

06,19

Теплофизические свойства сегнетокерамики ПКР-7М в области размытого фазового перехода

© С.Н. Каллаев¹, З.М. Омаров¹, Р.Г. Митаров², С.А. Садыков³¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия² Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия³ Дагестанский государственный университет,
Махачкала, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 7 декабря 2010 г.)

Проведены исследования теплофизических (теплоемкость, коэффициент теплового расширения и деформация) свойств релаксорной пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца ПКР-7М в области температур 200–800 К. Обнаружены размытые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и теплового расширения в широком интервале температур: 270–650 и 450–600 К соответственно. Показано, что аномальное поведение теплоемкости обусловлено проявлением двухуровневых состояний (аномалия Шоттки). Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-96504-р_юг_a) и ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“.

1. Введение

Сегнетокерамика ПКР-7М на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ со структурой типа перовскита принадлежит к интересному классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами, в которых реализуется размытый фазовый переход (так называемые сегнеторелаксоры). В отличие от свойств обычных однородных сегнетоэлектриков фазовый переход в поляризованное состояние и аномалии физических свойств в таких материалах размыты по широкой области температур. Характерной особенностью этих материалов является и то, что в области размытого перехода реализуется нанополярная структура. Известно, что для сегнеторелаксоров можно выделить три характерные температуры: T_d — температура появления наноразмерных полярных областей (температура Бернса), T_m — температура максимума диэлектрической проницаемости, T_c — температура перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного образца), причем $T_d > T_m > T_c$. Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным. Исследования теплофизических свойств (которые в отличие от диэлектрических, структурных и спектральных свойств мало изучены) в широком интервале температур позволяют получить важную информацию о природе физических явлений в релаксорных сегнетоэлектриках.

Настоящая работа посвящена исследованию теплоемкости и теплового расширения многокомпонентной релаксорной керамики ПКР-7М в интервале температур

150–800 К, включающем область размытого фазового перехода.

2. Образец и методы измерений

Материал для исследований ПКР-7М, который относится к пятикомпонентной системе вида $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3 - \Sigma \text{Pb}(B'_{1-x}B''_x)\text{O}_3$, изготовлен в НИИ физики при ЮФУ (Ростов-на-Дону). На фазовой диаграмме концентрационных состояний ПКР-7М принадлежит к тетрагональной границе морфотропной области. Известно, что в ПКР-7М в области температур $T_m = 450$ К реализуется размытый фазовый переход из кубической в тетрагонально-ромбоэдрическую фазу [1,2]. В неполяризованном образце ПКР-7М при комнатной температуре кроме сегнетоэлектрических ромбоэдрической и тетрагональной фаз существует и кубическая фаза (до 50%) [1]. При температуре $T_c = 420$ К (температура „размораживания“ доменов) происходит переход из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние [1,3].

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.

Исследования теплоемкости проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix®. Скорость изменения температуры 5.0 К/мин. Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatометр. Dilатометр с образцом помещался в автоклав, в котором поддерживался вакуум до 10^{-2} ммHg. Чувствительность установки к смещению 10^{-9} м, погрешность измере-

ний 3%. Скорость изменения температуры 1.0 K/min. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялись программой для автоматизации теплофизических исследований.

