

Теплофизические свойства сегнетокерамики на основе ЦТС

© С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камиллов, З.М. Омаров, С.А. Садыков*, Л.А. Резниченко**

Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук,
367003 Махачкала, Россия

* Дагестанский государственный университет,
367045 Махачкала, Россия

** Научно-исследовательский институт физики Ростовского государственного университета,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: analit@dinet.ru

Проведены исследования теплофизических свойств пьезокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ПКР-8, ПКР-7М) в области температур 300–800 К. Обнаружено anomalous поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

PACS: 77.22.-d, 77.84.Dy, 66.70.-f, 77.80.Bh

Сегнетокерамика на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита благодаря своим превосходным свойствам и возможности их варьирования при изменении химического состава находит широкое применение. Вместе с тем рассматриваемая пьезокерамика принадлежит к интересному классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами, в которых могут реализовываться размытые фазовые переходы. Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным.

Настоящая работа посвящена исследованию теплофизических свойств (теплопроводность и тепловое расширение) многокомпонентных систем на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ПКР-8 и ПКР-7М) в широкой области температур 300–700 К, включая область сегнетоэлектрического перехода.

Известно, что в керамиках ПКР-8 и ПКР-7М при переходе из кубической в сегнетоэлектрическую фазу реализуется температурная область с тетрагонально-ромбоэдрической структурой — морфотропная область (МО) [1]. На фазовой диаграмме концентрационных состояний при комнатной температуре ПКР-8 принадлежит к тетрагональной области, прилегающей к МО, а ПКР-7М расположена в области морфотропного фазового перехода со стороны существования ромбоэдрической фазы [1]. Структурные переходы из кубической в сегнетоэлектрическую фазу в системах ПКР-8 и ПКР-7М происходят соответственно при температурах 600 и 460 К. Согласно [2], в ПКР-7М реализуется размытый фазовый переход (сегнеторелаксор).

Измерение теплопроводности проводилось абсолютным компенсационным методом в атмосфере аргона [3]. Очищенный аргон вводился в автоклав после его откачки до 10^{-3} mm.Hg. Градиент температуры был равен 5 К, а в области структурного перехода — 2 К. Точность поддержания температуры 0.2°C . Погрешность измерения коэффициента теплопроводности при 500 К составляет 4%.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatometer. Dilatometer с образцом помещался в автоклав, в котором поддерживался вакуум до 10^{-2} mm.Hg. Чувствительность установки к смещению 10^{-9} m, погрешность измерений — 3%. Скорость изменения температуры 0.8 K/min. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялись программой для автоматизации теплофизических исследований.

На рис. 1 и 2, а представлены температурные зависимости теплопроводности λ сегнетокерамических образцов ПКР-8 и ПКР-7М в широком интервале температур (290–800 К), включая область сегнетоэлектрического фазового перехода. Как видно из рисунков, изменение теплопроводности с температурой имеет характер, свойственный неупорядоченным и стеклообразным веществам, т.е. с увеличением температуры коэффициент теплопроводности растет. Ранее аналогичная температурная зависимость наблюдалась и в керамиках ЦТС-19 и ЦТС-23 [4].

Согласно [3], такое поведение λ может быть обусловлено тем, что взаимодействие продольных акустических

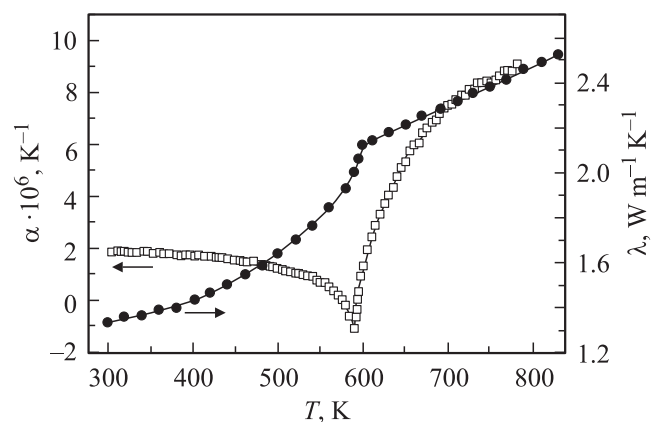


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ и коэффициента теплового расширения α сегнетокерамики ПКР-8.

