

19,06

Теплофизические свойства и фазовые переходы сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в области высоких температур

© С.Н. Каллаев, А.Г. Бакмаев, З.М. Омаров

Институт физики им. Х.И. Амирханова ДФИЦ РАН,
Махачкала, Россия
E-mail: kallaev-s@rambler.ru

Поступила в Редакцию 29 декабря 2022 г.
В окончательной редакции 29 декабря 2022 г.
Принята к публикации 30 декабря 2022 г.

Исследованы теплофизические свойства сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в области температур 300–800 К. Обнаружены аномалии теплоемкости и термодиффузии в области размытого сегнетоэлектрического перехода $T_c \approx 380$ К, температуры Бернса $T_d \approx 670$ К и промежуточной температуре $T^* \approx 470$ К. Рассмотрены доминирующие механизмы теплопереноса фононов сегнетоэлектрика с наноплярной структурой.

Ключевые слова: теплоемкость, термодиффузия, теплопроводность, сегнетоэлектрик, фазовые переходы, релаксор.

DOI: 10.21883/FTT.2023.03.54754.562

1. Введение

В последние годы значительный интерес исследователей вызывает класс материалов — сегнетоэлектриков-релаксоров, в которых реализуется магнитная структура (мультиферроики). Они обладают одновременно магнитным и электрическим упорядочением и относятся к перспективным материалам для твердотельной электроники. Одним из классических модельных объектов для изучения таких материалов являются перовскиты феррониобат свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ (PFN). В PFN наблюдаются три сегнетоэлектрических фазовых перехода при температурах 303, 353 и 380 К [1–4] и один магнитный фазовый переход из парамагнитного в антиферромагнитное состояние при 143 К [2]. При температуре Кюри $T_c \approx 380$ К в нем реализуется переход из кубической параэлектрической в тетрагональную сегнетоэлектрическую фазу, а в области температуры $T_c \approx 350$ К переход в ромбическую сегнетофазу [5]. Исследование электрофизических свойств мультиферроика PFN и их связь со структурными параметрами изучена в работе [6]. В PFN одновременно могут сосуществовать несколько фаз с близкими значениями свободной энергии, но с разными степенями дальнего порядка, температур Кюри, направлений вектора поляризации и т. д.

Как известно, характерными особенностями релаксоров [1,2] являются размытие в широком интервале температур аномалии диэлектрической проницаемости ϵ (и теплоемкости) и существенная зависимость температуры ее максимума T_m от частоты измерительного поля. Кроме того, PFN имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon > 10\,000$), размытый фазовый переход (обычно $T_m \geq T_c$) и низкую температуру синтеза, что очень важно для использования их в многослойных керамических конденсаторах и других электрон-

ных устройствах. Несмотря на релаксорный характер фазового перехода, эти кристаллы обнаруживают очень слабую частотную зависимость диэлектрической проницаемости [7]. Считается, что полярные нанодомены, являющиеся важной микроскопической чертой релаксоров, играют важную роль в разных макроскопических свойствах. Температура, при которой зарождаются динамические нанополлярные области (которые нарушают дальний порядок) называют температурой Бернса T_d , которая обычно на несколько сотен градусов выше T_m и T_c . Для известных сегнеторелаксоров на основе свинца температура Бернса T_d регистрировалась в интервале 600–700 К [8]. При охлаждении при $T < T_d$ нанополлярные области начинают взаимодействовать между собой и при некоторой так называемой промежуточной температуре T^* происходит их объединение в более крупные (соответствует наномасштабному фазовому переходу, связанному со случайными полями) [9,10] и долгоживущие полярные области [11,12]. Дальнейшее охлаждение может приводить к замораживанию этих дипольных областей в неэргодичном состоянии (при температуре T_f), т. е. к образованию стеклоподобной дипольной фазы [2].

Исследованию физических свойств мультиферроика PFN с помощью различных методов посвящено достаточно большое количество работ. Однако экспериментальные результаты различных исследований PFN и их интерпретация разными авторами далеко не всегда согласуются друг с другом. Более того в литературе мало исследований этих материалов в области высоких температур. В частности, это может быть связано с высокой проводимостью в области высоких температур, которая часто маскирует эффекты структурных изменений. Поэтому остается открытым вопрос об изменении физических и структурных характеристик, о

существовании фазовых переходов в PFN при высоких температурах.