Исследования доменной структуры пьезокерамики ПКР-7М нами осуществлялись на электронном микроскопе ЭВМ-100В методом прямых палладиево-углеродных реплик. Для исследования образцы раскалывались как в направлении, параллельном направлению поляризованности P_r , так и в перпендикулярном направлении. Поверхность сколов затравливалась 5% раствором HCl с добавлением нескольких капель HF в течение 60 с. Для получения реплик образцы помещались в вакуумную установку. В качестве контрастирующего металла применялась платина, одновременно напылялся углерод. Таким образом, объектом исследования являлась платино-углеродная реплика на сетке-подложке.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены поверхности сколов неполяризованной и поляризованной керамики ПКР-7М. В результате воздействия электрического поля ($E_p = 30 \text{ kV/cm}$, $T = 400 \text{ K}$) доменная структура перестраивается к обычному виду (рис. 1, *b*): на сколах образцов просматриваются выходы 90° доменных границ, ориентированных преимущественно нормально к линии действия поля. На сколах, параллельных линии действия поля, в большинстве случаев наблюдается слоистая структура одного направления, близкого к нормальному относительно E_p . Имеется большое количество клиновидных блоков со 180° разворотом спонтанной поляризации в 90° ламинарных доменах. В исследованном материале 90° домены представлены тонкими пластинчато-клиновидными доменами шириной $0.05\text{--}0.3 \mu\text{m}$, с расстоянием между ними, примерно соизмеримым с их шириной (рис. 1, *b*). Таким образом, для ПКР-7М характерна нанополярная доменная структура.

Результаты исследования теплоемкости C_p релаксорной керамики ПКР-7М в интервале температур $150\text{--}800 \text{ K}$, включающем область размытого фазового перехода, представлены на рис. 2. На кривой температурной зависимости теплоемкости в режиме охлаждения образца не наблюдается ярко выраженной аномалии, характерной для традиционных фазовых переходов. Однако в области температур $270\text{--}650 \text{ K}$ на зависимости $C_p(T)$ наблюдается широко размытая особенность теплоемкости (куполообразная аномалия с максимумом в окрестности $T \approx 490 \text{ K}$).

Следует подчеркнуть, что при температуре $T_c = 420 \text{ K}$ (температура перехода из сегнетоэлектрического в релаксорное состояние) на температурных зависимостях теплоемкости C_p (рис. 2) и коэффициента теплового расширения α (рис. 3) ПКР-7М наблюдается характерная для структурного перехода λ -аномалия, причем только

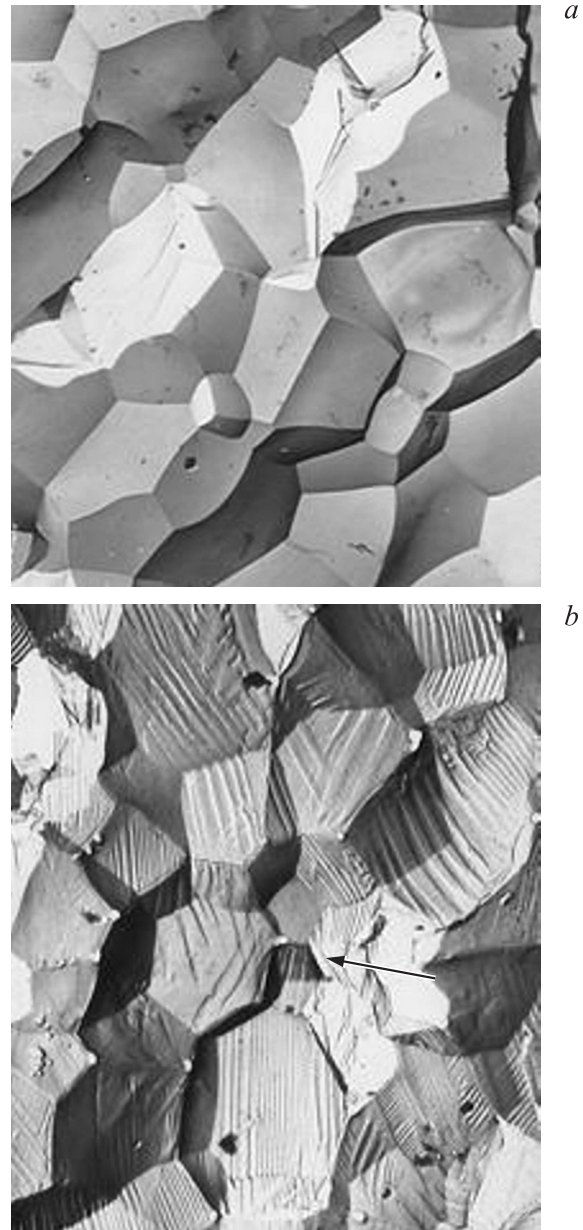


Рис. 1. Поверхность скола неполяризованной керамики ПКР-7М (*a*) и доменная структура поляризованной керамики (*b*); увеличение $\times 10\,700$. Стрелкой указано направление приложенного поля.

