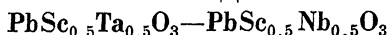


УДК 537.226.4

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ И СТРУКТУРА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ



Л. А. Шебанов, Э. Х. Биркс, К. Я. Борман

В твердых растворах PST—PSN проведены прецизионные рентгеноструктурные исследования, измерения поляризационных характеристик и величины электрокалорического эффекта в области температур $-180 \div +80$ °С. Показано, что большая величина электрокалорического эффекта $\Delta T = 1.0 \div 1.7$ °С обусловлена особенностями перестройки структуры при фазовых переходах I рода в указанных материалах и высокой степенью упорядочения ионов в подрешетке В перовскитной структуры ABO_3 .

В последнее время значительно возрос интерес к изучению электрокалорического эффекта (ЭКЭ), представляющего собой общее свойство диэлектриков изменять свою температуру при наложении внешнего электрического поля в адиабатических условиях. Изучение ЭКЭ в аспекте возможностей практического применения нацелено на выявление веществ, обладающих большой величиной ЭКЭ ($\Delta T = 1$ К и более). В этом случае возможно создание малогабаритных охлаждающих устройств каскадного типа и преобразователей энергии [1]. Большие значения ЭКЭ следует ожидать при индуцированном электрическим полем фазовом переходе (ФП) I рода в сегнетоэлектриках [2], при этом величину ЭКЭ (скачка температуры ΔT при индуцированном ФП) можно оценить на основе ряда микро- и макроскопических характеристик вещества

$$\Delta T = \frac{T_c}{C_E} \frac{dE_c}{dT} \Delta P_c, \tag{1}$$

$$\Delta T = \frac{T_c}{C_E} \frac{dP_c}{dT} \Delta V, \tag{2}$$

где C_E — удельная теплоемкость; ΔP_c , ΔV — скачки спонтанной поляризации и объема в точке ФП T_c ; производные характеризуют сдвиг точки ФП под воздействием электрического поля и давления соответственно.

Применение выражений (1) и (2) для оценки величины ЭКЭ требует одновременного проведения рентгеноструктурных и поляризационных исследований с целью определения соответствующих параметров. Непосредственное экспериментальное определение $\Delta T_{\text{ЭКЭ}}$ служит критерием достоверности проведенных оценок при поиске веществ с большой величиной ЭКЭ.

1. Объекты исследования

Принцип каскадного охлаждения [1] предусматривает образование каскада элементов, каждый из которых последовательно производит за счет ЭКЭ охлаждение при более низкой температуре; при этом суммарное охлаждение равно полному перепаду температур. Поэтому с точки зрения разработки материалов для ЭКЭ рефрижераторов необходимо: 1) наличие

веществ с большой величиной ЭКЭ; 2) возможность целенаправленного смещения температуры максимума ЭКЭ в пределах, определяемых функциональным назначением охлаждающего устройства.

С учетом вышеизложенного в качестве объекта исследования выбран ряд керамических твердых растворов $(1-x) \text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3 - x\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$. Соединения скандонитрата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PSN) и скандотанталата свинца $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$ (PST) являются сегнетоэлектриками со структурой перовскита ABO_3 , испытывающими ФП I рода между сегнето- и параэлектрическими состояниями. Температура перехода и степень размытия зависят от степени упорядочения в перовскитной подрешетке В разновалентных ионов: Sc^{3+} и Nb^{5+} в PSN и Sc^{3+} и Ta^{5+} в PST. Температуры фазовых переходов упорядочения $T_{\Pi} = 1210^\circ\text{C}$ для PSN и 1500°C для PST, ниже которых энергетически более выгодным является упорядоченное состояние с регулярным чередованием ионов V^{3+} и V^{5+} . Однако из-за весьма низкой диффузионной подвижности указанных ионов в плотноупакованной структуре в случае достаточно быстрого охлаждения ниже T_{Π} упорядочение не успевает произойти полностью и при $T \ll T_{\Pi}$ сохраняется состояние с частично упорядоченной или полностью неупорядоченной подрешеткой В. Таким образом, в зависимости от режима термообработки в районе T_{Π} можно получить состояние вещества с различной степенью упорядочения подрешетки В. При этом следует ожидать также изменение величины ЭКЭ, поскольку меняются характеристики ФП I рода.

