

06

Теплоемкость сегнетоэлектрической керамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$

© С.Н. Каллаев¹, З.М. Омаров¹, Р.Г. Митаров², К. Борманис³

¹ Институт физики ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Дагестанский государственный технический университет,
Махачкала, Россия

³ Институт физики твердого тела Латвийского университета,
Рига, Латвия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 28 марта 2012 г.)

Исследована температурная зависимость теплоемкости соединения $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ в области температур 120–800 К. На температурной зависимости теплоемкости C_p обнаружены две размытые аномалии в интервале температур 250–450 К и 450–650 К и λ -аномалия при температурах $T \approx 225$ К. Результаты исследований обсуждаются с учетом диэлектрических и структурных данных.

1. Введение

Керамические сегнеторелаксоры, обладающие своеобразной кристаллической структурой и уникальными физическими свойствами (огромной диэлектрической проницаемостью, высокими пьезоэлектрическими и электрострикционными коэффициентами), образуют один из наиболее перспективных классов функциональных сегнетоэлектрических материалов. Среди таких материалов особое место занимают многокомпонентные смешанные перовскиты на основе оксидных твердых растворов. Одним из представителей смешанных сегнеторелаксоров является соединение $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$. Соединение $\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PNN) относится к семейству оксидных керамических соединений с релаксаторным поведением [1] и мультиферроиком [2]. Согласно [1,2] в керамике PNN при температурах $T_m \approx 153$ К и $RT_N \approx 5$ К соответственно реализуются размытый фазовый переход в ромбоэдрическую фазу (с частотно-зависимым пиком диэлектрической проницаемости ϵ_m) и антиферромагнитный переход. Титанат свинца PbTiO_3 (PT) является типичным сегнетоэлектриком, в котором при температуре сегнетоэлектрического перехода из кубической в тетрагональную фазу $T_c \approx 490$ К наблюдается острый частотно-независимый пик ϵ_c . При добавлении PT к PNN появляется морфотропная область, где могут реализоваться несколько фаз (кубическая, псевдокубическая, тетрагональная и ромбоэдрическая) в зависимости от содержания x [3,4].

Исследования системы $0.7\text{PNN}-0.3\text{PT}$ с помощью структурных и электрических методов проводились в ряде работ [4,5]. Однако остается много нерешенных вопросов, связанных с природой фазовых переходов и аномальным поведением физических свойств бинарных сегнеторелаксоров в широком температурном диапазоне.

Более того, структура таких соединений и ее изменения с температурой в последнее время являются предметом обсуждения. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования смешанных релаксаторных сегнетоэлектриков. В частности, исследования теплоемкости бинарной системы $(1-x)\text{PNN}-x\text{PT}$ не проводилось. Калориметрические исследования позволяют регистрировать аномалии теплоемкости любой природы и получить важную информацию о природе физических явлений в исследуемых материалах.

В данной работе представлены результаты исследований теплоемкости смешанной системы $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ в широком интервале температур 150–800 К и анализ их поведения с учетом диэлектрических и структурных данных.

2. Образец и методы измерений

Образцы для исследований $0.7\text{PNN}-0.3\text{PT}$ изготавливались с использованием обычной керамической технологии в Институте физики твердого тела Латвийского университета. В качестве исходных материалов использованы оксиды: PbO — чистота 99.5%, NiO — 99.0%, Nb_2O_5 — 99.9%, TiO_2 — 99.9%. Исходная шихта (смесь соответствующих оксидов по составу и весу) была обработана в яшмовых мельницах в спирте в течение 12 h. Потом масса сушилась, и проводился твердофазный синтез при температуре 1000–1050°C в течении двух часов. После последующего размельчения полученных заготовок и гомогенизации массы проводился обжиг керамики при температуре 1200–1230°C в течение одного часа. Из обожженной заготовки вырезались пластины соответствующих размеров.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия).

Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 5 mm и толщиной 1 mm. Скорость изменения температуры образца составляла $5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

Измерение температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводилось стандартным методом с помощью измерительного моста LCR-17 фирмы „Intek“ на частотах от 0.1 KHz до 10.0 KHz. Скорость изменения температуры образца составляла $2 \text{ K} \cdot \text{min}$.

