

06,11

Электрокалорический эффект в релаксоре магнониобате-скандониобате свинца

© Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, А.А. Капралов, Г.А. Гаврилов, А.В. Сотников

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: esmirnoffa@gmail.com

(Поступила в Редакцию 17 апреля 2018 г.)

Проведены исследования электрокалорического эффекта, а также диэлектрических, пироэлектрических, акустических и пьезоэлектрических свойств в твердом растворе магнониобата-скандониобата свинца в смещающем электрическом поле. Обсуждаются диэлектрический и электромеханический вклады в пироэлектрический и электрокалорические эффекты.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, грант 18-02-00394.

DOI: 10.21883/FTT.2018.10.46524.111

1. Введение

Релаксоры характеризуются сильной дисперсией диэлектрической проницаемости в частотном диапазоне от миллигерц до гигагерц, при которой температура максимума проницаемости зависит от частоты измерения. По современным представлениям такое поведение определяется существованием полярных нанодоменов (PNR) в параэлектрической матрице [1,2]. Отсутствие сформированной доменной структуры в области релаксорного состояния делает такие среды особенно восприимчивыми к внешним воздействиям, таким как температура, электрическое поле, деформация. Эффекты, возникающие при воздействии электрического поля, такие как индуцированный сегнетоэлектрический переход, диэлектрическая нелинейность, гигантская электрострикция, достаточно хорошо изучены [3,4 и ссылки там же]. В тоже время пироэлектрический и электрокалорический эффект (ECE) исследованы фрагментарно. Электрокалорический эффект определяется как обратимое изменение температуры диэлектрика при воздействии внешнего электрического поля в адиабатическом режиме. Изменение температуры в результате ECE выражается классическим соотношением [5]

$$\delta T = -(T/\rho) \int (1/c_E(T)) (\partial P(E)/\partial T)_E dE, \quad (1)$$

где T — температура, E — напряженность электрического поля, $P(E, T)$ — поляризация, $c_E(T)$ — удельная теплоемкость при постоянной напряженности, ρ — плотность.

По своей природе ECE неразрывно связан с рядом сопутствующих эффектов, таких как пироэлектрический, пьезоэлектрический, а также с тепловым расширением, упругими свойствами и теплоемкостью [6].

Релаксоры являются одним из основных объектов при исследовании ECE. Они сохраняют симметрию

неполярной параэлектрической фазы и не обладают пироэлектрическим, а также пьезоэлектрическим эффектом в области релаксорного состояния. Приложение внешнего электрического поля приводит к появлению полярного направления с преимущественной ориентацией по полю полярных нанодоменов (PNR), которые, согласно современным представлениям о сегнетоэлектриках-релаксорах, существуют и могут также индуцироваться полем в области релаксорного состояния. Подавляющее число релаксоров обладает структурой перовскита с общей формулой $Pb(B'B'')O_3$ с различными неизовалентными катонами в B -положении.

ECE и, в некоторых случаях, суммарный пироэлектрический эффект, активно исследовался в релаксорах — твердых растворах PMN–PT при низких концентрациях PT ($x < 0.25$). Полученная для керамических образцов величина δT варьировалась у разных авторов от 0.4 до 1.71°C [7–10]. Даже у наиболее изученного состава PMN–0.1PT величина δT равнялась и 1.25°C [7], и 0.45°C [8] при измерении одним и тем же методом с использованием термодары. Исследование монокристалла PMN–0.1PT (ориентация 111) показало близкую к керамике величину $\delta T = 1^\circ\text{C}$ [11].

Электрокалорический эффект исследовался в керамических твердых растворах скандотанталата-скандониобата свинца, максимальная величина $\delta T = 1.25^\circ\text{C}$ [12], а для чистого скандониобата свинца — 2°C [13].

ECE исследовался также в керамических образцах-релаксорах классической системы твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_{3-x}\text{BaZrO}_3$ ($x = 0.12$ и 0.2) и максимальная величина δT для состава $x = 0.12$ равнялась, примерно, 1.6°C при поле 2 MV/m [14], а для состава $x = 0.2$, примерно, 4.5°C при поле 14.5 MV/m [15].

Обращает на себя внимание не только разброс полученных величин δT , но и отсутствие данных об индуцированном электрическим полем пироэлектрическом эффекте, а также таких сопутствующих и определяющих вторичный пироэффект свойствах [6], как индуцированный пьезоэффект и упругие свойства.