в режиме нагрева. Ранее нами было показано [3], что при комнатной температуре в керамике ПКР-7М на больших временах (более 5 h) в отсутствие внешнего поля или под действием электрического поля (рис. 1, *b*) идет процесс слияния полярных областей и образования сегнетоэлектрической доменной структуры, которая в режиме нагрева при $T_d = 420 \text{ K}$ распадается.

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фоновую теплоемкость. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить

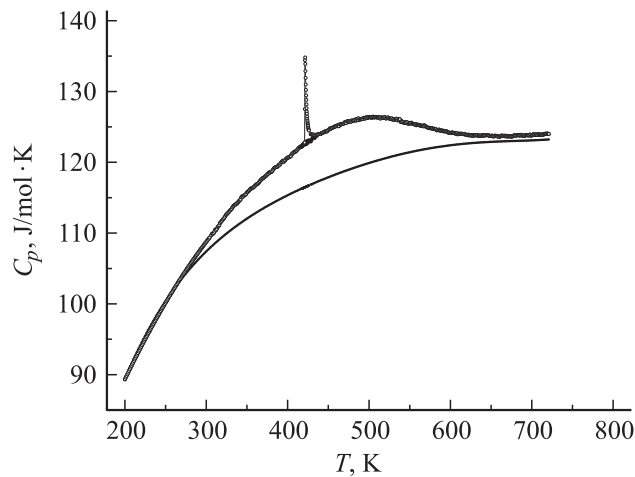


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости керамики ПКР-7М. Точки — эксперимент, линия — результаты расчета фоновой теплоемкости с помощью комбинации функций Дебая и Эйнштейна.

по экспериментальным данным сжимаемости K_T и коэффициента теплового расширения α : $C_p - C_v = V\alpha^2 T / K_T$, где V — молярный объем. Данные по сжимаемости ПКР-7М в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фоновую теплоемкость использованы данные для коэффициента расширения (рис. 3) и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ [4], родственной ПКР-7М. Это значение модуля объемной сжимаемости составляет $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ Pa}^{-1}$. На основании указанных данных ангармонический вклад в фоновую теплоемкость ПКР-7М при 700 К составил примерно $1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, т.е. менее 1% от общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена низким коэффициентом теплового расширения ПКР-7М. В силу малости этой величины при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание. Коэффициент теплового расширения ПКР-7М в интервале 150–800 К меняется от $2.0 \cdot 10^{-6}$ до $9.0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 3).

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновой и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фоновую теплоемкость соединенной суммой функций Дебая и Эйнштейна,

$$C_p^0 \sim [D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T)], \quad (1)$$

где Θ_D и Θ_E — характеристические дебаевская и эйнштейновская температуры. Результаты анализа наших данных по теплоемкости ПКР-7М дают величины $\Theta_D \approx 440 \text{ K}$ и $\Theta_E \approx 425 \text{ K}$. Результаты расчета фоновой теплоемкости с помощью комбинации функций Дебая и Эйнштейна показаны линией на рис. 2. В интервале температур 270–650 К наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой

теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 4). В интервале 120–250 К теплоемкость с понижением температуры уменьшается почти линейно (рис. 2). Такая зависимость теплоемкости

