

Теплоемкость сегнетоэлектрика-релаксора SBN

© Е.Д. Якушкин

Институт кристаллографии Российской академии наук,
117333 Москва, Россия

E-mail: yakushkin@ns.crys.ras.ru

(Поступила в Редакцию 10 июня 2003 г.)

Исследована температурная зависимость теплоемкости в монокристалле сегнетоэлектрика-релаксора SBN. Обнаружены гистерезисы и „двухуровневый“ эффект в области температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 02-02-16823).

Сегнетоэлектрики-релаксоры широко исследовались в последние годы и их основные свойства и качественные отличия от обычных сегнетоэлектриков в основном поняты. Вместе с тем остается немало, хотя и частных, но принципиальных вопросов: каковы истинные вероятностные распределения состояний и энергетических уровней, какова природа перехода между состояниями с эргодическим и неэргодическим поведением, каков характер эволюции доменной структуры, обоснованы ли заключения о фрактальной геометрии стенок нанодоменов и т.п. Остается и неопределенность в выборе адекватной модели для этих систем. Все это делает актуальными дальнейшие подробные исследования, в частности, и исследования теплоемкости — величины, отражающей весь спектр имеющихся степеней свободы. Кроме того, окончательное решение вопроса о том, является ли переход в релаксорное состояние термодинамическим фазовым переходом, следует именно из измерений температурной зависимости теплоемкости. В настоящей работе исследована теплоемкость релаксорного сегнетоэлектрика ниобата-бария-стронция. Работа докладывалась ранее [1], по-видимому, это первое исследование такого рода.

Кристаллы — твердые растворы ниобата-бария-стронция имеют максимум диэлектрической проницаемости в области температур 310–350 К (в зависимости от состава), что удобно, например, для диэлектрических исследований. При тепловых исследованиях этого сегнетоэлектрика-релаксора экспериментальная ситуация оказалась все же достаточно сложной: наблюдаемые эффекты зависят от временного режима измерений, термической предыстории исследуемого образца и лишь незначительно превосходят доступную точность измерений. Тем не менее ряд закономерностей установить удалось.

Исследовался монокристалл $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (SBN) с $x = 0.61$, легированный примесями La и Ce, с концентрацией 0.44 и 0.023 at.% соответственно (монокристалл SBN выращен Л. Ивлевой в ИОФ РАН). Температура максимума квазистатической диэлектрической проницаемости у этого монокристалла составляет — $T_m \approx 310$ К. Образец для измерений теплоемкости был приготовлен из того же монокристалла, для которого ра-

нее были проведены детальные исследования релаксирующей поляризации во внешнем электрическом поле [2]. Теплоемкость измерялась методом модуляционной калориметрии. В этом методе используется переменный тепловой поток (Q) и теплоемкость определяется согласно соотношению

$$C_p \sim \frac{Q_0}{\omega \cdot \Delta T_0}, \quad Q \sim \exp[i\omega t], \quad (1)$$

где ΔT_0 — измеряемая амплитуда температурных осцилляций, Q_0 — поглощенная часть теплового потока и ω — частота его модуляции. Эта частота выбирается по измерениям зависимости $\Delta T_0(\omega)$ строго в области $\Delta T_0 \sim 1/\omega$, обеспечивая выполнение соотношения (1). По существу это означает выравнивание температуры в образце за время, меньшее $1/\omega$, и отток тепла за время, значительно большее этого значения. Последним условием фактически минимизируется влияние держателя образца в термостате (условие квазиadiaбатичности). Для использованного в данном случае образца размером $2 \times 2 \times 0.2$ mm и весом около 5 mg оптимальная частота модуляции $\omega/2\pi$ составила 1.7 Hz. Величина Q_0 в проведенных экспериментах не определялась, т.е. измерялось относительное изменение теплоемкости с точностью $\leq 0.1\%$. Измерения проводились как в режиме нагревания, так и в режиме охлаждения при стабилизации средней температуры образца. Для приведенных далее результатов существенно, что времена изменения температуры в термостате и установления средней температуры образца, были значительно меньше времени отдельного измерения.