Все вышесказанное стимулирует комплексное исследование ЕСЕ в сочетании с изучением индуцированного полем пироэлектрического и пьезоэлектрического эффектов, а также упругих свойств. В качестве объекта исследования был выбран твердый раствор магнониобата-скандониобата свинца, релаксорные свойства которого подтверждены изучением диэлектрических, электрострикционных, пироэлектрических свойств, а также акустических аномалий при температурах Бернса и T^* [16,17].

2. Эксперимент

Керамические образцы твердого раствора $0.55\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3 - 0.45\text{PbSc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3 - 0.05\text{MgO}$ (PMN–PSN–M) были изготовлены с помощью реакции в твердой фазе. При синтезе, кроме оксида свинца PbO, использовались промежуточные соединения (прекурсоры) колумбит (MgNb_2O_6) и вольфрамит (ScNbO_4) [16]. Полнота образования твердых растворов контролировалась методом рентгеноструктурного анализа с использованием CuK_α - и CoK_α -излучения (рис. 1). Полученная керамика была однофазной, обладала структурой перовскита. Добавление избытка оксида магния привело к увеличению плотности керамики до 97% от теоретической.

Диэлектрические измерения были выполнены в диапазоне частот от 10 Hz до 1 MHz с помощью измерителя импеданса PSM1735 NumetricQ при амплитуде измерительного поля 1 V/cm. Измерения проводились в режиме медленного нагревания с помощью термоэлектрических

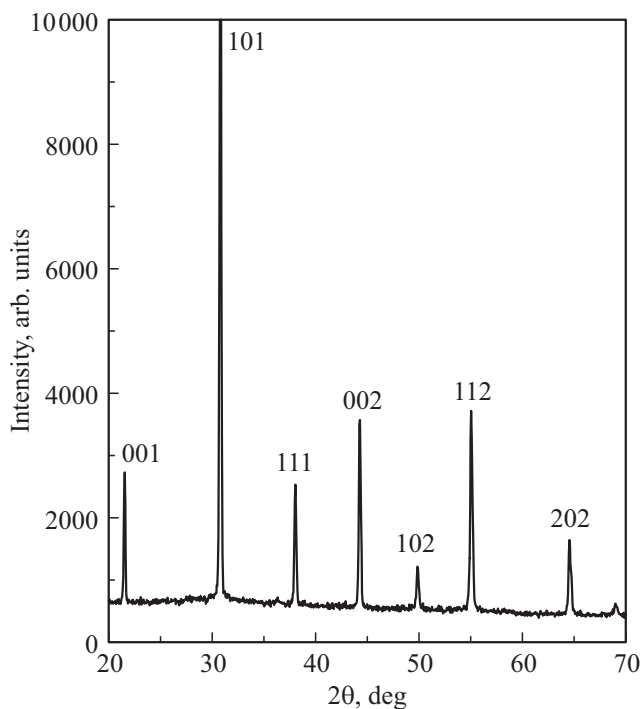


Рис. 1. Рентгенограмма твердого раствора PMN–PSN–M в интервале углов от 10 до 70° по 2θ.

элементов Пельтье со скоростью 1 K/min в диапазоне температур от 0 до 100°C. Зависимость диэлектрической проницаемости от внешнего постоянного электрического поля исследовалась на частоте 1 KHz с использованием стандартной схемы с разделительным конденсатором, высоковольтным источником и измерительным мостом P5079. Образцы для диэлектрических измерений представляли собой диски диаметром 8 mm и толщиной 0.5 mm с электродами из возженного серебра.

Измерения продольной электрострикционной деформации проводились на гальваноманометрическом дилатометре в квазистатическом режиме при температурах 15–100°C. Точность измерения относительной деформации составляла 10^{-6} . Измеряемые образцы также имели форму дисков диаметром 8 mm и толщиной 3 mm с возженными серебряными электродами.

Упругие коэффициенты S керамических образцов определялись из продольной скорости звука, измеренной ультразвуковым эхо-импульсным методом с помощью установки „Фонон“ на частоте 10 MHz в температурном диапазоне 15–100°C. Образцы представляли собой керамические бруски размером $5 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$.