Исследовались керамические образцы в виде пластин $10 \times 15 \times 0.5$ мм, вырезаемые из крупногабаритных блоков, полученных методом горячего прессования. На большие поверхности пластин наносились электроды при помощи вжигания Ag пасты или вакуумного напыления меди для рентгеноструктурных исследований. Экспериментальная плотность керамики, определенная гидростатическим взвешиванием, составила 97.2—97.4 % от теоретической $\rho_{\text{теор}} = 9.071$ г/см³.

2. Методика исследований

Рентгеноструктурные исследования проводились при помощи дифрактометра ДРОН-УМ1 (Со K_{α} -излучения, Fe β -фильтр), оснащенного низкотемпературной приставкой УРНТ-180; для наложения электрического поля сконструирован специальный высоковольтный ввод. Перекрываемый диапазон температур $-190 \div +60^\circ\text{C}$ и полей ± 20 кВ/см.

Характер искажения кубических элементарных ячеек определялся методом профильного анализа сложных дифракционных линий [3].

Степень упорядочения Ω определяется как нормированная ($\Omega = 1$ для полностью упорядоченного состояния) интегральная интенсивность сверхструктурного максимума, появление которого обусловлено удвоением периода трансляционной идентичности из-за регулярного чередования трех- и пятивалентных ионов перовскитной подрешетки В. Использовалось соотношение

$$(I_{111}/I_{200})_{\text{ЭКЭ}} = \Omega^2 (I_{111}/I_{200})_{\text{теор } \Omega=1}. \quad (3)$$

Расчет интегральных интенсивностей в кинематическом приближении с учетом поправок на аномальную дисперсию показывает, что для чистого PST в случае $\Omega = 1$ $(I_{111}/I_{200})_{\text{теор}} = 1.40$ для Со K_{α} излучения.

В случае PSN $(I_{111}/I_{200})_{\text{теор}} = 0.089$, поэтому рентгенографическое определение Ω с приемлемой точностью возможно лишь для твердых растворов с достаточно большой долей PST.

Кроме того, по расширению сверхструктурных максимумов определяется другая характеристика упорядоченного состояния — характерный размер упорядоченных областей \bar{D} , разделенных так называемыми антифазными границами (граница представляет собой поверхность толщины порядка постоянной ячейки, на границах которой нарушено регулярное

чередование ионов В). Антифазный домен является областью когерентного рассеяния рентгеновского характеристического излучения, размеры которой определяются формулой Селякова—Шэррера

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (4)$$

λ — длина волны рентгеновского излучения; θ — угол дифракции; k — численный коэффициент, близкий к единице, зависящий от формы упорядоченных областей; β — уширение линии из-за малой величины областей когерентного рассеяния $\beta = (B - b + \sqrt{B^2 - b^2})/2$, где B — экспериментальная полуширина сверхструктурных линий, b — полуширина линий эталона. Ввиду близости линий 111, 200 в качестве эталона можно использовать линию 200.

Для измерения управляемого электрическим полем изменения температуры ΔT использовался адиабатический термостат оригинальной конструкции. Измерение ΔT , а также температуры образца фиксировалось с помощью железо-константановой дифференциальной термопары в совокупности с мостом постоянного тока Р-348. Наложение электрического поля величиной 20 кВ/см проводилось с помощью источника высокого напряжения ВС-23. Определение диэлектрических характеристик осуществлялось с использованием стандартной мостовой методики.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

Анализ характера расщепления дифракционных линий ниже температуры фазового перехода $T_c = 2.5^\circ\text{C}$ показывает, что симметрия PST в сегнетофазе ромбоэдрическая (пространственная группа $R3m$ или $R3$) аналогично PSN [4]. Тетрагональный случай исключается ввиду расщепления линии 222, а экспериментально наблюдаемое отношение интенсивностей $I_{222}/I_{22\bar{2}} = 1 : 2$ в совокупности с анализом характера расщепления остальных

Таблица 1

Температурная зависимость критических полей индуцированного ФП в парафазе $\text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$