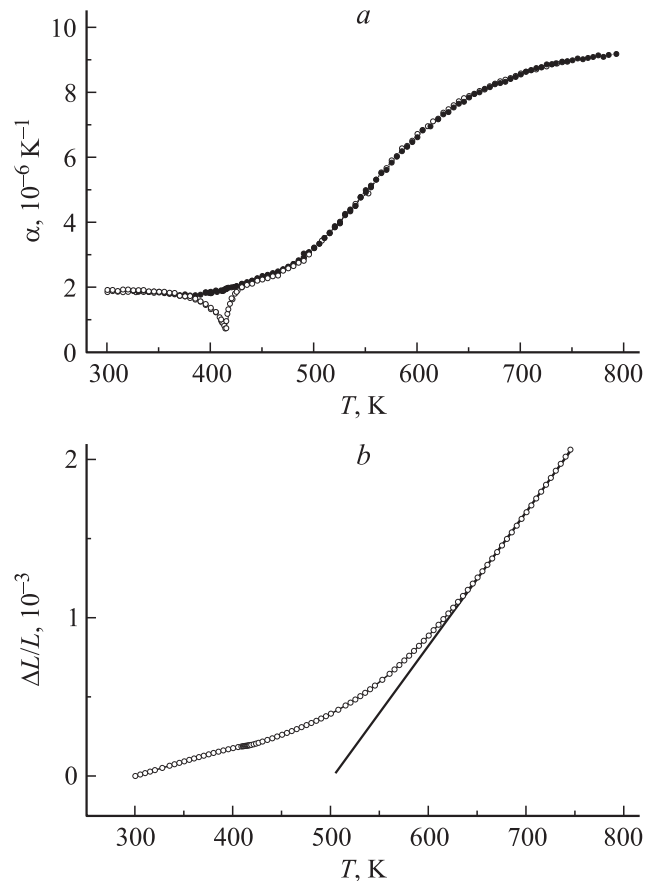


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения (а) и деформации (б) керамики ПКР-7М. Точки — экспериментальные данные, линия — аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (5).

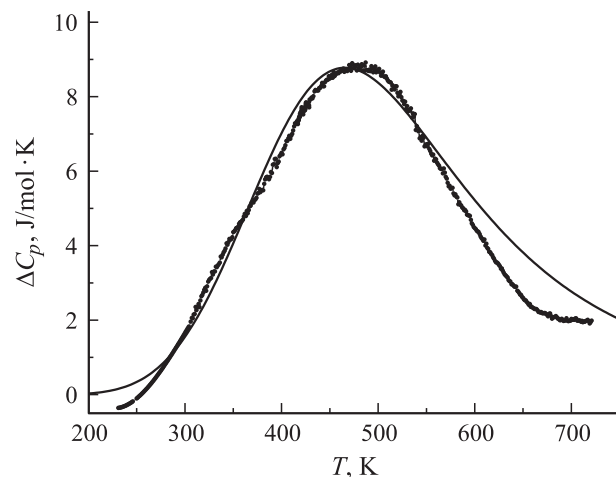


Рис. 4. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости керамики ПКР-7М. Точки — эксперимент, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (4).

от температуры характерна для большого числа кристаллов [5]; это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

Аномальная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной теплоемкостью и рассчитанной фоновой теплоемкостью: $\Delta C_p = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C_p(T)$ показана на рис. 4. Характер выделенной таким образом теплоемкости позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером ΔE . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером ΔE , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющих две структурно-эквивалентные позиции [6]. В общем случае выражение для теплоемкости Шоттки можно получить, дифференцируя среднюю энергию частиц на энергетических уровнях [7]:

$$\Delta C_p = (kT^2)^{-1}(\langle E_i^2 \rangle - \langle E_i \rangle^2). \quad (2)$$

Выражение для теплоемкости Шоттки для двухуровневой модели имеет вид [7,8]:

$$\Delta C_p/R = D(\Delta E/kT)^2 \times \exp(-\Delta E/kT)/[1 + D \exp(-\Delta E/kT)]^2, \quad (3)$$

где D — отношение кратностей вырождения уровней, R — универсальная газовая постоянная. Так как число атомов, преодолевающих энергетический барьер ΔE , неизвестно, формула (3) для произвольной массы вещества принимает вид

$$\Delta C_p/R = nD(\Delta E/kT)^2 \times \exp(-\Delta E/kT)/[1 + D \exp(-\Delta E/kT)]^2, \quad (4)$$

