрудняет формирование единой точки зрения относительно деталей механизма фазового перехода. Так, например, с одной стороны, получение хорошо спеченных поликристаллических образцов затруднено вследствие летучести окиси свинца при высоких температурах, вызывающей нарушение стехиометрии соотношения окислов [2]. С другой стороны, выращенные различными методами кристаллы даже при комнатной температуре обладают значительной проводимостью $10^{-8} - 10^{-11} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$, что затрудняет исследование диэлектрических свойств [3,4]. Отсюда, в частности, проистекает и существенная неоднозначность в величинах константы Кюри–Вейсса и поляризации насыщения, значения которых по данным разных исследований колеблются в интервалах $C_{C-W} = (1.1 - 7.9) \cdot 10^5$ К и $P_s = (40 - 80) \mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$ [3,4]. По этой же причине до сих пор нет сведений о пьезоэлектрических параметрах PbTiO_3 [5].

Сравнительно недавно было обнаружено, что при добавлении титаната свинца к релаксорным системам полученные материалы, например твердые растворы $x\text{Pb}(\text{Me}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - (1-x)\text{PbTiO}_3$ ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Zn}$), обла-

дают рядом замечательных свойств. Во-первых, оказалось, что твердые растворы характеризуются очень высокими значениями пьезоэлектрических коэффициентов [6]. Во-вторых, не менее замечательным является наличие в них сегнетоэлектрических фазовых переходов при температурах, существенно более низких по сравнению с T_0 в PbTiO_3 . И, в-третьих, установлено, что указанным твердым растворам свойственны в области превращений довольно значительные величины интенсивного электрокалорического эффекта (ЭКЭ) $\Delta T_{\text{AD}}^{\text{ECE}}$ [7–9]. Можно предположить, что природа последнего явления обусловлена высокой электрокалорической эффективностью титаната свинца. Однако до сих пор, насколько нам известно, информация об ЭКЭ в PbTiO_3 отсутствует. Вполне вероятно, что это обстоятельство связано с затруднениями прямых экспериментальных исследований, обусловленных, во-первых, упоминавшейся выше высокой проводимостью как керамических, так и кристаллических образцов (затрудняющей, как показано в [10], определение интенсивного ЭКЭ) и, во-вторых, высокой температурой фазового перехода. В этом случае весьма плодотворным может оказаться подход, развитый недавно в [11]. На примере ряда сегнетоэлектриков нами показана возможность надежного определения интенсивного и экстенсивного ЭКЭ на основе анализа калориметрических и диэлектрических данных в рамках электрического уравнения состояния.

Исторически сложилось отнесение сегнетоэлектрического фазового перехода в PbTiO_3 к превращениям типа смещения [12]. И это несмотря на довольно значительную величину соответствующего изменения энтропии $\Delta S_0 \approx 0.8R > R \ln 2$ (R — газовая постоянная), обнаруженную буквально в первых поисковых калориметрических исследованиях [13]. Вполне вероятно, не последнюю роль здесь сыграл подход к классификации

механизмов структурных искажений в сегнетоэлектриках на основе величины константы Кюри–Вейсса, значения которой оказались довольно близкими для PbTiO_3 (170 000 К) и BaTiO_3 (150 000 К) [12]. Структурные исследования титаната бария показали, что появление дипольного момента действительно связано с небольшими смещениями атомов титана и кислорода. И найденное изменение энтропии $\Delta S_0 \approx 0.06R \ll R \ln 2$ [12], связанное со структурными искажениями, соответствовало характеристике фазового перехода в BaTiO_3 как превращения типа смещения. Что касается титаната свинца, то в ряде работ обнаружено позиционное разупорядочение атомов свинца в кубической фазе, которые частично или полностью упорядочиваются в фазе $P4mm$ [14,15]. Определенные из калориметрических данных величины энтропии перехода $\Delta S_0 \approx (5.8-7.3) \text{ J/mol} \cdot \text{K} > R \ln 2$ подтверждают наличие в PbTiO_3 перехода порядок–беспорядок [13,16,17].

Как показал анализ зависимостей полной энтропии от температуры и давления $S(T, p)$ для случая переходов порядок–беспорядок [11], сравнительно большие величины энтропии фазового перехода позволяют предполагать наличие в материале и значительного барокалорического эффекта (БКЭ). Правда, при этом немалую роль играет и величина барического коэффициента dT/dp , характеризующего восприимчивость температуры перехода к гидростатическому давлению. Информация о последнем параметре для PbTiO_3 носит неоднозначный характер. Величины определенных в работах [18–21] коэффициентов dT/dp варьируются в широких пределах $-(4 \div 18) \text{ K/kbar}$. Надежно установленным можно считать только, что барический коэффициент является нелинейной функцией давления. Но какова его величина при начальных условиях $p = 0$, достоверно не известно. Однако сведения такого рода можно получить из сопоставления температурных зависимостей теплоемкости и коэффициента теплового расширения в области фазового превращения в рамках соотношения Пиппарда [22].

Из сказанного выше ясно, что исследования теплофизических свойств, на которые не оказывает влияния величина проводимости образца, позволяют выполнить хоть и косвенные, но надежные оценки электрокалорической и барокалорической эффективности материалов. Безусловно, наиболее достоверная информация может быть получена при анализе данных о разных свойствах, исследованных на одном и том же образце.