$T, ^\circ\text{C}$	При наложении поля $E_{k1}\uparrow$, (кВ/см)	При снятии поля $E_{k2}\downarrow$, (кВ/см)
+7.5	8	4
+4.8	6.6	2.6
+2.8	5	0.8

линий однозначно указывает на ромбоэдрическую элементарную ячейку PST ниже точки ФП. Фазовый переход является четким (возникновение расщепления дифракционных линий уверенно фиксируется в интервале температур $\Delta T < 1\text{K}$), и наблюдается небольшой температурный гистерезис порядка 1.5 К при нагревании и охлаждении соответственно. Температурная зависимость ромбоэдрического угла α приводится на рис. 1.

На этом же рисунке приводится температурная зависимость спонтанной поляризации, рассчитанная с учетом известных соотношений

$$P_c^2 \sim \eta \sim \cos \alpha \sim 90^\circ - \alpha = \Delta\alpha, \quad (5)$$

где η — однородный параметр деформации, а замена $\cos \alpha$ на $\Delta\alpha$ оправдана ввиду близости α к 90° . Коэффициент пропорциональности в ромбоэдрическом случае равен $Q_{44}/3$, где Q_{44} — компонента тензора электрострикции. Согласно Сэттеру и Кроссу [6], $P_c = 0.21$ Кл·м⁻² при $T = T_c$, что позволяет рассчитать значение коэффициента пропорциональности в (5) и построить всю кривую, учитывая экспериментальную величину $\Delta\alpha = 0.070^\circ$ при $T = T_c$. Соответствующее расчетное значение $Q_{44} = (8.3 \pm \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$ Кл⁻²·м⁴.

Экспериментально наблюдается положительный скачок объема элементарной ячейки (при охлаждении) $\Delta V = +0.0781 \pm 0.0005 \text{ \AA}^3$, что больше полученного нами значения $\Delta V = 0.047 \text{ \AA}^3$ для тетрагонально-кубического

ФП в BaTiO_3 [6]. Приложение внешнего электрического поля выше T_c позволяет экспериментально по расщеплению линий наблюдать индуцированный ФП в парафазе, если $E > E_{k1}$. Обратный переход при уменьшении напряженности поля наблюдается при $E_{k2} < E_{k1}$. Температурные зависимости E_{k1} и E_{k2} приводятся в табл. 1.

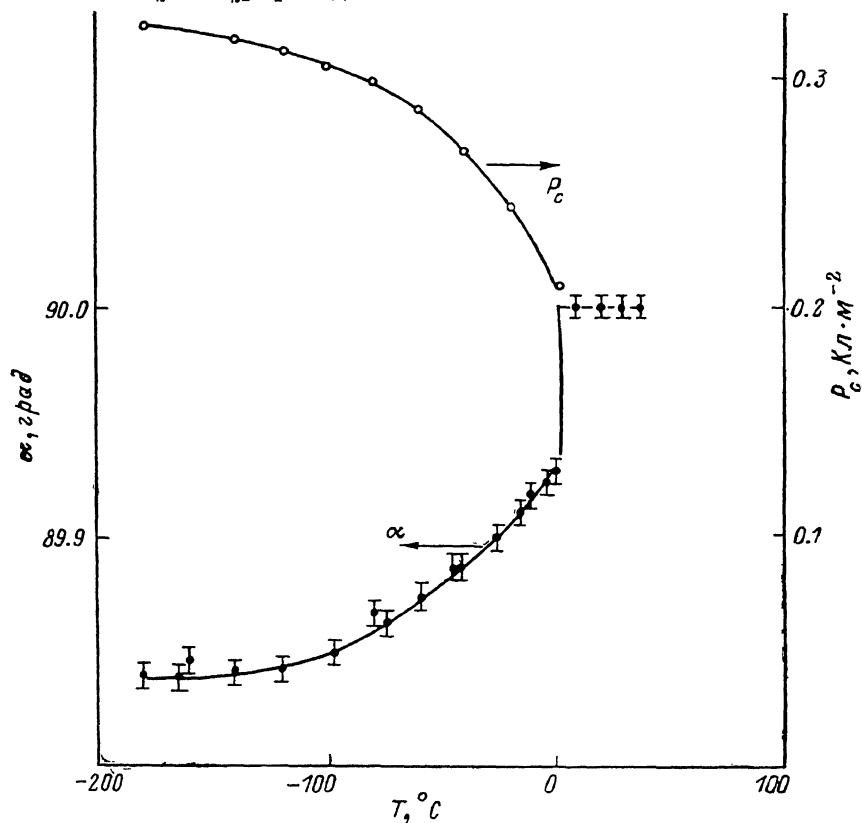


Рис. 1. Температурные зависимости ромбоэдрического угла α и спонтанной поляризации P_c скандотанталата свинца.