Исследования теплоемкости в широком температурном интервале позволяют регистрировать аномалии различной природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах. Процессы переноса тепла в $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в широком интервале температур до настоящего времени насколько нам известно не исследованы. В настоящей работе проведены исследования теплофизических параметров (теплоемкость, теплопроводность, термодиффузия) PFN в области высоких температур 300–900 К с целью получения дополнительной информации о физических процессах в этих материалах.

2. Образец и методика измерений

Керамические образцы $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ были получены с использованием обычной керамической технологии. Порошки феррониобата свинца были синтезированы из соответствующих оксидов методом термохимической реакции в твердой фазе. Избыток оксида свинца PbO был добавлен к смеси, чтобы компенсировать испарение PbO при синтезе. Рентгенодифракционные измерения при комнатной температуре показали, что образцы являются однофазными и имеют кубическую (пространственная группа $Pm\bar{3}m$) структуру перовскита.

Исследования термодиффузии и теплопроводности проводилось методом лазерной вспышки на установке LFA-457 MicroFlash фирмы NETZSCH (Германия). Относительная погрешность измерения не более 5%. Образцы плоскопараллельные: диаметр 12.7 mm и толщина 1 mm. Скорость изменения температуры 5 K/min. Дополнительное покрытие при измерении не использовалось. Теплопроводность рассчитывалась по формуле $\lambda = \eta C_p \rho$, где η — термодиффузия (температуропроводность), ρ — плотность образца, C_p — теплоемкость. Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix® фирмы NETZSCH. Образец для измерения теплоемкости — это пластина диаметром четыре и толщиной один mm.

3. Результаты исследования

Результаты исследований теплоемкости C_p твердых растворов $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ в интервале температур 300–800 К представлены на рис. 1. Как видно из рисунков, на температурных зависимостях теплоемкости PFN в области температуры $T_c \approx 380$ К наблюдается аномалия сегнетоэлектрического фазового перехода, которая имеет характерный для релаксоров „размытый“ характер. В области высоких температур 670 К на зависимостях $C_p(T)$ PFN наблюдается аномальное поведение, характерное для фазовых превращений. Возможно в этой области температур в релаксорной керамике PFN начинают возникать нанополярные области.

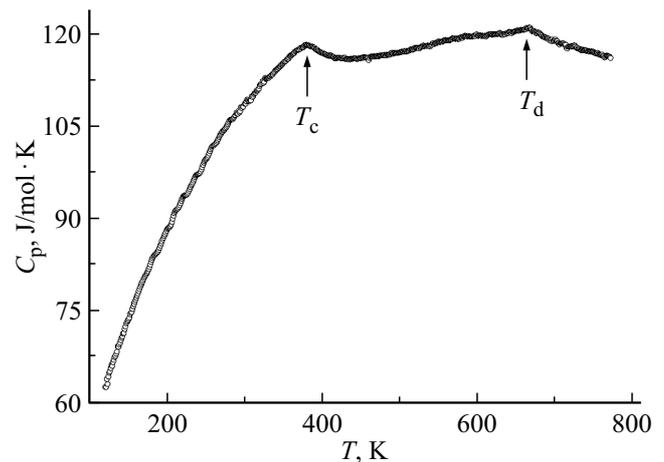


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости C_p сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

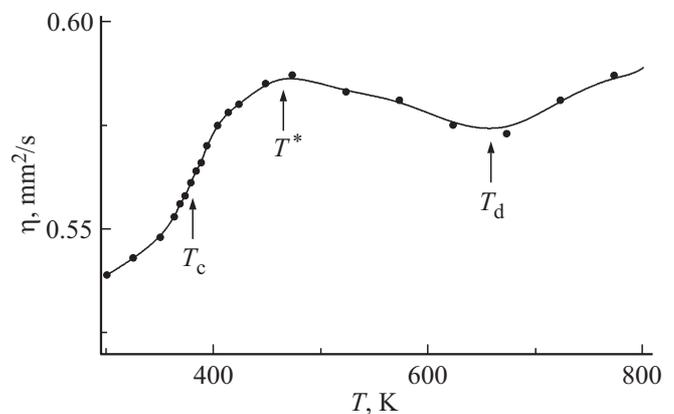


Рис. 2. Температурная зависимость термодиффузии η сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

Т.е. при $T_d \approx 670$ К происходит фазовый переход, который приводит к ромбоэдрическому искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает. В нашем случае аномальное поведение теплоемкости PFN, которое начинает экспериментально наблюдаться в области 670 К действительно близко к температуре Бернса $T_d \approx 603\text{--}690$ К, определенное на основании структурных и акустических исследований PFN [8–12].