В настоящей работе с целью определения интенсивных и экстенсивных параметров ЭКЭ и БКЭ в области сегнетоэлектрического фазового перехода выполнены исследования теплоемкости и теплового расширения PbTiO_3 в широком интервале температур.

2. Синтез, характеристика образцов, методы исследований

Образцы PbTiO_3 приготовлены по традиционной керамической технологии. В качестве исходных реактивов

использовались PbO и TiO_2 квалификации ОСЧ, которые смешивались в стехиометрической пропорции 1 : 1. Из полученной гомогенной смеси были спрессованы таблетки, на которых проводился твердофазный синтез в воздушной атмосфере при 800°C в течение 24 h. Приготовленные образцы перетирались в агатовой ступке, и полученный порошок был паспортизован с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра ДРОН-2 при комнатной температуре. Рентгенограмма соответствовала тетрагональной симметрии с параметрами ячейки $a = 3.90061(7) \text{ \AA}$, $c = 4.1522(1) \text{ \AA}$ и величиной спонтанной деформации $c/a = 1.0645$, которые удовлетворительно соответствуют параметрам, определенным ранее на монокристаллических образцах [16]: $a = 3.901(1) \text{ \AA}$, $c = 4.153(2) \text{ \AA}$, $c/a = 1.0646$. Посторонних фаз в синтезированном образце PbTiO_3 не обнаружено.

Высокотемпературные измерения теплоемкости $C_p(T)$ PbTiO_3 от 360 до 970 К проведены на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter фирмы NETZSCH. Эксперименты выполнялись в потоке аргона с расходом 35 ml/min на нескольких образцах с массами 0.014–0.120 g в режимах нагрева и охлаждения со скоростью $dT/dt = 5 \text{ K/min}$. Калибровка калориметра проводилась с использованием стандартных эталонов (In , Ag_2SO_4 , BaCO_3 , K_2CrO_4 , KClO_4). Точность определения температуры состава $\sim (\pm 1 \text{ K})$. Погрешность определения теплоемкости оказалась в пределах, не превышающих 4–5% во всем интервале исследованных температур.

Измерения $C_p(T)$ в низкотемпературной области (80–300 К) были выполнены с помощью адиабатического калориметра на образце массой 0.0926 g в режимах дискретных и непрерывных нагревов. Погрешность определения теплоемкости не превышала 0.5%. Более подробно методические особенности эксперимента описаны в [23].

Тепловое расширение исследовалось на dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне 100–960 К в динамическом режиме со скоростями изменения температуры от 3 до 5 K/min. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовались эталоны из корунда. Измерения проводились в режимах нагрева и охлаждения, что позволяло исследовать гистерезисные явления. Образцы для dilatометрических экспериментов были приготовлены в виде таблеток диаметром 4 mm и высотой $\sim 4.8 \text{ mm}$, спрессованных под давлением $\sim 10 \text{ kbar}$ и подвергнутых спеканию в воздушной атмосфере при 800°C в течение 4 h.

3. Результаты исследований

3.1. Теплоемкость. Результаты измерений на синхронном термоанализаторе температурных зависимостей теплового потока $Q(T)$ через образец PbTiO_3 представлены на рис. 1, а. Видно, что аномалии, связанные

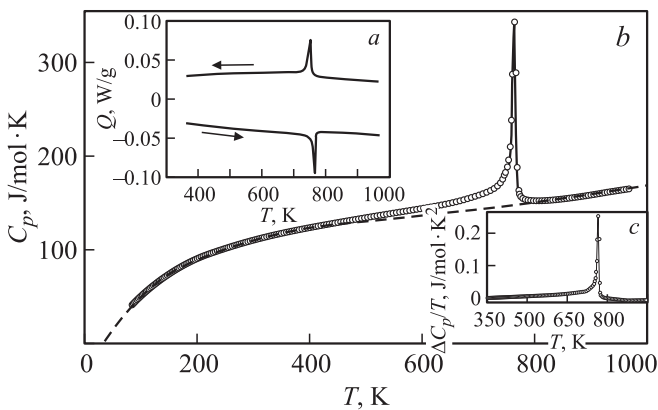


Рис. 1. Зависимость теплового потока Q от температуры в режимах нагрева и охлаждения (а). Температурная зависимость молярной (b) и относительной аномальной (c) теплоемкости $PbTiO_3$. Штриховая линия — решеточная теплоемкость.

с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, являются весьма значительными, и поведение $Q(T)$ характеризуется большой величиной температурного гистерезиса, составившего ~ 15 К.

Из данных о тепловом потоке, полученных в режиме нагрева, была рассчитана молярная изобарная теплоемкость титаната свинца. Температура $T_0 = 763$ К, соответствующая максимальному значению теплоемкости и принятая за температуру перехода между сегнето- и параэлектрической фазами в $PbTiO_3$, вполне удовлетворительно совпадает с температурами, определенными ранее как для кристаллических, так и для керамических образцов [13,16,17].

В результате низкотемпературных исследований $C_p(T)$ на адиабатическом калориметре аномалий теплоемкости не обнаружено. Объединение низко- и высокотемпературных данных выполнено с использованием полиномиальной функции; общий вид теплоемкости показан на рис. 1, b.