На рис. 1 приведена температурная зависимость теплоемкости монокристалла SBN в широком интервале температур, полученная в режиме охлаждения. Отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фоновой теплоемкости (штриховая кривая на рис. 1) в интервале ~ 100 К в окрестности температуры T_m свидетельствует о некоторой избыточной теплоемкости. На вставке к рис. 1 в несколько измененном масштабе приведены результаты измерений в режиме „нагрев-охлаждение-нагрев“, ясно показывающие наличие температурного гистерезиса. Максимальное значение избыточной теплоемкости существенно зависит от двух параметров — времени отдельного измерения (t_0) и скорости

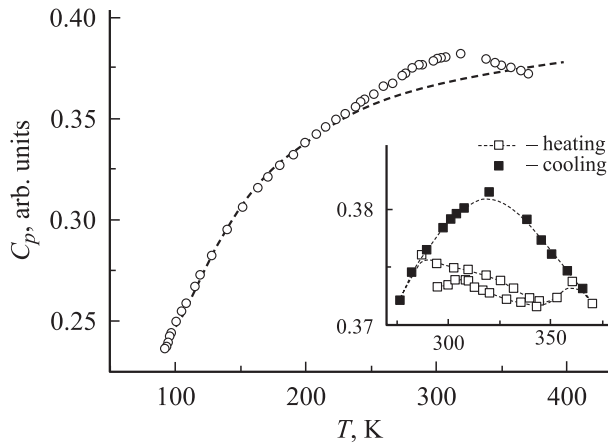


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости монокристалла SBN (штриховая линия — результат аппроксимации выражением (4)). На вставке показана теплоемкость в режиме циклирования температуры.

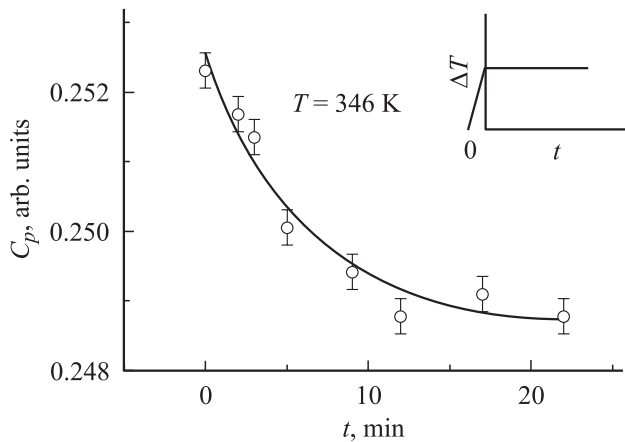


Рис. 2. Релаксация теплоемкости монокристалла SBN при $T > T_m$.

изменения температуры образца (dT/dt). Эксперимент показал, что избыточная теплоемкость наблюдается при $dT/dt \leq 0.1$ K/min и при $t_0 \geq 10$ min. Приведенная на рис. 1 зависимость получена именно при этих условиях. Избыточная теплоемкость при этом составляет $\sim 2\%$.

Релаксация теплоемкости при циклировании температуры образца явно наблюдалась только в режиме нагревания. На рис. 2 показано такое изменение теплоемкости в области $T > T_m$ после однократного нагревания на ~ 3 K. Сплошная линия на рисунке соответствует экспоненциальному изменению — $C_p(t) \sim \exp[-t/\tau]$, $\tau \sim 10$ min. На больших временах возможна и более сложная долговременная релаксация и неэкспоненциальная зависимость $C_p(t)$. Однако при достижимой точности измерений теплоемкости этого не наблюдается, так же как не наблюдается и временной зависимости теплоемкости при $T < T_m$. Из общих закономерностей в поведении неэргодических систем следует, что результаты измерений должны зависеть и от времени

выдерживания образца при $T > T_m$ и $T < T_m$, т.е. от времени старения, однако и доступные в проведенных экспериментах времена, и точность измерений не позволяют сделать определенные заключения такого рода.

Примечательно, что избыточная теплоемкость в кристалле SBN наблюдается именно в режиме охлаждения (или она при этом максимальна). Это отличается от ситуации в таких принципиально неэргодических системах как стекла — при обычном стекловании гистерезис аномалии теплоемкости как раз обратный, поскольку для разрушения состояния стекла требуется большее количество тепла. Аналогичная картина наблюдается и в спиновых стеклах. Вместе с тем полученная в сегнетоэлектрике-релаксоре SBN зависимость избыточной теплоемкости от скорости изменения температуры не уникальна и подобна той, что, например, наблюдается при структурном стекловании полимеров [3]. Качественно это ясно уже из рассмотрения стандартной термодинамики для системы, состоящей из двух компонент — N_0 и N_1 , — способных переходить друг в друга. Для сегнетоэлектрика-релаксора SBN это могут быть находящиеся в квазиравновесии ($dN_0 = -dN_1 = dN$) упорядоченные нанодомены и неупорядоченные микрообласти. Таким образом, если энтропия системы — $H = H(T, p, N)$, то для теплоемкости справедливо выражение

$$C_p = C_{p,N} + \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,p} \left(\frac{dN}{dT} \right), \quad (2)$$