3. Результаты и обсуждение

Для определения температуры T_m данного образца керамики проведены диэлектрические исследования, которые представлены на рис. 1. Как видно из рисунка в керамике 0.7PNN–0.3PT, при температуре $T_m \approx 315 \text{ K}$ наблюдается максимум диэлектрической проницаемости ϵ , который имеет характерный для релаксоров частотно-зависимый характер. Причем максимум диэлектрической проницаемости с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине.

Результаты исследования теплоемкости C_p релаксорной керамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ в интервале температур 150–800 K, включая область размытого фазового перехода, представлены на рис. 2. На кривой температурной зависимости теплоемкости образца не наблюдается ярковыраженной аномалии, характерной для традиционных фазовых переходов. Однако в области

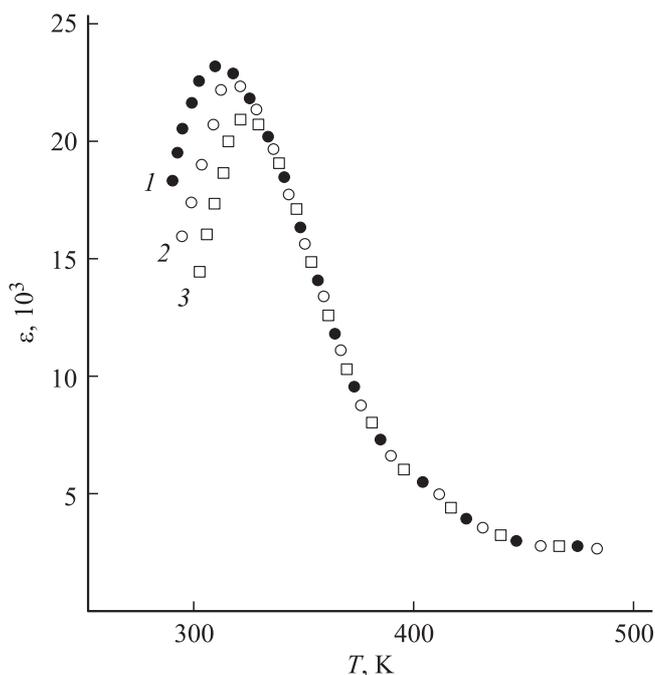


Рис. 1. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости пьезокерамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$, измеренные на различных частотах: 1 — 0.2, 2 — 1.0, 3 — 10 kHz.

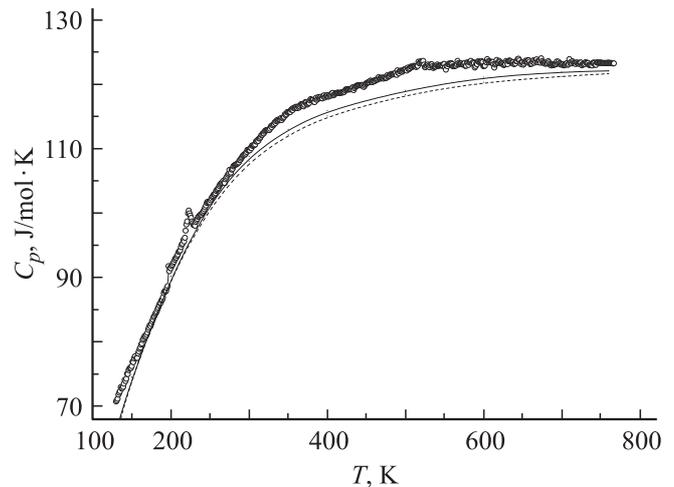


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости пьезокерамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$: точки — эксперимент, штриховая линия — аппроксимация фоновой теплоемкости в рамках модели Дебая, сплошная линия — результаты расчета фоновой теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна.

температур 250–650 K на зависимости $C_p(T)$ наблюдается широко размытая особенность теплоемкости.

На температурной зависимости теплоемкости при температуре $T \approx 225 \text{ K}$ наблюдается характерная для фазового перехода λ -аномалия C_p . Согласно работе [6] при этой температуре в керамике $0.65\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.35\text{PbTiO}_3$ (близкому по составу к исследуемой нами системе) реализуется фазовый переход, при котором в тетрагональной сегнетофазе появляются области (кластеры) с моноклинной фазой.