Для определения интегральных характеристик фазового перехода выполнено разделение молярной теплоемкости $PbTiO_3$ на регулярную составляющую (решеточную теплоемкость) C_L и аномальный вклад ΔC_p , связанный с возникновением поляризации ниже T_0 . С этой целью экспериментальные данные $C_p(T)$ вдали от T_0 , а именно ниже 300 К и выше 850 К, аппроксимировались уравнением, содержащим функции Дебая и Эйнштейна ($T_D = 332$ К и $T_E = 850$ К) и полином второй степени, учитывающий разность $C_p - V_v$. Зависимость $C_L(T)$ показана штриховой линией на рис. 1, b. Аномальная теплоемкость, определенная как разность $\Delta C_p = C_p - C_L$, присутствует в широких интервалах температур кубической и тетрагональной фаз. Путем интегрирования функции $\Delta C_p(T)$ во всем интервале ее существования (280–850) К определено изменение энтальпии $\Delta H_0 = 5450 \pm 450$ J/mol. Эта величина оказалась ближе к $\Delta H_0 = 4900$ J/mol, установленной в [17],

и существенно превысила значение $\Delta H_0 = 4150$ J/mol, определенное в [16]. Так как в дальнейшем при анализе экспериментальных данных нас будет интересовать главным образом величина $\Delta C_p/T$, то на рис. 1, c показана ее температурная зависимость. Связанное с фазовым переходом изменение энтропии составило $\Delta S_0 = \int (\Delta C_p(T)/T) dT = 8.3 \pm 0.6$ J/mol·K.

3.2. Тепловое расширение. Температурные зависимости линейной деформации $\Delta L/L_0$ и коэффициента линейного теплового расширения α $PbTiO_3$, измеренные в режимах нагрева и охлаждения, показаны на рис. 2. Наблюдалось удовлетворительное согласие результатов, полученных в нескольких сериях измерений. Видно, что для $\Delta L/L_0$ и α характерно аномальное поведение в широкой области температур, как и для теплоемкости (рис. 1, b). В тетрагональной фазе $PbTiO_3$ наблюдается уменьшение линейных, и, таким образом, объемных размеров с ростом температуры. Именно поэтому, в соответствии с уравнением Клапейрона–Клаузиуса $dT/dp = \delta V/\delta S$, температура фазового перехода в этом сегнетоэлектрике должна понижаться с ростом давления, что и обнаружено в работах [18–21]. Температура минимума коэффициента расширения $T_{min} = 767.5$ К, принятая за температуру фазового перехода, и величина температурного гистерезиса $\delta T_0 = 15$ К удовлетворительно согласуются с параметрами, определенными в калориметрических измерениях. Аномальный вклад в $\alpha(T)$ присутствует в широкой области температур сегнетоэлектрической фазы (рис. 2, a).

В низкотемпературной области обнаружены аномалии $\Delta L/L_0(T)$ и $\alpha(T)$ при ~ 250 К и ~ 380 К (рис. 3, a), связанные соответственно с увеличением и уменьшением объема образца. Однако в результате рентгеновских исследований на температурных зависимостях параметров решетки аномального поведения при указанных

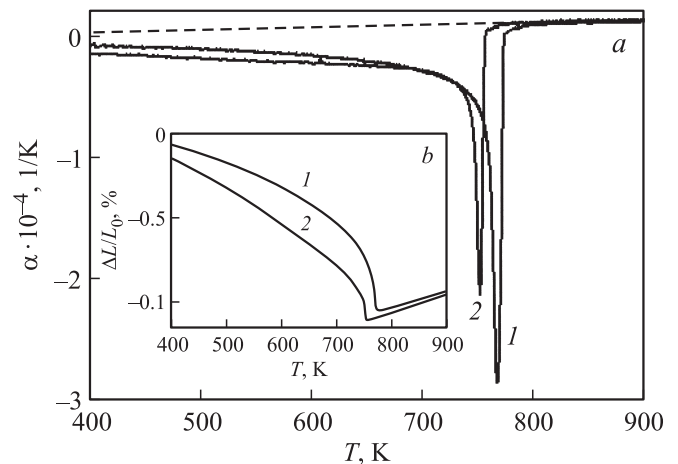


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента линейного теплового расширения (a) и деформации (b), измеренные в режимах нагрева (1) и охлаждения (2), в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Штриховая линия — решеточный вклад.

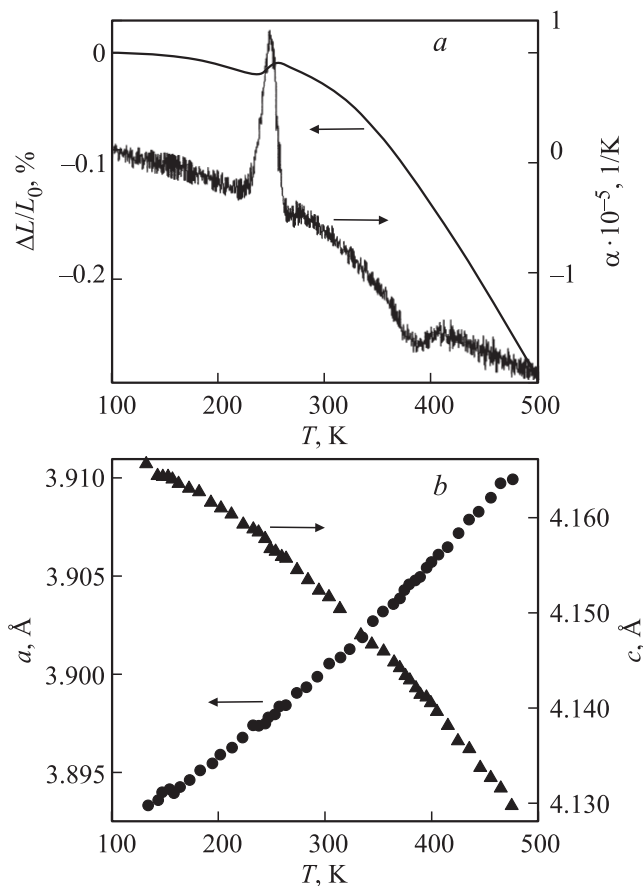


Рис. 3. Результаты низкотемпературных измерений $\Delta L/L_0(T)$ и $\alpha(T)$ (a) и параметров тетрагональной ячейки (b).