На рис. 2, 3 приведены температурные зависимости термодиффузии η и теплопроводности λ образцов PFN в интервале температур 300–800 К. На зависимостях $\eta(T)$ и $\lambda(T)$ наблюдаются аномальное поведение, как и зависимостях $C_p(T)$, в области температур размытого сегнетоэлектрического фазового перехода $T_c \approx 380$ К и $T_d \approx 670$ К. На зависимости $\eta(T)$ наблюдается дополнительная аномалия в области температуры $T \approx 470$ К. Возможно при этой температуре $T^* \approx 470$ К происходит объединение нанополярных областей в бо-

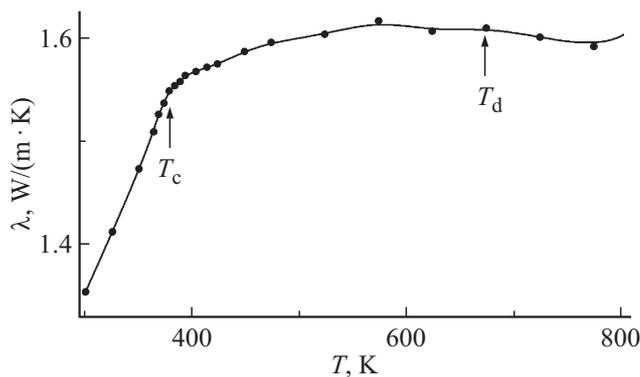


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности λ сегнетоэлектрика $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$.

лее крупные и долгоживущие дипольные области (наномасштабный фазовый переход, связанный со случайными полями), поскольку во многих известных релаксорных сегнетоэлектриках на основе Pb температура T^* находится в интервале температур 450–570 К [8,10].

Для анализа температурных зависимостей теплопроводности и термодиффузии рассчитаем длину свободного пробега фонона, используя известное соотношение $\eta = (1/3)v_s l_{\text{ph}}$ и выражение Дебая для теплопроводности фононов $\lambda_{\text{ph}} = (1/3)C_v v_s l_{\text{ph}}$ (где λ_{ph} — теплопроводность, C_v — теплоемкость единицы объема). Величины η , λ_{ph} и C_p ($C_p \approx C_v$) определяются из эксперимента (см. рис. 1–3), данные скорости звука взяты из работы [13,14]. Независимые оценки l_{ph} из измерений теплопроводности и термодиффузии для PFN приводят к одной и той же величине $l_{\text{ph}} \sim 4.0 \text{ \AA}$ (при $T \geq T_{\text{комн}}$). Таким образом, можно пренебречь рассеянием фононов на границах кристаллитов, размеры которых порядка нескольких микрон, т.к. $l_{\text{ph}} \ll d$, где d — средний размер гранул. Отсюда можно предположить, что структурные искажения (т.е. центры рассеяния), ограничивающие длину свободного пробега фононов в PFN, имеют величину порядка постоянной решетки. В качестве таких центров рассеяния могут выступать дефекты, локальные искажения решетки, которые существенно изменяются при фазовых превращениях. Такие искажения могут сыграть существенную роль в ограничении фононного теплопереноса в этих материалах.

Как видно из рис. 2,3 в области температур размытого сегнетоперехода $T_{\text{комн}} < T < T^*$ ($T^* > T_c$) при нагревании PFN наблюдается небольшое увеличение термодиффузии и теплопроводности, которое обычно характерно для аморфных и стеклообразных тел. Можно предположить, что такое поведение коэффициента теплопроводности в области 300–470 К объясняется распадом сегнетодоменов на разупорядоченные диполи (т.е. образованием дипольного стекла), которые можно рассматривать как дефекты кристаллической решетки и на которых происходит рассеяние фононов, участвующих в процессе переноса тепла. При приближении к фазовому переходу их число и размеры уменьшаются,

что приводит к увеличению длины свободного пробега фонона и соответственно увеличению теплопроводности и термодиффузии.