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фоновую теплоемкость, который может приводить к заметному различию C_p и C_v в области высоких температур. Эту компоненту теплоемкости можно вычислить 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 тепловому расширению и сжимаемости $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фоновую теплоемкость использованы данные коэффициента теплового расширения для PMN [7] и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики $\text{PrZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ [8], родственных PNN–PT. На основании указанных данных ангармонический вклад в фоновую теплоемкость 0.7PNN–0.3PT при 700 K составил примерно $1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$, т.е. менее одного процента общей теплоемкости. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фоновой теплоемкости различие между C_p и C_v можно не принимать во внимание. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно

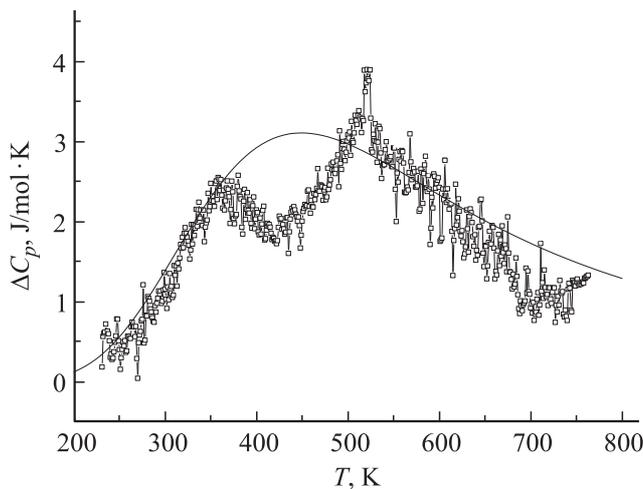


Рис. 3. Температурная зависимость аномальной составляющей теплоемкости пьезокерамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$: точки — из эксперимента, сплошная линия — результат аппроксимации выражением (2).

низким коэффициентом теплового расширения оксидной керамики.

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фоновых и аномальных 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 $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ дают величины $\Theta_D \approx 498$ К и $\Theta_E \approx 386$ К. Результаты расчета фоновой теплоемкости в рамках модели Дебая и комбинацией функций Дебая и Эйнштейна показаны на рис. 2 штриховой и сплошной линией соответственно. В интервале температур 250–650 К наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости, которое свидетельствует о наличии избыточной теплоемкости (рис. 2). В интервале 120–250 К теплоемкость с понижением температуры уменьшается почти линейно (рис. 2). Такая зависимость теплоемкости от температуры характерна для большого числа кристаллов [9] и это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

Аномальная составляющая теплоемкости определяется как разность между измеренной и рассчитанной фоновой теплоемкостью $\Delta C = C_p - C_p^0$. Температурная зависимость аномальной теплоемкости $\Delta C(T)$ показана на рис. 3. На зависимости $\Delta C(T)$ наблюдаются две области аномального поведения теплоемкости: область температур 250–450 К, которая совпадает с областью аномального поведения диэлектрической проницаемости, и область 450–650 К, в которой ранее были об-

наружены локальные искажения структуры в спектрах Бриллюэновского рассеяния [10].

Температурную зависимость выделенной аномалии ΔC (рис. 3) можно описать выражением для теплоемкости Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером ΔE . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером ΔE , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющие две структурно-эквивалентные позиции [11]. Выражение для теплоемкости Шоттки (в случае произвольной массы вещества) для двухуровневой модели имеет вид [12]

$$\Delta C_p = v \cdot R \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{D \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\left[1 + D \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)\right]^2}, \quad (2)$$

где D — отношение кратностей вырождения уровней, R — универсальная газовая постоянная, v — число молей.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (2), и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости ΔC получены модельные параметры $D \approx 33.08$, $\Delta E \approx 0.16$ эВ, $v = 0.39$. Согласие эксперимента с расчетной кривой зависимости аномальной теплоемкости от температуры достигнуто путем деления теплоемкости Шоттки на R (рис. 3).

Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное как $\Delta S(T) = \int \Delta C/T dT$, показано на рис. 4.

Рассмотрим результаты приведенных исследований с учетом особенностей структуры керамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$. Необычные свойства параэлектрической фазы в сегнеторелаксорах при температурах $T \gg T_m$ наблюдались разными методами. Так, в керамике $0.71\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.29\text{PbTiO}_3$ в [10] обнаружено, что при температуре 620 К в спектрах Бриллюэновского рассеяния начинает проявляться аномальное поведение, которое обусловлено появлением спонтанно