температурах не наблюдалось (рис. 3, b). Не обнаружено также каких-либо аномалий и при исследовании диэлектрической проницаемости.

4. Анализ и обсуждение результатов

Вопрос о низкотемпературных фазовых переходах в PbTiO_3 обсуждался многими исследователями, и до сих пор нет единого мнения о возможности их существования. Аномальное поведение в тетрагональной фазе наблюдалось на температурных зависимостях поляризации и диэлектрической проницаемости [24], двупреломления [25] и теплового расширения [2]. Однако при этом соответствующие температуры аномалий сильно отличались, что наводило на мысль о связи наблюдаемых явлений с индивидуальными особенностями образцов. Однако данные, полученные нами на одном образце, показали аномальное поведение $\Delta L/L_0(T)$ и отсутствие его в $C_p(T)$, $a(T)$ и $c(T)$.

4.1. О механизме фазового перехода $Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$. Определенная нами энтропия фазового перехода в PbTiO_3 $\Delta S_0 = 8.3 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ удовлетворительно согласуется с данными $\Delta S_0 = (7.7\text{--}8.6) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, полученными в [17,26]. Очевидно, что столь значитель-

ные величины $\Delta S_0 \approx R(\ln 2.5 - \ln 2.8)$ не соответствуют фазовым переходам типа смещения в перовскитоподобных кристаллах, для которых экспериментально установлены весьма небольшие изменения $\Delta S_0 \leq 0.2R$ [27]. Известно, что величина энтропии пропорциональна параметру ангармоничности колебаний критических атомов $\delta \approx \langle x^2 \rangle / a_0^2$ (где $\langle x^2 \rangle$ — амплитуда среднеквадратичного смещения атомов) [12]. Предельному случаю ангармонизма соответствует позиционное (ориентационное) разупорядочение атомов (ионных групп) по нескольким эквивалентным кристаллографическим позициям N_0 . Упорядочение структурных элементов в результате понижения симметрии при фазовом переходе приводят к уменьшению числа эквивалентных позиций N_1 . Соответствующее изменение энтропии должно составить $\Delta S = R \ln N_0/N_1$.

По результатам нейтронных и рентгеновских экспериментов предложена структурная модель PbTiO_3 , в которой атомы Pb разупорядочены в фазе $Pm\bar{3}m$, занимая равновероятно одну из шести позиций, связанных со смещением из положения $(0, 0, 0)$ на $\sim 0.2 \text{ \AA}$ в направлении $\langle 001 \rangle$ [14,15]. В фазе $P4mm$ происходит упорядочение атомов свинца в одном положении. При этом изменение энтропии должно составить $\Delta S = R \ln 6$. Экспериментально установленная нами величина оказалась меньше $\Delta S_0 = R \ln 2.8$. Таким образом, можно предположить, что атомы Pb при $T < T_0$ остаются разупорядоченными.

4.2. Электрокалорический эффект. Выше упоминалось, что ЭКЭ может быть довольно надежно определен с использованием электрического уравнения состояния. Полученные данные об аномальной теплоемкости PbTiO_3 (рис. 1, b) позволяют проверить применимость феноменологической теории к описанию фазового перехода $Pm\bar{3}m \rightarrow P4mm$ путем анализа термодинамического потенциала [28]

$$\Delta\Phi = A_T(T - T_c)P^2 + BP^4 + CP^6. \quad (1)$$

В соответствии с одним из следствий теории [29] соотношения между коэффициентами (1) могут быть определены из данных об избыточной теплоемкости при $T < T_0$

$$\left(\frac{\Delta C_p}{T}\right)^{-2} = \left(\frac{2\sqrt{B^2 - 3A_T C}}{A_T^2}\right)^2 + \frac{12C}{A_T^3}(T_0 - T). \quad (2)$$

Анализ применимости уравнения (2) для описания данных, приведенных на рис. 1, c, проводился путем варьирования в широких пределах рассматриваемых интервалов температур. На рис. 4 представлены оптимальные результаты аппроксимации. Квадрат обратной относительной избыточной теплоемкости оказался линейной функцией температуры в весьма широком интервале $\Delta T_L = (600\text{--}750) \text{ K}$. Отклонения данных от зависимости (2) по мере приближения к T_0 связаны с размытием скрытой теплоты перехода, которое в керамическом образце неизбежно.