Индукцированный постоянным электрическим полем пироэлектрический отклик в синтезированных образцах изучался с помощью динамического метода — метода модуляции интенсивности лазерного излучения (Laser Intensity Modulation Method — LIMM) [18]. Пироотклик исследовался в диапазоне температур от 10 до 80°C во внешних полях до $2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$. Модулированное тепловое воздействие на образец осуществлялось лазерным диодом ($\lambda = 0.83 \mu\text{m}$, мощность излучения до 100 mW) путем управления его мощностью излучения по гармоническому закону с частотой 0.1 Hz.

Изменение и стабилизация температуры образца осуществлялось с помощью элементов Пельтье. Точность поддержания температуры составляла 0.1°. Измерение пиротока, так же, как и электрострикционной деформации, проводилось при нагревании образца; после каждого цикла измерений в электрическом поле образец прогревался до температуры 100°C, чтобы исключить влияние предыстории образца на измеряемые свойства.

Исследование электрокалорического эффекта (ЕСЕ) проводилось прямым методом с использованием квази-адиабатического калориметра, аналогичного описанному в [19,20]. Измерения δT проводились платиновым термометром Pt100 с разрешением до $5 \cdot 10^{-3}$. Образцы для измерения представляли собой керамические диски диаметром 9 mm и толщиной 1 mm с электродами из возженного серебра. Все измерения проводились на механически свободных образцах.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Характерные для релаксоров температурные и полые зависимости диэлектрической проницаемости ϵ , опубликованные в работе [16] для твердого раствора

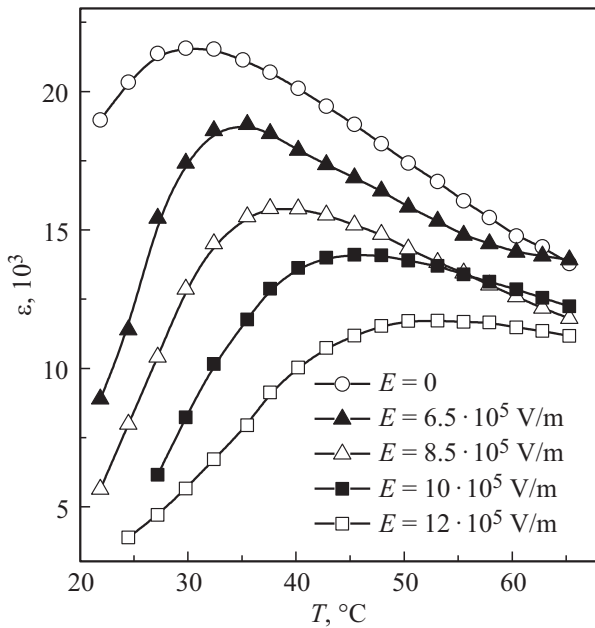


Рис. 2. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ ($f = 1$ KHz) для керамики PMN-PSN-M при напряженностях электрического поля от 0 до $12 \cdot 10^5$ V/m.

PMN-PSN качественно подтвердились и для состава PMN-PSN-M с небольшим увеличением величины ϵ в максимуме. Так, при приложении постоянного смещающего электрического поля вплоть до $12 \cdot 10^5$ V/m зависимость $\epsilon(T)$ размывается с понижением максимальной величины диэлектрической проницаемости и увеличением температуры максимума диэлектрической проницаемости $T_m = 28^\circ\text{C}$ (1 KHz) на $\sim 20^\circ\text{C}$ (рис. 2).

Температурные и полевые зависимости изменения температуры δT , возникающие в результате ЕСЕ, приведены на рис. 3, 4. Размытые максимумы $\delta T(T)$ наблюдаются при температуре около 30°C при всех приложенных напряженностях электрического поля E в диапазоне от 6 до $15 \cdot 10^5$ V/m. Полевые зависимости $\delta T(E)$ при различных температурах в области температур максимумов диэлектрической проницаемости демонстрируют тенденцию к насыщению с максимальной величиной $\delta T = 0.66^\circ\text{C}$ при температуре 30°C и напряженности $15 \cdot 10^5$ V/m.

Кроме изменения температуры при действии электрического поля, ЕСЕ можно охарактеризовать электрокалорическим коэффициентом

$$e = (\partial(\delta T)/\partial E)_S, \quad (2)$$

который определяется скоростью изменения δT . Полевые зависимости e при температурах, соответствующих температурам максимумов диэлектрической проницаемости, демонстрируют пики при $30-33^\circ\text{C}$ и напряженности поля $E = 8-10 \cdot 10^5$ V/m (рис. 5).