Расчитанное из данных табл. 1 значение величины сдвига температуры ФП $dE_k/dT = 0.638 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$. Отметим, что приложение электрического поля величины $E > E_{k1}$ (в полях $\pm 16 \text{ кВ/см}$) в области температур $-2 \div -6 \text{ }^\circ\text{C}$ приводит к заметной обратимой реориентации сегнетоэлектрических доменов (отношение $I_{222}/I_{22\bar{2}}$ при максимальных значениях поля равно 1 : 1 по сравнению с первоначальным 1 : 2 при статистическом распределении ориентации доменов). При более низких температурах про-

Таблица 2

Концентрационные зависимости электрофизических характеристик твердых растворов $(1-x) \text{PbSc}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3 - x \text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$

Состав Nb, мол. %	Температура максимума диэлектрической проницаемости, $^\circ\text{C}$	Диэлектрическая проницаемость в максимуме	Температура максимума ЭКЭ, $^\circ\text{C}$	Максимальная величина ЭКЭ, $^\circ\text{C}$	Характер ФП
0	+2	8100	+2	1.4-1.7	Четкий
5	-2	7000	-2	1.2	То же
10	-3	10400	-5	1.05	Средне размыт
20	+1	8950	0	1.25	То же
30	+8	13100	+10	1.0	» »

цесс переполаризации происходит в основном за счет 180° -ных реориентаций, так как изменения отношения интенсивностей I_{222} и $I_{22\bar{2}}$ под действием поля практически не наблюдается.

Экспериментальное исследование степени упорядочения показало, что в системе твердых растворов $(1-x)\text{PST}-x\text{PSN}$ для использованного способа термообработки наблюдается высокая степень дальнего порядка в подрешетке В (рис. 2). Вплоть до $x=0.4$ значения $\varrho=0.7\div 0.9$. Одновременно при замещении $\text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$ происходит заметное уменьшение упорядоченных областей — антифазных доменов (рис. 2). Поскольку на гра-

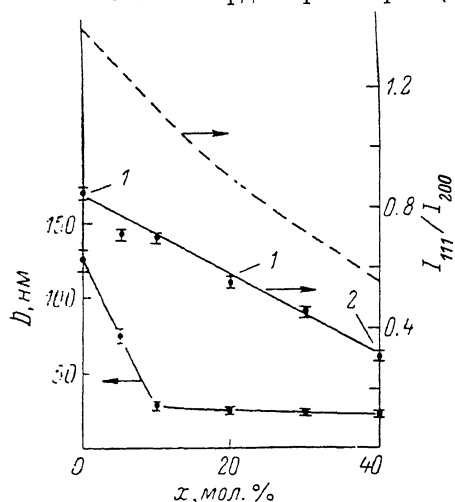


Рис. 2. Концентрационная зависимость отношения интегральных интенсивностей I_{111}/I_{200} и средних размеров антифазных доменов в твердых растворах $(1-x) \cdot \text{PST}-x \text{PSN}$.

Штриховая линия — теоретическая кривая $I_{111}/I_{200}=f(x)$. Рассчитанные, согласно (3), значения параметра упорядочения ϱ для указанных стрелками концентраций x : 1 — 0.80, 2 — 0.74.