Из зависимости $(\Delta C_p/T)^{-2}(T)$ были получены сведения о соотношениях коэффициентов потенциала (1): $B/(A_T)^2 = -9(J/mol \cdot K^2)^{-1}$ и $C/(A_T)^3 = 2.5(J/mol \cdot K^{3/2})^{-2}$. Для определения непосредственно величин коэффициентов не хватает данных о температурной зависимости диэлектрической проницаемости, из которой рассчитывается константа Кюри–Вейсса C_{C-W} и связанный с ней коэффициент $A_T = 2\pi/C_{C-W}$. Как отмечено выше, в соответствии с данными разных исследователей, величины C_{C-W} для $PbTiO_3$ варьируются в очень широких пределах [3,4]. Это обстоятельство, безусловно, в немалой степени определяется включаемым в анализ интервалом температур. Например, в [16] было показано, что для одного и того же образца могут быть выбраны значения C_{C-W} , отличающиеся почти в два раза. В то же время константа C_{C-W} является размерной характеристикой близости фазового перехода к трикритической точке, так как связана с разностью между температурами фазового перехода

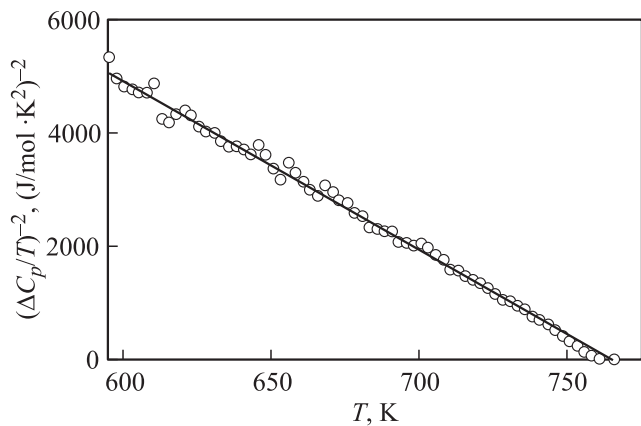


Рис. 4. Поведение аномальной теплоемкости $PbTiO_3$ в фазе $P4mm$ в соответствии с уравнением (2).

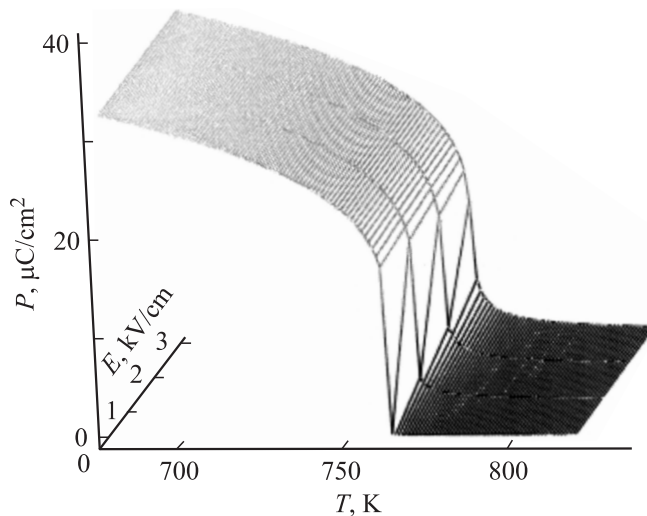


Рис. 5. Термодинамическая поверхность $P-E-T$ сегнетоэлектрика $PbTiO_3$.

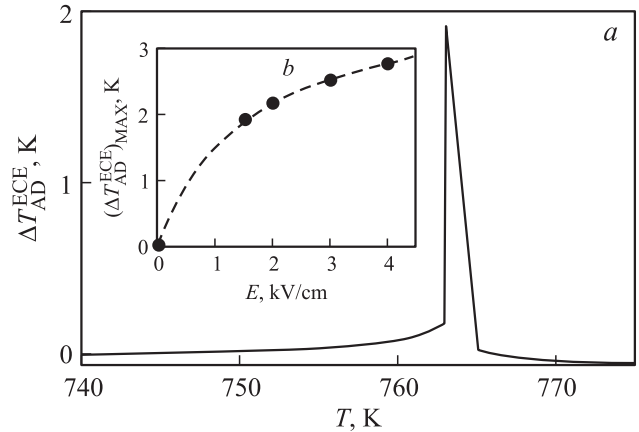


Рис. 6. Температурная зависимость интенсивного ЭКЭ для $PbTiO_3$ в электрическом поле $E = 1.5 kV/cm$ (a). Влияние электрического поля на $(\Delta T_{AD}^{ECE})_{MAX}$ (b).

первого рода T_0 и Кюри–Вейсса T_C . С использованием найденных соотношений коэффициентов (1) и уравнения $T_0 - T_C = B^2/4A_T C$ [29] мы определили искомую разность $T_0 - T_C = 8.1 K$. В соответствии с этой величиной выбрана $C_{C-W} = 5.7 \cdot 10^5 K$. В результате величины коэффициентов оказались равны: $A_T = 1.1 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, $B = -2.9 \cdot 10^{-8} (J/mol)^{-1}$, $C = 4.6 \cdot 10^{-13} (J/mol)^{-2}$.

Анализ электрического уравнения состояния $-E = 2A_T(T - T_C)P + 4BP^3 + 6CP^5$ позволил построить термодинамическую поверхность $P-E-T$ (рис. 5). Рассчитанная величина поляризации $P_s = 46 \mu C \cdot cm^{-2}$ при комнатной температуре и $E = 0$ вписывается в интервал значений $P_s = (40-80) \mu C \cdot cm^{-2}$, полученных разными авторами [3]. При расчетах мы предполагали, что небольшие электрические поля практически не влияют на коэффициенты термодинамического потенциала. Основанием для такого допущения послужили результаты наших исследований кристаллов семейства гидросульфата аммония [11], которые свидетельствуют об удовлетворительном согласии экспериментальных и рассчитанных температурных зависимостей ЭКЭ.