Известно, что электрокалорический коэффициент связан с пирозлектрическим коэффициентом, учитывая

определение пироккоэффициента $p = (\partial P/\partial T)_E$, соотношением

$$e/p = |T_{cE}|. \quad (3)$$

Максимальные значения $p(E)$ у измеренного твердого раствора составляют $37.5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ при $23-30^\circ\text{C}$ и полях $10-13 \cdot 10^5$ V/m (рис. 6).

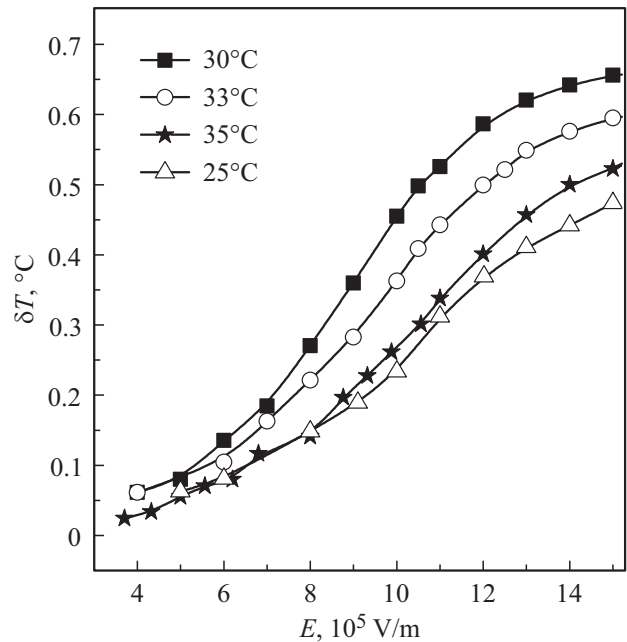


Рис. 3. Зависимость изменения температуры в результате электрокалорического эффекта δT от электрического поля при температурах близких к T_m .

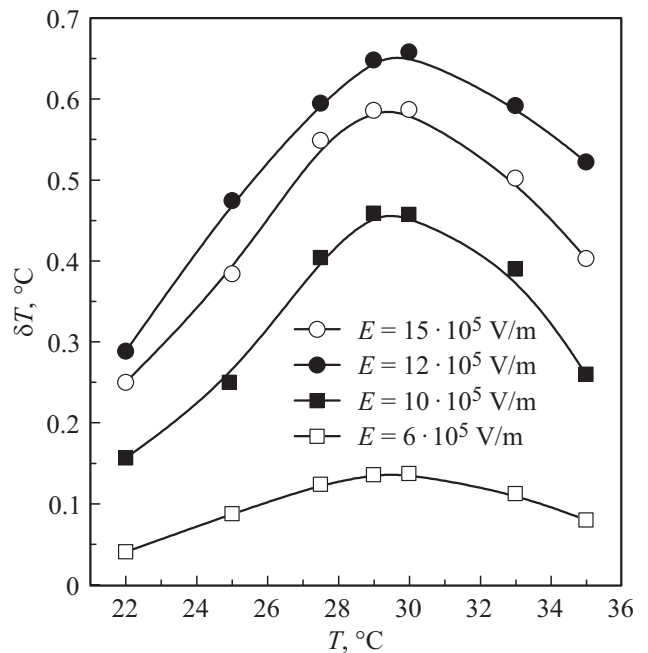


Рис. 4. Температурные зависимости изменения температуры δT при напряженностях электрического поля от 6 до $15 \cdot 10^5$ V/m при температурах близких к T_m .