ницах антифазных доменов нарушается регулярное чередование ионов B^{3+} и B^{5+} , следует ожидать, что при уменьшении размеров упорядоченных областей будут подавляться экстенсивные макроскопические характеристики (в частности, величина ЭКЭ), определяемые удельным объемом вещества с высокой степенью упорядочения. Это подтверждают экспери-

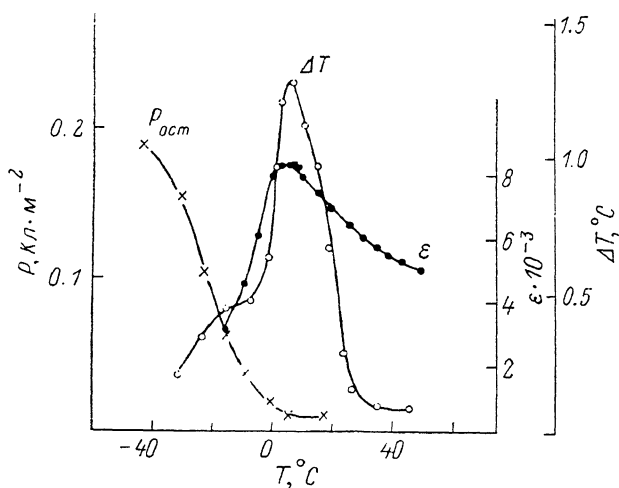


Рис. 3. Температурные зависимости величины ЭКЭ ΔI , диэлектрической проницаемости ϵ и определенной по петлям диэлектрического гистерезиса остаточной поляризации $P_{\text{ост}}$ скандотанталата свинца.

ментальные данные по исследованию диэлектрических и электрокалорических характеристик в системе $\text{PST}-\text{PSN}$, приведенные в табл. 2 и на рис. 3. Выявляется тенденция уменьшения величины ЭКЭ на концентрационном участке, соответствующем крутому спаду величины антифазных доменов и некоторому уменьшению величины ϱ . Немонотонная концентрационная зависимость температур максимумов ϵ и ЭКЭ, по-видимому, объясняется конкурирующим влиянием двух факторов при замещении $\text{Nb} \rightarrow \text{Ta}$ в исходном PST : 1) снижение упорядоченности вызывает сдвиг ФП в сторону низких температур (свойство, известное для чистого PST [7]);

2) собственное влияние замещения тантала на ниобий сдвигает ФП в сторону более высоких температур (ФП в PSN находится в области $+90^\circ\text{C}$). Обращает на себя хорошее совпадение экспериментальной величины ЭКЭ $\Delta T=1.4^\circ\text{C}$ со значением $\Delta T=1.6^\circ\text{C}$, полученным согласно выражению (1) с использованием величины dE_c/dT , согласно результатам проведенных рентгеноструктурных исследований. Таким образом, можно прийти к выводу, что причиной высокого значения ЭКЭ в PST и твердых растворах исследованного ряда действительно является доминирующий вклад в ЭКЭ индуцированного электрическим полем четкого фазового перехода I рода. В дальнейшем актуален поиск систем твердых растворов на основе PST, в которых происходит сдвиг ФП в сторону более низких температур, при сохранении высокой степени упорядоченности подрешетки В и четкого характера ФП I рода.

Л и т е р а т у р а

- [1] Синяевский Ю. В., Пашков Н. Д., Карагузова В. И., Горовой Ю. М. Электро- и магнитокерамические рефрижераторы. — Обзорная информация ЦИНТИхимнефтемаш, сер. ХМ-6. М., 1986. 43 с.
- [2] Биркс Э. Х. В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1984, с. 171—182.
- [3] Шебанов Л. А. В кн.: Фазовые переходы в сегнетоэлектриках со структурой перовскита. Рига, 1974, с. 150—160.
- [4] Штернберг А. Р., Бруверис И. Э., Кните М. Э. и др. В кн.: Физика и химия твердого тела. М.: Изд-во НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1978, в. 10, с. 75—86.
- [5] Setter N., Cross L. E. J. Appl. Phys., 1980, vol. 51, N 8, p. 4356—4360.
- [6] Shebanov L. A. Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 65, N 1, p. 321—325.
- [7] Stenger C. G. F., Burggraaf A. J. Phys. St. Sol. (a), 1977, vol. 61, N 1—2, p. 275—284, 653—664.

Латвийский государственный
университет им. П. Стучки
НИИ физики твердого тела
Рига

Поступило в Редакцию
2 февраля 1988 г.
В окончательной редакции
17 марта 1988 г.