Изменение температуры сегнетоэлектрика под влиянием внешнего электрического поля в адиабатных условиях представляет собой интенсивный ΔT_{AD}^{ECE} ЭКЭ. Этот параметр можно определить путем анализа поверхности $P-E-T$ в соответствии с уравнением $\Delta T_{AD}^{ECE} = -(T/C_{p,E}) \int (\partial P / \partial T)_{p,E} dE$ [2]

Из рис. 6, a следует, что величина интенсивного ЭКЭ ΔT_{AD}^{ECE} в $PbTiO_3$ даже в полях $\sim 1.5 kV/cm$ оказывается значительной и превосходит соответствующие величины в известных сегнетоэлектриках [10,11]. Однако максимальная величина $(\Delta T_{AD}^{ECE})_{MAX}$ нелинейно зависит от напряженности электрического поля и стремится к насыщению (рис. 6, b).

4.3. Барокалорический эффект. Для оценки барокалорической эффективности $PbTiO_3$ использован подход, предложенный в [11] и основанный на анализе

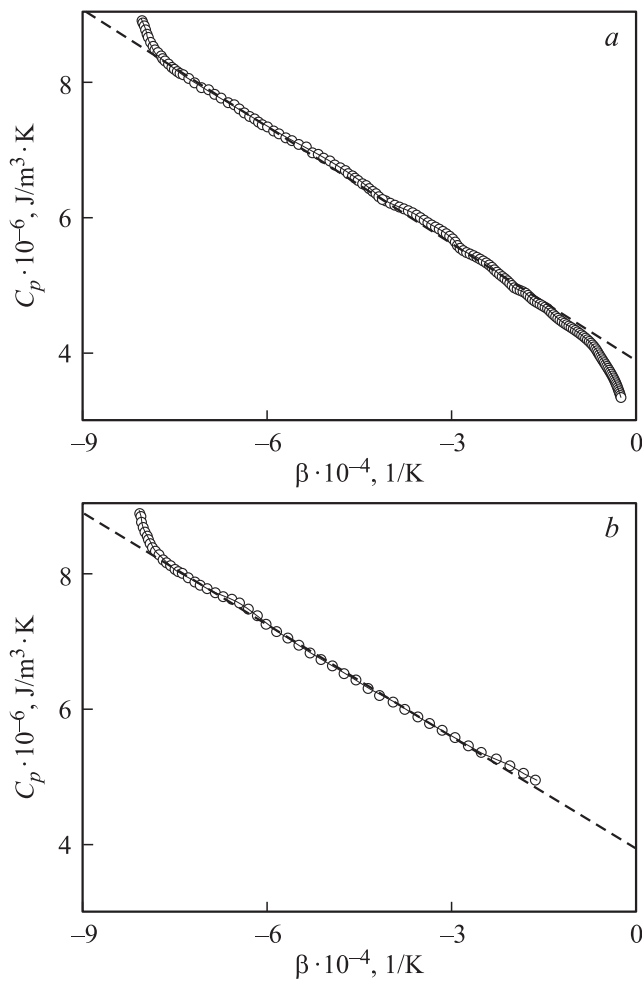


Рис. 7. Соотношение теплоемкости и коэффициента объемного теплового расширения PbTiO_3 при $T < T_0$ (a) и $T > T_0$ (b).

диаграммы энтропия–температура–давление $S-T-p$. Температурное поведение полной энтропии, являющейся суммой решеточного и аномального вкладов $S = S_L + \Delta S_0$, было определено из данных о теплоемкости $S = \int (C_p/T) dT$, полученных в настоящей работе. Исследования влияния гидростатического давления на диэлектрическую проницаемость титана свинца показали [19,30], что при $p \leq 1$ kbar константа Кюри уменьшается с ростом давления незначительно $dC_{C-W}/dp \approx -4.5 \cdot 10^3$ K/kbar, то есть для нашего образца ($C_{C-W} = 5.7 \cdot 10^5$ K) это изменение не превышает 1%. Таким образом, коэффициент A_T в (1) и, соответственно, энтропия фазового перехода, определяемая как $\Delta S = A_T P^2$ [29], мало чувствительны к изменению давления. Сравнительно небольшие давления, безусловно, не окажут существенного влияния и на решеточную энтропию.

Как было указано ранее, сведения о $(dT_0/dp)_{p=0}$ для PbTiO_3 неоднозначны и не всегда достаточно надежны. Так например, в [19] (-8.4 K/kbar) авторы, во-первых, не определяли значение T_0 при $p = 0$, а использовали

данные [30]. И, во-вторых, зависимость $T_0(p)$ исследована для $p > 13$ kbar с дальнейшей экстраполяцией на область давлений 0–13 kbar.

Располагая сведениями о зависимостях $C_p(T)$ и $\alpha(T)$, можно оценить начальный наклон линии фазового перехода $Pm-3m \rightarrow P4mm$ на диаграмме $T-p$, характеризуемый барическим коэффициентом $(dT_0/dp)_{p=0}$, используя уравнение Пиппарда [22]. Соотношение между $C_p(T)$ и $\beta(T)$ описывается линейной зависимостью

$$C_p = \beta V T_0 / (dT_0/dp)_{p=0} + \text{const.} \quad (3)$$

Здесь $\beta = 3\alpha$ — коэффициент объемного теплового расширения.