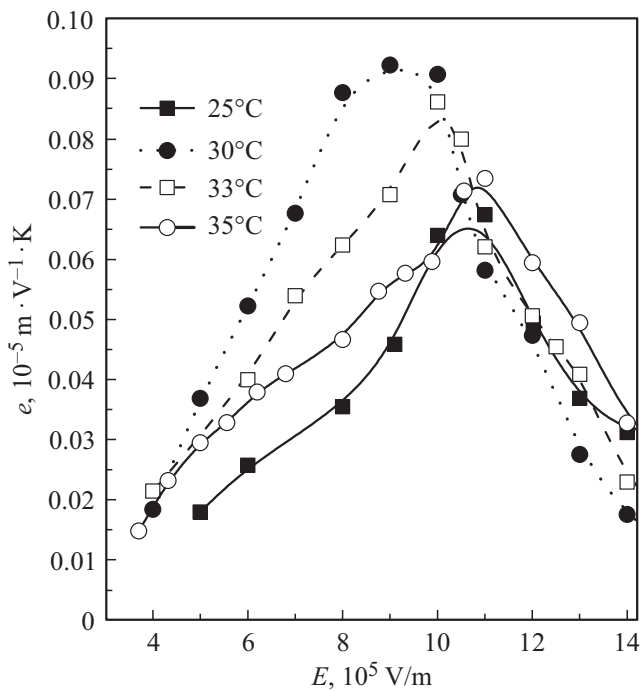


Рис. 5. Электрокалорический коэффициент e как функция электрического поля при температурах близких к T_m .

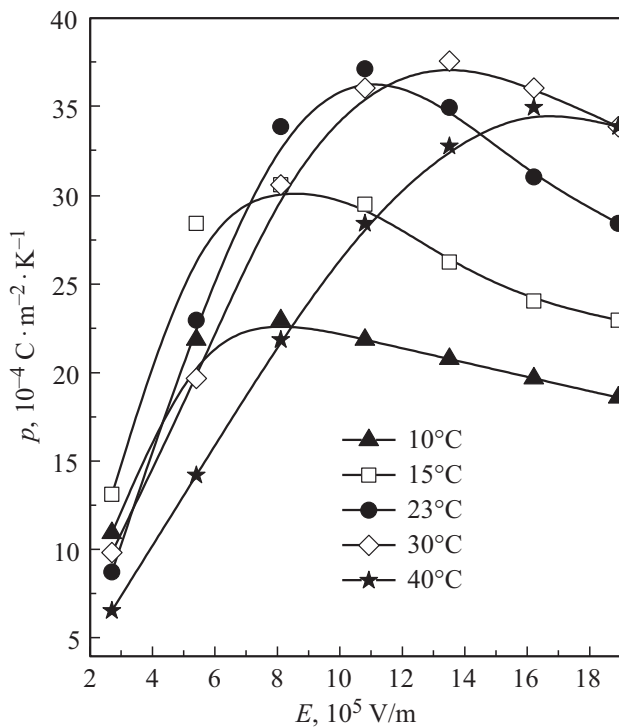


Рис. 6. Зависимость пьезоэлектрического коэффициента p от напряженности электрического поля.

Полученные экспериментальные результаты позволяют не только выявить и сравнить электрокалорические и пьезоэлектрические свойства типичного релаксора, но и оценить вклад вторичного пьезоэффекта в измеряемый

пироток. Как и в случае обычного пьезоэффекта, рассматриваются два вклада в индуцированный электрическим полем пьезоэффект. Это, прежде всего, диэлектрический вклад, он в нашем случае определяется температурной зависимостью индуцированной поляризации, к которой с понижением температуры может добавляться остаточная или спонтанная поляризация. Кроме того, линейризованная стрикция (индуцированный пьезоэффект) определяет вторичный пьезоэффект, то есть вклад связанный с электромеханическим взаимодействием. Электромеханический вклад в термодинамический потенциал и соответствующий вклад во вторичный пьезоэффект обсуждались в работах [16,21]. Было получено выражение для компоненты пьезоэлектрического коэффициента, обусловленной электромеханическим взаимодействием $p^{\text{II}} \approx d^{\text{eff}} C \alpha$, где d^{eff} — эффективный пьезомодуль, зависящий от поля при данной температуре, C — модуль упругости, зависящий от температуры и слабо (в пределах 2%), зависящий от напряженности электрического поля [21], α — коэффициент теплового расширения, который варьируется в релаксорах на основе магнониобата свинца при температурах T_m в пределах $2-4 \cdot 10^{-6}$ [22,23].