Как видно из рис. 2, в области температур $T_c < T < T_d$ при нагревании PFN наблюдается сначала до температуры $T^* \approx 470 \text{ К}$ увеличение термодиффузии, а затем небольшое уменьшение термодиффузии до T_d , которое может быть обусловлено усилением распада выше T^* долгоживущих статических полярных областей на более мелкие динамические нанополярные области (наноразмерные неоднородные состояния) с ростом температуры, что приводит к увеличению центров рассеяния фононов. Согласно структурных данных [10,15,16] этими центрами могут быть искажения параметров решетки (и изменения объема элементарной ячейки), вызванные полярными сдвигами сегнетоактивных катионов Pb^{2+} и Nb^{5+} и смещения кислорода от своих исходных позиций в области температур $T^* < T < T_d$. При $T > T_d \approx 650 \text{ К}$ нанополярные области исчезают (т.е. полярные сдвиги сегнетоактивных катионов Pb^{2+} и Nb^{5+}), что приводит к существенному уменьшению искажений решетки, т.е. центров рассеяния, и соответственно, к росту длины свободного пробега фононов и заметному увеличению термодиффузии в области $T > T_d$ (см. рис. 2).

4. Заключение

Результаты проведенных исследований и их анализ совместно с литературными данными структурных свидетельствует о том, что в качестве основного механизма рассеяния фононов в релаксорном PFN выступают локальные искажения кристаллической решетки, вызванные полярными сдвигами катионов Pb^{2+} и Nb^{5+} и смещения кислорода от своих исходных позиций и возникающие вследствие этого нанополярные области и стеклодипольная фаза. На температурных зависимостях теплоемкости, термодиффузии и теплопроводности обнаружены характерные для фазовых переходов аномалии сегнетоэлектрического при $T_c \approx 380 \text{ К}$, „наномасштабного“ при $T^* \approx 470 \text{ К}$ и Бернса при $T_d \approx 670 \text{ К}$. Показано, что исследования теплофизических свойств позволяют определить все характерные для сегнеторелаксоров температуры, связанные с возникновением и температурной эволюцией нанополярной структуры.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Список литературы

- [1] L.E. Cross. *Ferroelectrics* **76**, 241 (1987).
- [2] A.A. Bokov, L.A. Shpak, I.P. Rayevsky. *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 495 (1993).

- [3] V. Bonny, M. Bonin, P. Sciau, K. J. Schenk, G. Chapuis. Solid State Commun. **102**, 347 (1997).
- [4] Е.Г. Фесенко. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество. М. (1972). 248 с.
- [5] Л.Н. Коротков, С.Н. Кожухарь, В.В. Посметьев, Д.Ф. Роговой, Ю.Б. Бармин, С.П. Кубрин, С.И. Раевская, И.П. Раевский. ЖТФ **79**, 8, 62 (2009).
- [6] Э.Н. Убушева, К.Г. Абдулвахидов, И.В. Мардасова, Б.К. Абдулвахидов, А.А. Амиров, А.Б. Багдалов, А.Г. Гамзагов. ЖТФ **80**, 11, 49 (2010).
- [7] E.I. Sitalo, Yu.N. Zakharov, A.G. Lutokhin, S.I. Raevskaya, I.P. Raevski, M.S. Panchelyuga, V.V. Titov, L.E. Pustovaya, I.N. Zakharchenko, A.T. Kozakov, A.A. Pavelko. Ferroelectrics **389**, 107 (2009).
- [8] E. Dul'kin, A. Kania, M. Roth. Mater. Res. Exp. **1**, 016105 (2014).
- [9] B. Mihailova, B. Maier, C. Paulmann, T. Malcherek, J. Ihringer, M. Gospodinov, R. Stosch, B. Güttler, U. Bismayer. Phys. Rev. B **77**, 174106 (2008).
- [10] B. Dkhil, P. Gemeiner, A. Al-Barakaty, L. Bellaiche, E. Dul'kin, E. Mojaev, M. Roth. Phys. Rev. B **80**, 064103 (2009).
- [11] M. Roth, E. Mojaev, E. Dul'kin, P. Gemeiner, B. Dkhil. Phys. Rev. Lett. **98**, 265701 (2007).
- [12] J. Toulouse. Ferroelectrics **369**, 203 (2008)
- [13] Е.А. Дулькин, И.П. Раевский, С.М. Емельянов. ФТТ **39**, 363 (1997).
- [14] E. Smirnova, A. Sotnikov, N. Zaitseva, H. Schmidt, M. Weihnacht. Phys. Lett. A **374**, 4256 (2010).
- [15] R. Kolesova, M. Kupriyanov. Phase Transition V **45**, 271 (1993).
- [16] N. Lampis, Ph. Sciau, G. Lehmann. J. Phys.: Condens. Mater. V **11**, 3489 (1999).

Редактор К.В. Емцев