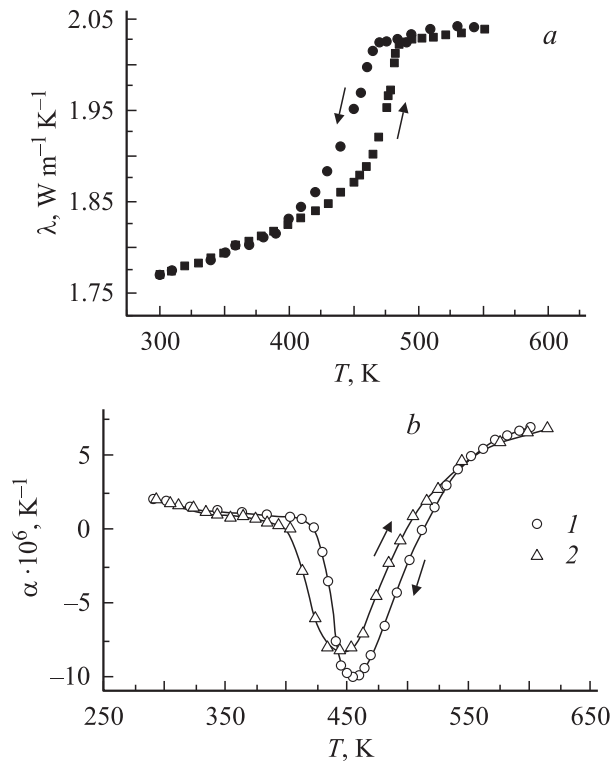


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ (а) и коэффициента теплового расширения α (б) сегнетокерамики ПКР-7М. Стрелками указаны направления изменения температуры. 1 — охлаждение, 2 — нагрев.

фононов с мягкой модой колебаний может привести к уменьшению средней длины свободного пробега с понижением температуры. С точки зрения динамической теории в окрестности фазового перехода T_c взаимодействие фононов мягкой моды с акустическими колебаниями решетки существенно возрастает из-за их сближения. Благодаря близости энергий двух типов колебаний возможно увеличение числа актов рассеяния с участием оптических фононов, что может привести к заметному уменьшению теплопроводности при фазовом переходе в сегнетоэлектрическое состояние [5,6]. Такой механизм рассеяния подтверждают и исследования, проведенные на кристаллах SrTiO_3 [3].

На рис. 1 и 2, б представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α пьезокерамических образцов ПКР-8 и ПКР-7М. Как видно из рис. 1 и 2, б в области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается аномалия на температурной зависимости коэффициента теплового расширения (КТР) в режимах охлаждения и нагревания. Причем ниже T_c в области сегнетоэлектрической фазы КТР с понижением температуры растет, т.е. наблюдается отрицательный коэффициент линейного расширения, а затем при дальнейшем охлаждении плавно переходит в обычное температурное сокращение. Изменение КТР ниже T_c указывает не только на значительные изменения в локальном окружении атомов, но и на существенное

изменение в их взаимодействии. В области размытого фазового перехода в ПКР-7М (при $T > 420$ К) наблюдается резкое уменьшение КТР в область отрицательных значений, которое достигает минимума при температуре фазового перехода в неполярную фазу $T_c = 460$ К, т.е. в области размытого фазового перехода с повышением температуры резко уменьшается объем образца поликристаллического сегнетоэлектрика.

С термодинамической точки зрения отрицательное значение КТР объясняется тем, что эффективный коэффициент Грюнрайзена γ при некоторой температуре может принять отрицательное значение. Значения γ , соответствующие различным ветвям фононного спектра, могут иметь различные знаки. В основном в эффективную величину γ вносят вклады продольные и поперечные волны. Может реализоваться такая ситуация, когда отрицательное значение γ поперечных волн по абсолютному значению больше положительного для продольных акустических волн.

Как видно из рис. 2, б, в широком температурном интервале ниже T_c наблюдается температурный гистерезис, который обычно характерен для несоизмерных структур. Следует отметить, что недавно [7] методами рентгеновской дифрактометрии обнаружены аномальное поведение КТР и наличие глобального гистерезиса ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и $(\text{Rb}_{0,1}(\text{NH}_4)_{0,9})\text{SO}_4$. Такая ситуация может реализоваться, если атомы образуют связанные неэквивалентные подрешетки, которые с понижением температуры способны раздвигаться не за счет ангармонизма колебаний атомов, а за счет сильного диполь-дипольного взаимодействия составляющих их структурных элементов в области перехода в полярное состояние.

Таким образом, результаты исследований показывают, что, во-первых, температурная зависимость теплопроводности пьезокерамик на основе ЦТС имеет характер, свойственный стеклообразным веществам, и, во-вторых, коэффициент теплового расширения в области сегнетоэлектрической фазы с тетрагонально-ромбоэдрической структурой проявляет аномальное поведение, т.е. с повышением температуры уменьшается. Причем в области размытого фазового перехода наблюдается резкое уменьшение КТР в область отрицательных значений.

Список литературы

- [1] Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. Новые пьезокерамические материалы. РГУ (1983). 156 с.
- [2] Я.Б. Богосова, Г.М. Константинов, М.Ф. Куприянов. Изв. РАН. Сер. физ. **57**, 6, 89 (1993).
- [3] E.F. Steigmeier. Phys. Rev. **168**, 523 (1968).
- [4] С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов, З.М. Омаров, С.А. Садыков. Изв. РАН. Сер. физ. **68**, 7, 978 (2004).
- [5] A.J. Mante, J. Volger. Phys. Lett. A **24**, 139 (1967).
- [6] M. Inoue. J. Phys. Soc. Jpn. **25**, 288 (1968).
- [7] И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев. ФТТ **44**, 2204 (2002).