Полученные нами экспериментальные данные по зависимости индуцированной деформации от температуры и электрического поля, а также скорости звука V позволили определить d^{eff} и C (рис. 7). Обращает на себя внимание тот факт, что зависимости $d^{\text{eff}}(T)$ и $C(T)$ имеют аномалии, практически, при одной и той же температуре. В свою очередь, это дало возможность определить температурную зависимость вторичного пьезокоэффициента p^{II} , в качестве примера, при $10 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, и сравнить зависимости $p^{\text{II}}(T)$ и $p(T)$

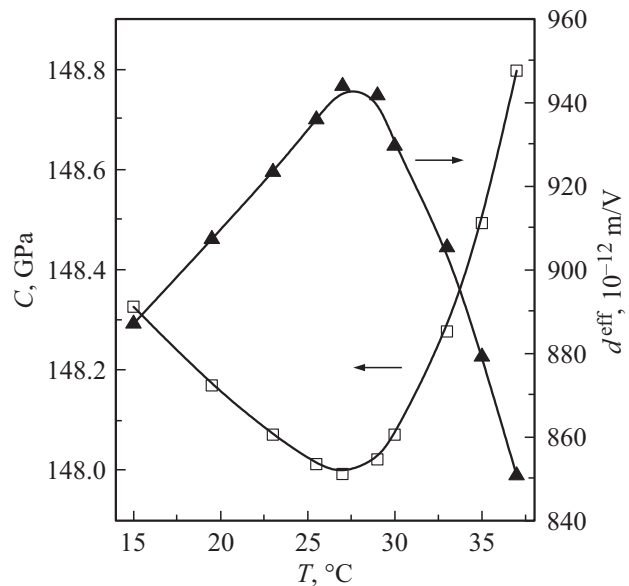


Рис. 7. Зависимости модуля упругости C и эффективного пьезоэлектрического модуля d^{eff} , измеренных при оптимальной напряженности электрического поля $E = 10 \cdot 10^5 \text{ V/m}$, от температуры.

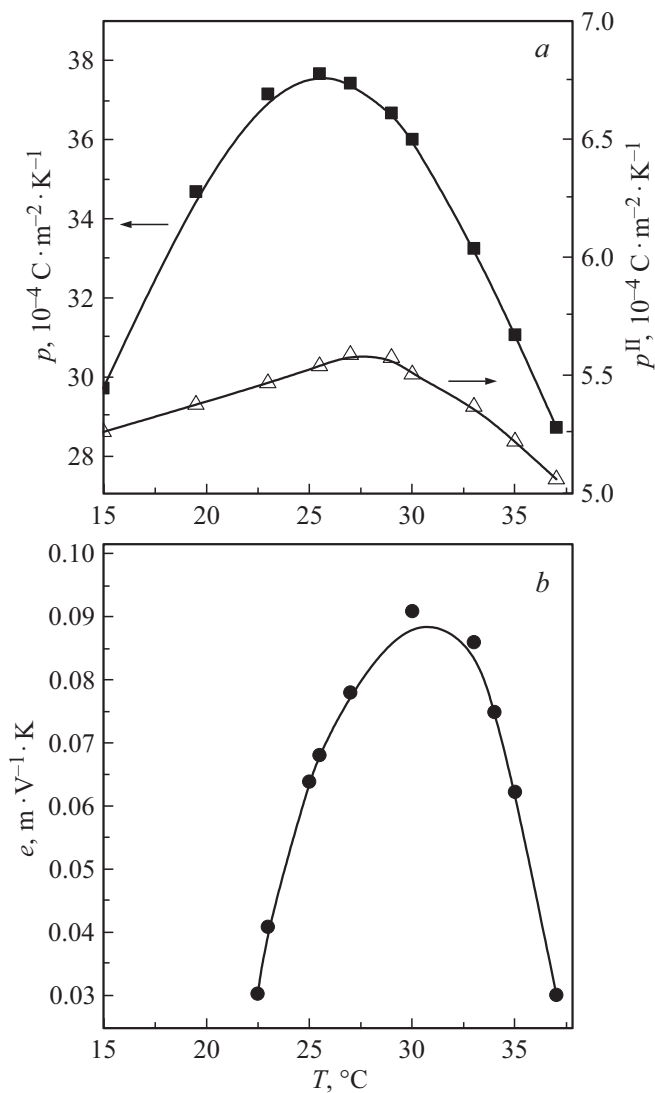


Рис. 8. Зависимости пьезоэлектрического эффекта p и вторичного пьезоэлектрического коэффициента p^{II} (а), а также электрокалорического коэффициента e (б) от температуры ($E = 10 \cdot 10^5 \text{ V/m}$).