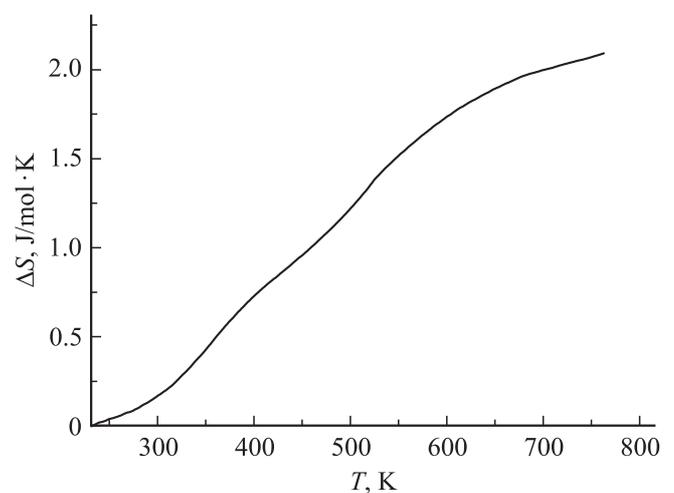


Рис. 4. Температурная зависимость аномальной энтропии керамики $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$.

поляризованных нанообластей. Эту температуру, при которой происходит образование наноразмерных полярных областей, обычно называют температурой Бернса T_d . Однако корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает.

В нашем случае аномальное поведение теплоемкости $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ экспериментально начинает наблюдаться при $T \approx 650$ К, что близко соответствующей температуре Бернса T_d , определенной на основании Бриллюэновских исследований в [10]. Размытость аномалии теплоемкости, возможно, обусловлена тем, что температуры фазового перехода в отдельных наноразмерных областях различаются.

Следует отметить, что температура максимума теплоемкости при $T = 520$ К, возможно, соответствует фазовому переходу, при котором с понижением температуры происходит заметное ромбоэдрическое искажение решетки.

Как видно на рис. 4, величина изменения энтропии $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ в области размытого фазового перехода (как и для PLZT, PMN [13,14]) 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 работы и литературных данных можно предположить следующее. В керамике $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ при понижении температуры при температуре Бернса $T_d \approx 650$ К происходит фазовый переход с образованием в неполярной кубической фазе нанообластей с локальной поляризацией (ромбоэдрической структуры), которые распределены случайным образом, и макроскопическая поляризация в образце не возникает вплоть до комнатных температур. Аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–650 К обусловлено ростом, изменениями и взаимодействиями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей. При температуре $T = 520$ К обнаружена аномалия на зависимости $C_p(T)$, характерная для фазового перехода.

Характер температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части сегнеторелаксора $0.7\text{PbNi}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$ свидетельствует об отсутствии термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Список литературы

- [1] G.A. Smolenskii, A.I. Agronovskaya. *Sov. Zh. Phys. Tech.* **3**, 1380 (1958).
- [2] T. Shirakami, M. Mituskawa, T. Imai, K. Urabe. *Jpn. J. Appl. Phys. (Pt 2)* **39**, L678 (2000).
- [3] S. Takahashi, S. Miyao, S. Yoneda, M. Kuwabara. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, 4245 (1993).
- [4] C. Lei, K. Chen, X. Zhang, J. Wang. *Solid State Commun.* **123**, 445 (2002).
- [5] B. Fang, D. Wu, Qingbo Du, L. Zhou, Y. Yan. *Mater. Sci. Appl.* **1**, 66 (2010).
- [6] S. Singh, A. Kumar Singh, D. Pandey. *Phys. Rev. B* **76**, 054102 (2007).
- [7] L.A. Shebanov, P.P. Kpostins, J.A. Zvirgzds. *Ferroelectrics* **56**, 53 (1984).
- [8] J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand, M. Pintard, Ph. Papet. *Phys. Rev. B* **65**, 214102 (2002).
- [9] Б.А. Струков, К.А. Минаева, Т.Л. Скороморохова, В.А. Исупов. *ФТТ* **8**, 972 (1966).
- [10] S. Tsukada, Y. Ike, J. Kano. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 212903 (2006).
- [11] Е.Д. Якушкин. *ФТТ* **46**, 325 (2004).
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Ландау. *Статистическая физика*, Наука, М. (1976).
- [13] С.Н. Каллаев, З.М. Омаров, Р.Г. Митаров, А.Р. Билалов, К. Борманис, С.А. Садыков. *ЖЭТФ* **138**, 475 (2010).
- [14] Н.В. Горев, И.Н. Флеров, В.С. Бондарев. *ЖЭТФ* **123**, 599 (2003).