где n — число молей.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (4), и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC получены модельные параметры $D \approx 242.70$, $\Delta E \approx 0.247$ eV, $n = 0.12$. Согласно экспериментально выделенной $\Delta C(T)$ с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достаточно хорошее (рис. 4). Это свидетельствует о том, что количество атомов, переходящих на лежащий выше энергетический уровень (или меняющих свои позиции), составляет примерно 0.12 моля одного из элементов (или группы элементов), входящих в состав ПКР-7М.

Результаты исследования температурной зависимости деформации и коэффициента теплового расширения α керамики ПКР-7М приведены на рис. 3. Как видно из рис. 3 на температурных зависимостях α и деформации при температурах 450 и 600 К наблюдаются слабовыраженные аномалии. При этом аномалия $\alpha(T)$ при 450 К совпадает с T_m на температурной зависимости диэлектрической проницаемости [1,2]. Для аппроксимации удлинения $\Delta L/L(T)$ при высоких температурах

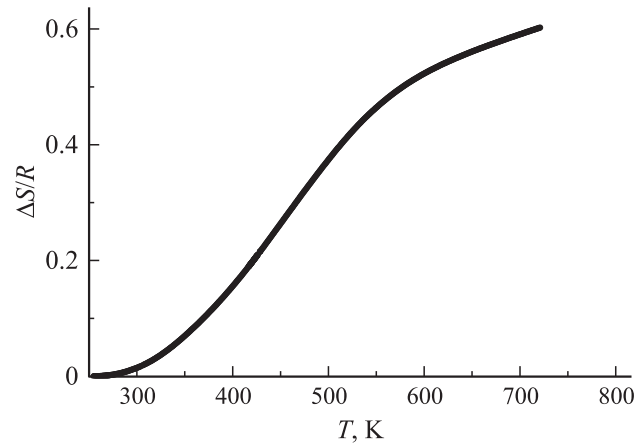


Рис. 5. Температурная зависимость аномальной энтропии фазового перехода в керамике ПКР-7М.

обычно используется уравнение, описывающее линейную зависимость,

$$\Delta L/L(T) = a + bT. \quad (5)$$

В температурной области размытого фазового перехода $T_d > T > T_m$ (450–600 К), где идет процесс образования наноразмерных полярных областей, коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее (рис. 3).

Связанное с аномальным поведением теплоемкости изменение энтропии, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$, показано на рис. 5.

Рассмотрим приведенные результаты с учетом особенностей структуры керамики ПКР-7М. Необычные свойства параэлектрической фазы в сегнеторелаксорах при температурах $T \gg T_m$ наблюдались разными методами. Так, в керамике ПКР-7М в [1] обнаружены спонтанно-поляризованные области тетрагональной фазы (размерами 80 nm) ниже 600 К. Эту температуру, при которой происходит образование наноразмерных полярных областей, обычно называют температурой Бернса T_d . При T_d происходит фазовый переход, который приводит к тетрагональному искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопической поляризации не возникает.

В нашем случае аномальное поведение теплоемкости ПКР-7М экспериментально начинает наблюдаться ниже 650 К, что почти на 50–60 К выше соответствующей температуры Бернса T_d , определенной на основании рентгеновских исследований в [1]. Размытость аномалии теплоемкости, возможно, обусловлена тем, что температуры фазового перехода в отдельных наноразмерных областях различаются.

Следует отметить, что температура максимума диэлектрической проницаемости ПКР-7М $T_m = 450$ К [1,2] не совпадает с температурой максимума аномальной теплоемкости 490 К. Возможно, эта температура T_m

соответствует фазовому переходу при понижении температуры из состояния с полным беспорядком локальных диполей в состояние с частичным их упорядочением в масштабе нанодоменов.