(рис. 8, а). Видно, что аномалия $p^{\text{II}}(T)$ сдвинута в сторону высоких температур по сравнению с кривой $p(T)$. Кроме того, влияние электромеханического вклада, составляющего около 15% от величины p , сводится не только к увеличению, но и к некоторому расширению температурной аномалии p . Исходя из соотношения для связи электрокалорического и пьезоэлектрического коэффициентов и того обстоятельства, что теплоемкость не связана с электромеханическим вкладом, можно сделать вывод, что электромеханический вклад (вторичный пьезоэффект) в электрокалорический эффект также составляет около 15%. Следует заметить, что для керамики состава $0.68 \text{ BaTiO}_3 - 0.32 \text{ SrTiO}_3$, обладающей переходом первого рода, величина p^{II} составляет около 19% [24]. Обращает на себя внимание сравнительно резкая температурная зависимость как δT (рис. 3),

так и e (рис. 8, б). Происходит падение величин этих параметров до 2 раз при отклонении температуры на $\pm 6^{\circ}\text{C}$ относительно температуры максимальных значений. Такое поведение сокращает рабочий диапазон температур в случае возможного применения этого материала и стимулирует дальнейшее исследование ЕСЕ в релаксорах.

Список литературы

- [1] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов. Физика сегнетоэлектрических явлений. Наука, Л. (1985).
- [2] A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Mater. Sci.* **41**, 31 (2006).
- [3] М. Лайнс, А. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981).
- [4] К.С. Александров, Б.П. Сорокин, С.И. Бурков. Эффективные пьезоэлектрические кристаллы для акустоэлектроники, пьезотехники и сенсоров. Изд-во СО РАН, Новосибирск (2008). Т. 2.
- [5] W.N. Lawless. *Phys. Rev. B* **16**, 433 (1977).
- [6] Дж. Най. Физические свойства кристаллов. Мир, М. (1967).
- [7] D.Q. Xiao, Y.C. Wang, R.L. Zhang, S.Q. Peng, J.G. Zhu, B. Yang. *Mater. Chem. Phys.* **57**, 182 (1998).
- [8] J. Hagberg, A. Uusimäki, H. Jantunen. *Appl. Phys. Lett.* **92**, 132909 (2008).
- [9] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. *Ferroelectrics* **273**, 137 (2002).
- [10] L. Shaobo, L. Yanqiu. *Mater. Sci. Eng. B* **113**, 46 (2004).
- [11] L. Luo, H. Chen, Y. Zhu, W. Li, H. Luo, Y. Zhang. *J. Alloys Compd.* **509**, 8149 (2011).
- [12] L.A. Shebanovs, E.H. Birks, K.J. Borma. *Ferroelectrics* **90**, 165 (1989).
- [13] E.H. Birks. *Phys. Status Solidi A* **94**, 523 (1986).
- [14] Yang-Bin Ma, C. Molin, V.V. Shvartsman, S. Gebhardt, D.C. Lupascu, K. Albe, Bai-Xiang Xu. *J. Appl. Phys.* **121**, 024103 (2017).
- [15] Xiao-Shi Qian, Hui-Jian Ye, Ying-Tang Zhang, Haiming Gu, Xinyu Li, C.A. Randall, Q.M. Zhang. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 1300 (2014).
- [16] Е.П. Смирнова, С.Е. Александров, К.А. Сотников, А.А. Капралов, А.В. Сотников. *ФТТ* **45**, 1245 (2003).
- [17] E. Smirnova, S. Smirnov, A. Sotnikov, H. Schmidt, M. Weihnacht. *Ferroelectrics* **469**, 67 (2014).
- [18] S.B. Lang, D.K. Das-Gupta. *Ferroelectrics* **39**, 1249 (1981).
- [19] L. Shebanovs, K. Borman, W.N. Lawless, A. Kalvane. *Ferroelectrics* **273**, 137 (2002).
- [20] M. Sanlialp, V.V. Shvartsman, R. Faye, M.O. Karabasov, C. Molin, S. Gebhardt, E. Defay, D.C. Lupascu. *Rev. Sci. Instr.* **89**, 034903 (2018).
- [21] Е.П. Смирнова, А.В. Сотников. *ФТТ* **48**, 95 (2006).
- [22] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [23] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J.R. Cavarrri, A.W. Hewat, A. Morell. *J. Solid State Chem.* **91**, 350 (1991).
- [24] Е.П. Смирнова, Г.Ю. Сотникова, Н.В. Зайцева, А.А. Капралов, Г.А. Гаврилов. *Письма ЖТФ* **44**, 49 (2018).

Редактор К.В. Емцев