На рис. 7 экспериментальные данные для сегнето- и параэлектрической фаз представлены в соответствии с уравнением (3).

Видимо, что ожидаемая линейная зависимость между C_p и β выполняется при $T < T_0$ и $T > T_0$ соответственно в интервалах температур 750.6–761.5 K и 764.3–767.8 K. Величины барического коэффициента $(dT_0/dp)_{p=0}$ для обеих фаз оказались равны в пределах точности их определения (-14.0 ± 1.4) K/kbar.

Полученные в работе данные о $S(T)$ и $(dT_0/dp)_{p=0}$ позволяют оценить интенсивный и экстенсивный БКЭ,

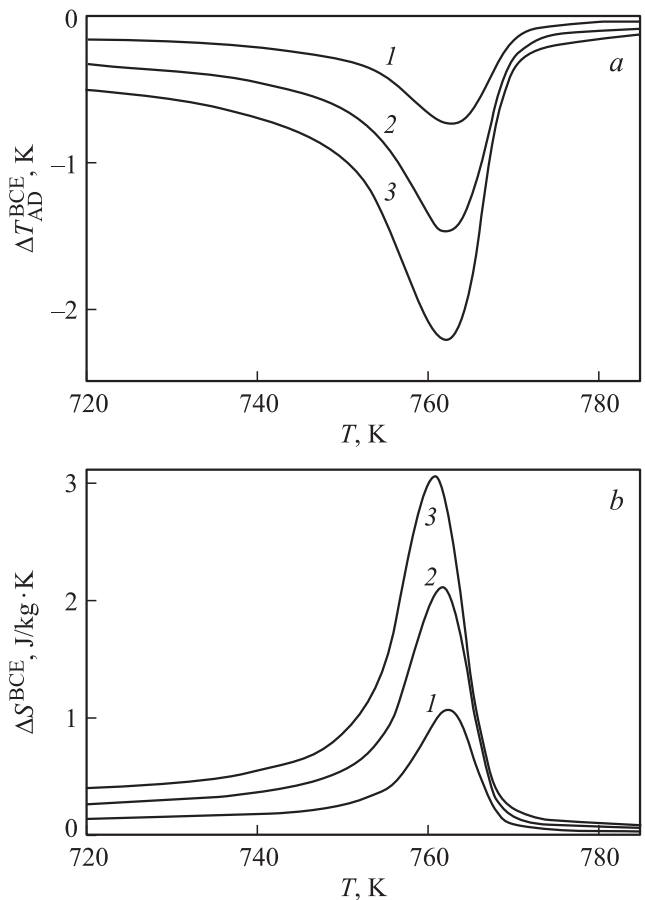


Рис. 8. Температурные зависимости интенсивного (a) и экстенсивного (b) БКЭ при $p = 0.1$ (1); 0.2 (2); 0.3 (3) kbar.

Параметры калорических эффектов в области фазовых переходов в ряде сегнетоэлектриков

Сегнетоэлектрик	T_0, K	$E, kV/cm$	$\Delta T_{AD}^{ECE}, K$	$\Delta S^{ECE}, J/kg \cdot K$	$p, kbar$	$\Delta T_{AD}^{BCE}, K$	$\Delta S^{BCE}, J/kg \cdot K$	Литературная ссылка
$PbTiO_3$	763	1.5	1.9	-2.2	0.260	-1.9	2.7	
NH_4HSO_4	160				0.030	1.9	-80	[11]
0.85PMN-0.15PT (керамика-1mm)	293	16	1.6					[8]
0.93PMN-0.07PT (пленка-210 mm)	298	210	2					[9]

представляющие собой изменение температуры ΔT_{AD}^{BCE} (при $S = const$) и энтропии ΔS^{BCE} (при $T = const$) под влиянием гидростатического давления. Положение аномальной энтропии ΔS_0 на зависимости $S(T)$ (относительно шкалы температур) определяется барическим коэффициентом

$$S(T, p) = S_L(T) + \Delta S_0 \left(T + \frac{dT_0}{dp} \cdot p \right). \quad (4)$$

Величина экстенсивного БКЭ может быть определена как разность полных энтропий под давлением и без давления $\Delta S^{BCE}(T, p) = S(T, p \neq 0) - S(T, p = 0)$.

Связь между ΔS^{BCE} и ΔT_{AD}^{BCE} устанавливается соотношением $\Delta T_{AD}^{BCE} = -(T/C_p)\Delta S^{BCE}$ [31]. В соответствии со знаком dT_0/dp БКЭ в $PbTiO_3$ является обратным — с ростом давления температура понижается, а энтропия растет. Величины интенсивного и экстенсивного БКЭ даже при сравнительно невысоких давлениях оказались весьма большими (рис. 8, а, б).

Представляет интерес определение величин электрического поля и давления, необходимых для реализации одних и тех же значений ΔT_{AD} и ΔS , связанных с ЭКЭ и БКЭ в одном материале. В случае $PbTiO_3$ для получения одинаковых по модулю величин ΔT_{AD}^{ECE} и ΔT_{AD}^{BCE} напряженность электрического поля и гидростатическое давление оказываются весьма низкими (см. таблицу). Из таблицы также видно, что по барокалорической эффективности титанат свинца уступает NH_4HSO_4 вследствие его гигантского барического коэффициента $dT/dp = 76.5 K/kbar$ [11]. С другой стороны, ЭКЭ в твердых растворах на основе релаксоров оказывается более энергозатратным по сравнению с $PbTiO_3$.