откуда для изменения конфигурационной теплоемкости с учетом временной зависимости $N(t)$ получаем

$$\Delta C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial N} \right)_{T,p} \left(\frac{dN}{dt} \right) \left(\frac{dT}{dt} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Величина $\partial H/\partial N$ есть неявная функция времени и выражение (3) по существу описывает релаксационную теплоемкость. Из выражений (2) и (3) видно, что, если скорость изменения степени упорядоченности нанодоменов dN/dt много меньше скорости изменения температуры, конфигурационная теплоемкость мала и $C_p \approx C_{p,N}$. В случае же достаточно медленного изменения температуры определяется квазистатическая теплоемкость, и для любого времени наблюдения, большего характерных времен релаксации, избыточную теплоемкость можно количественно анализировать.

Для количественного анализа избыточная теплоемкость определялась как разность между значениями измеренной и рассчитанной фононной теплоемкости — $\Delta C_p = C_p - C_p^0$. Фононный вклад в общую теплоемкость определялся по низкотемпературным экспериментальным точкам и аппроксимировался суммой дебаевской (D) и эйнштейновской (E) функций

$$C_p^0 \sim [D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T)], \quad (4)$$

где Θ_D и Θ_E — характеристические дебаевская и эйнштейновская температуры. Для дебаевской функции

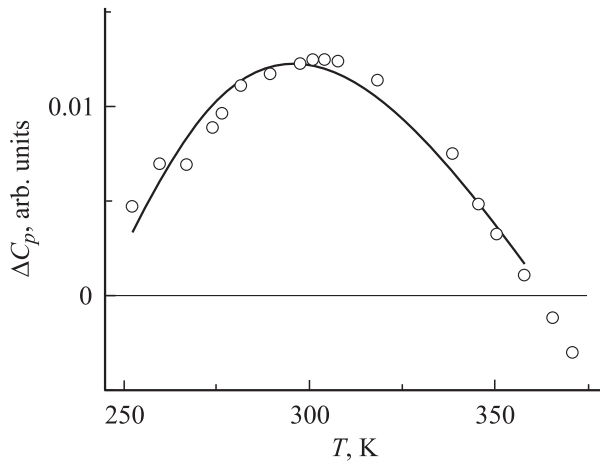


Рис. 3. Избыточная теплоемкость в окрестности T_m монокристалла SBN (сплошная кривая — результат аппроксимации выражением (5)).

использовалось разложение в ряд по степеням Θ_D/T . Штриховая линия на рис. 1 есть результат оптимизации выражения (4) по методу наименьших квадратов. Видно, что на значительном интервале температур, вне области T_m , модельное выражение (4) хорошо описывает эксперимент. Значения параметров Θ_D и Θ_E составляют при этом ~ 310 и ~ 280 К соответственно. Отклонения измеренной теплоемкости от рассчитанной фоновой ее части в достаточно широкой температурной области в окрестности T_m и составляют избыточную теплоемкость.

Характер выделенной таким образом аномалии теплоемкости $\Delta C_p(T)$ (рис. 3) позволяет интерпретировать ее как проявление двухуровневых состояний (так называемая аномалия Шоттки). Двухуровневыми системами в данном случае могут быть как разделенные энергетическим барьером ΔE нанодомены, так и определенные атомы (группы атомов), имеющие две структурно-эквивалентные позиции. И то и другое соответствует существующим представлениям о сегнетоэлектрике-релаксоре SBN [4]. Очевидно, что такие двухуровневые (или многоуровневые) системы с термоактивированными переходами могут отвечать и за диэлектрическую релаксацию вблизи T_m . Выражение для аномалии теплоемкости в двухуровневой модели имеет вид (см., например, [5])

$$\Delta C_p \sim \left(\frac{\Delta E}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)}{\left(1 + D \exp\left(\frac{\Delta E}{kT}\right)\right)^2}, \quad (5)$$

где параметр D — отношение чисел низко- и высокоэнергетического состояний. На рис. 3 показана аппроксимация аномалии теплоемкости выражением (5), выполненная стандартным образом по методу наименьших квадратов. Полученные при этом модельные параметры составили $D \approx 0.03$, $\Delta E \approx 0.1$ эВ. При $\ln(D^{-1}) \gg 1$ температура максимума избыточной теплоемкости оценивается как $T_m \sim \Delta E / \ln(D^{-1}) \approx 320$ К. Согласие эксперимента с расчетной кривой, хотя и достаточно хорошее,

но так же, как и приведенные численные оценки, имеет качественный характер в силу малости экспериментально определяемой величины ΔC_p .