Согласно рентгеновскому эксперименту [1], при $T \sim 600$ К с понижением температуры начинается заметный рост нанообластей с тетрагональным искажением решетки по всему объему образца ПКР-7М. Электростатическое взаимодействие таких полярных областей создает в окружающей параэлектрической среде сложную картину механических напряжений [9]. Поэтому в области этой температуры можно ожидать аномального поведения тепловой деформации в ПКР-7М, что и наблюдалось нами экспериментально (отклонение деформации от регулярного поведения) в области ~ 600 К (рис. 3).

Ранее [10,11] считалось, что температура аномального вклада в деформацию соответствует температуре Бернса T_d . Однако наши калориметрические исследования для ПКР-7М и их сравнительный анализ со структурными данными свидетельствуют о том, что области с локальной поляризацией в ПКР-7М (как и в PLZT [12]) начинают возникать при более высоких температурах, т.е. температура Бернса T_d заметно выше температуры отклонения деформации от регулярного поведения.

Как видно из рис. 5, величина изменения энтропии ПКР-7М в области размытого фазового перехода (как и для PLZT, PMN [12,13]) составляет $\Delta S \approx 0.6R$. Этот факт указывает на то, что заметную роль в формировании нанополярных областей играют процессы типа порядок–беспорядок, связанные с упорядочением ионов ниже температуры Бернса.

4. Заключение

Таким образом, на основании полученных результатов и литературных данных можно предположить следующее. В керамике ПКР-7М при понижении температуры при температуре Бернса $T_d \approx 650$ К происходит фазовый переход с образованием в неполярной кубической фазе нанообластей с локальной поляризацией (тетрагональной структуры), которые распределены случайным образом, так что макроскопической поляризации в образце не возникает вплоть до комнатных температур. Аномальное поведение теплоемкости в области температур 270–650 К и теплового расширения в области 450–600 К обусловлено ростом, изменениями и взаимодействиями, происходящими в системе реориентируемых областей.

Характер температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части сегнеторелаксора ПКР-7М позволяет однозначно констатировать отсутствие термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости, а также отсутствие спонтанного фазового перехода из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние. В области раз-

мытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода в сегнетокерамических материалах. Сегнетоэлектрический фазовый переход наблюдается только при нагревании.

Список литературы

- [1] Я.Б. Богосова, Г.М. Константинов, М.Ф. Куприянов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 89 (1993).
- [2] О.В. Наскалова, С.И. Раевская, Ю.Н. Захаров, В.З. Бородин, И.П. Раевский, Л.А. Резниченко, Г.П. Петин. Тр. Междунар. симп. „Порядок, беспорядок и свойства оксидов“ (ODPO-6). Ростов н/Д (2003). С. 115.
- [3] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, А.Р. Билалов, М.Х. Рабаданов, С.А. Садыков, К. Борманис. ФТТ **51**, 1436 (2009).
- [4] J. Rouquette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet, R. Astier, J.M. Léger, F. Gorelli. Phys. Rev. B **65**, 214 102 (2002).
- [5] Б.А. Струков, К.А. Минаева, Т.Л. Скоморохова, В.А. Исупов. ФТТ **8**, 972 (1966).
- [6] Е.Д. Якушкин. ФТТ **46**, 325 (2004).
- [7] В.П. Жузе. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976).
- [9] V.A. Isupov. Phys. Status Solidi B **213**, 211 (1999).
- [10] A.S. Bhalla, R. Guo, L.E. Cross, G. Burns, F.H. Dacol, Ratnakar R. Neurgaonkar. Phys. Rev. B **36**, 2030 (1987).
- [11] S. Wongasenmai, R. Yummirun, S. Ananta, R. Guo, A.S. Bhalla. Mater. Lett. **62**, 352 (2008).
- [12] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис, С.А. Садыков. ЖЭТФ **138**, 475 (2010).
- [13] Н.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бандарев. ЖЭТФ **123**, 599 (2003).