Заключение

Поведение аномальной теплоемкости $PbTiO_3$ в широкой области температур удовлетворительно описывается в рамках феноменологической теории фазовых переходов, что позволило надежно определить коэффициенты термодинамического потенциала. Величина энтропии фазового перехода согласуется с моделью разупорядочения атомов свинца в фазе $Pm-3m$, упорядочивающихся в тетрагональной фазе. Анализ электрического уравнения состояния $P(T, E)$ показал, что $PbTiO_3$ обладает

значительными величинами интенсивного и экстенсивного ЭКЭ. Установлена связь между теплоемкостью и тепловым расширением в рамках уравнения Пиппарда и определен барический коэффициент $(dT_0/dp)_{p=0}$. Путем анализа диаграммы $S(T, p)$ исследована барокалорическая эффективность. Показано, что значительные величины ЭКЭ и БКЭ в титанате свинца могут быть реализованы при сравнительно небольших значениях электрического поля и гидростатического давления.

Авторы признательны Е.И. Погорельцеву за результаты измерений диэлектрической проницаемости.

Список литературы

- [1] Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Мир, М. (1965). 556 с.
- [2] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, М. (1971). 476 с.
- [3] Е.Г. Фесенко, В.Г. Гавриляченко, Е.В. Зароченцев. Изв. АН СССР. Сер. физ. **34**, 2541 (1970).
- [4] В.Г. Гавриляченко, Р.И. Спинко, М.А. Мартыненко, Е.Г. Фесенко. ФТТ **5**, 1532 (1970).
- [5] К.С. Александров, Б.П. Сорокин, С.И. Бурков. Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров. СО РАН, Новосибирск (2007). Т. 1. 501 с.
- [6] S.E. Park, T.R. Shrout. J. Appl. Phys. **82**, 1804 (1997).
- [7] M. Valant, L.J. Dunne, A.K. Axelsson, N.M. Alford, G. Manos, J. Perantje, J. Hagberg, H. Jantunen, A. Dabkowski. Phys. Rev. B **81**, 214110 (2010).
- [8] L. Shaobo, L. Yanqiu. Mater. Sci. Eng. B **113**, 46 (2004).
- [9] T.M. Correia, J.S. Young, R.W. Whatmore, J.F. Scott, N.D. Mathur, Q. Zhang. Appl. Phys. Lett. **95**, 182904 (2009).
- [10] И.Н. Флеров, Е.А. Михалева. ФТТ **50**, 461 (2008).
- [11] Е.А. Михалева, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев, М.В. Горев, А.Д. Васильев, Т.Н. Давыдова. ФТТ **53**, 478 (2011).
- [12] В.Г. Вакс. Введение в микроскопическую теорию сегнетоэлектриков. Наука, М. (1973) 328 с.
- [13] G. Shirane, S. Hoshino. J. Phys. Soc. **6**, 265 (1951).
- [14] R.J. Nemes, R.O. Piltz, W.F. Kuhs, Z. Tun, R. Restori. Ferroelectrics **108**, 165 (1990).
- [15] J. Kwapiński, J. Kusz, H. Böhm, J. Dec. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 1825 (2005).
- [16] G.A. Rossetti Jr, N. Maffei. J. Phys.: Cond. Matter **17**, 3953 (2005).

- [17] T. Yoshida, Y. Moriya, T. Tojo, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa. *J. of Thermal Analysis and Calorimetry* **95**, 675 (2009).
- [18] С.С. Кабалкина, Д.Ф. Верещагин. *ДАН СССР* **143**, 818 (1962).
- [19] G.A. Samara. *Ferroelectrics* **2**, 277 (1971).
- [20] A. Sani, M. Hanfland, D. Levy. *J. Solid State Chem.* **167**, 446 (2002).
- [21] С.Г. Джабаров, Д.П. Козленко, С.Е. Кичанов, А.В. Белушкин, Б.Н. Савенко, Р.З. Мехтиева, К. Лате. *ФТТ* **53**, 2185 (2011).
- [22] Н. Парсонидж, Л. Стейвли. *Беспорядок в кристаллах*. Мир, М. (1982) 436 с.
- [23] В.С. Бондарев, А.В. Карташев, А.Г. Козлов, И.Я. Макиевский, И.Н. Флеров, М.В. Горев. *Автоматизация калориметрических установок*. Препринт ИФ СО РАН № 829Ф. Красноярск (2005). 40 с.
- [24] Sh. Nomura, J. Kobayashi. *J. Phys. Soc. Jpn.* **13**, 114 (1958).
- [25] J. Kobayashi, Y. Uesu, Y. Sakemi. *Phys. Rev. B* **28**, 3866 (1983).
- [26] V.G. Bhide, M.S. Hegde, K.G. Deshmukh. *J. Am. Ceram. Soc.* **51**, 565 (1968).
- [27] I.N. Flerov, M.V. Gorev, K.S. Aleksandrov, A. Tressaud, J. Grannec, M. Couzi. *Mater. Sci. Eng. R24*, 81 (1998).
- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1964) 568 с.
- [29] К.С. Александров, И.Н. Флеров. *ФТТ* **21**, 327 (1979).
- [30] J.P. Remeika, A.M. Glass. *Mater. Res. Bull.* **5**, 37 (1970).
- [31] И.Н. Флеров, М.В. Горев, А. Трессо, Н.М. Лапгаш. *Кристаллография* **56**, 13 (2011).