С учетом характерных для сегнетоэлектрика-релаксора многоуровневых состояний более корректным для описания избыточной теплоемкости должно быть выражение

$$\Delta C_p \sim \int_0^{E_{\max}} n(E) f(E/kT) dE, \quad (6)$$

где $n(E)$ — некоторая функция распределения состояний (и соответственно времен релаксации). Однако сопоставление эксперимента с функционалом (6) не только технически сложно, но и нецелесообразно из-за того, что функция $n(E)$ сама неявно зависит от времени измерения, а вклад в аномалию теплоемкости вносят только те двухуровневые состояния, для которых время перехода τ меньше времени измерения — $t_0 > \tau \sim \exp(\Delta E/kT)$. Таким образом, использование соотношения (5) в данном случае вполне оправдано. Определяемая при этом величина ΔE есть, очевидно, некоторая средняя величина барьера, разделяющего именно эти состояния. И барьер ΔE , и соответственно время релаксации зависят от объема упорядоченных областей (аналогично ситуации в суперпарамагнетиках), определяя и время измерений, и скорость изменения температуры. Наблюдаемый при измерениях теплоемкости температурный гистерезис может быть обусловлен асимметрией двухуровневой системы — при охлаждении эффективная величина барьера для перехода из высокоэнергетического состояния в низкоэнергетическое оказывается ниже.

Следует отметить, что качественный характер сопоставления эксперимента с выражением (5) обусловлен еще и тем, что в рассматриваемой области достаточно высоких температур „двухуровневая аномалия“ теплоемкости маскируется значительным фоновым вкладом. Это видно из рис. 4, где приведены температурные зависимости теплоемкости в широком интервале температур, рассчитанные по модельным выражениям (4) и (5) с приведенными выше параметрами.

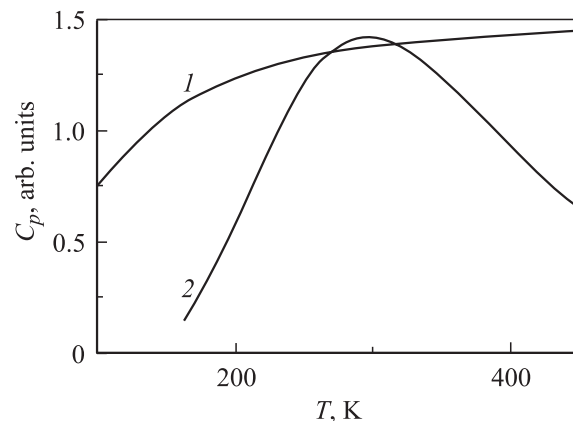


Рис. 4. Рассчитанные по выражениям (4) и (5) температурные зависимости фоновой (1) и избыточной (2) теплоемкости.

Таким образом, характер наблюдаемой зависимости избыточной теплоемкости от температуры и времени в сегнетоэлектрике-релаксоре SBN позволяет однозначно заключить отсутствие термодинамического фазового перехода в области температуры максимума диэлектрической проницаемости. Термодинамически не обосновано для сегнетоэлектрика-релаксора SBN и понятие „размытый фазовый переход“. Наноструктурная неоднородность этого соединения вносит вклад в теплоемкость лишь при определенных тепловых и временных режимах измерений. Это делает экспериментальное наблюдение соответствующей „аномалии“ теплоемкости в определенном смысле артефактом и эти же обстоятельства могут, очевидно, ограничивать практические применения монокристаллов ниобата бария стронция.

Список литературы

- [1] E.D. Yakushkin. Abstracts of the 7th Symp. on ferroelectricity (RCBJSF-7). St.Petersburg, Russia (2002). P. 166.
- [2] В.В. Гладкий, В.А. Кириков, Т.Р. Волк. ФТТ **44**, 2, 351 (2002).
- [3] B. Wunderlich, H. Baur. Heat capacities of linear high polymers, Springer (1970). P. 147.
- [4] L.E. Cross. Ferroelectrics **76**, 241 (1987).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976).