

ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$

С.Н. КАЛЛАЕВ, И.К. КАМИЛОВ, Г.Г. ГАДЖИЕВ, З.М. ОМАРОВ,
А.Р. БИЛАЛОВ, Х.Х. АБДУЛЛАЕВ

*Институт физики
Дагестанского научного центра
Российской академии наук,
367003, ул. М.Ярагского 94, Махачкала, Россия*

Проведены исследования теплофизических свойств пьезокерамики на основе твердых растворов цирконата–титаната свинца $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (ПКР-1, ПКР-8, ПКР-7М) в области температур 300-800К. Обнаружено аномальное поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в области сегнетоэлектрического фазового перехода.

The thermal properties of piezoelectric ceramics (PKR-1, PKR-8, PKR-7M) based on lead zirconate-titanate solid solutions $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ were studied over the temperature range 293-800K. The thermal conductivity and thermal expansion coefficients were found to exhibit an anomalous behavior in the region of the ferroelectric phase transition.

Сегнетокерамические материалы на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита, благодаря своим превосходным свойствам и возможности варьирования их при изменении химического состава, находят широкое применение. Вместе с тем к рассматриваемому классу керамических материалов относятся перспективные в настоящее время системы с размытыми фазовыми переходами – сегнеторелаксоры, в которых реализуются нанополлярные структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию теплофизических свойств (теплопроводность и тепловое расширение) многокомпонентных систем $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3 - \text{PbX}'\text{X}''\text{O}_3$ (марки ПКР-1, ПКР-8 и ПКР-7М) в широкой области температур 300-700К, включая области сегнетоэлектрического и размытого переходов. В отличие от электрофизических свойств этих материалов теплофизические характеристики почти не изучены.

Многокомпонентные поликристаллические сегнетоэлектрики на основе твердых растворов ЦТС для исследований изготовлены по технологии горячего прессования в НИИ физики при Ростовском госуниверситете. Известно, что в керамиках ПКР-1, 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 для ЦТС ПКР-1 и ПКР-7М расположены в области морфотропного фазового перехода со стороны существования ромбоэдрической фазы, а ПКР-8 принадлежит к тетрагональной области, прилегающей к МО [1]. Структурные переходы из кубической в сегнетоэлектрическую фазу T_c в системах ПКР-1, ПКР-8 и ПКР-7М реализуется, соответственно, при температурах 620, 600 и 460К. В ПКР-1 в области температур 480К реализуется второй фазовый переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами. Согласно [2] ПКР-7М является сегнеторелаксором.

Образцы для измерения коэффициентов теплопроводности представляли собой диски диаметром 25мм и высотой 6мм, а теплового расширения - диаметром 10мм и высотой 10мм. Измерения теплофизических свойств про-

водились на поляризованных и неполяризованных керамиках.

Измерение теплопроводности проводилось абсолютным компенсационным методом в атмосфере аргона. Очищенный аргон вводился в автоклав после его откачки до 10^{-3} мм.рт. ст. Градиент температуры составлял 5К, а в области структурного перехода 2К. Точность поддержания температуры $0,2^{\circ}\text{C}$. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности при 500К составляет 4%.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatометр. Dilatометр с образцом помещался в автоклав в котором поддерживался вакуум до 10^{-2} мм.рт.ст. Чувствительность установки к смещению не хуже 5.0×10^9 Гц/м, погрешность измерений – 3%. Скорость изменения температуры 0,8К/мин. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований.

На рисунке 1, 2 и 3 приведены температурные зависимости теплового расширения поляризованной и неполяризованной керамики ПКР-1 в режиме охлаждения и нагревания. Результаты исследований показывают, что в случае поляризованной керамики наблюдается ярко выраженная аномалия коэффициента теплового расширения α при температуре фазового перехода между сегнетоэлектрическими фазами $T_2 \approx 490\text{K}$ (см.рис.1). Следует заметить, что величина изменения α (соответственно и объема образца) при T_2 достаточно большая - увеличивается почти на порядок. Причем, эта аномалия наблюдается на поляризованной керамике и при охлаждении, т.е. когда процесс охлаждения образца начинается при температурах, которые ниже температуры фазового перехода в неполярную (кубическую фазу) $T < T_c \approx 630\text{K}$ (см.рис.2). Причем, температурный гистерезис составляет около 80 К, В случае неполяризованной керамики ПКР-1 фазовый переход при $T_2 \approx 490\text{K}$ на температурной зависимости α практически размывается (см.рис.3). Температурная зависимость коэффициента теплового расширения α в области $T_c \approx 630\text{K}$ фазового перехода из кубической в сегнетоэлектрическую фазу для поляризованной и неполяризованной керамики ПКР-1 одинакова. В об-

ласти сегнетоэлектрического фазового перехода T_c α приобретает отрицательное значение.

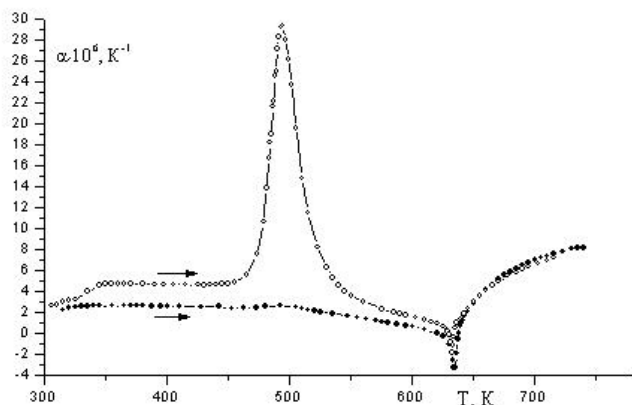


Рис.1. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения поляризованной (o) и неполяризованной (●) керамики ПКР-1 в режиме нагревания.

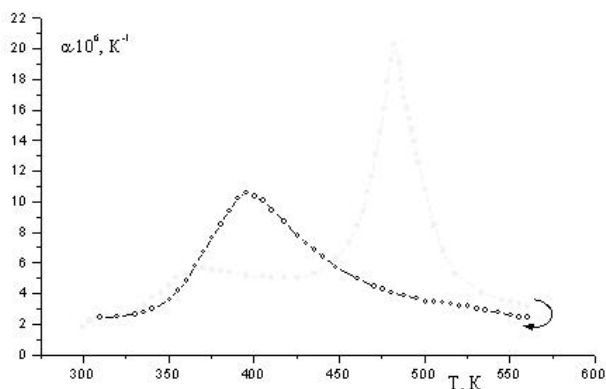


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения поляризованной керамики ПКР-1 в режиме нагревания (●) и охлаждения (o).

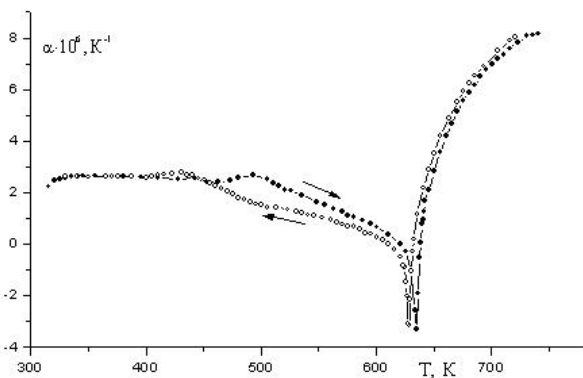


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения неполяризованной керамики ПКР-1 в режиме нагревания (●) и охлаждения (o).

На рисунках 4 и 5б представлены температурные зависимости коэффициентов теплового расширения α пьезокерамики ПКР-8 и ПКР-7М. Как видно из рисунков 5 и 6б в области сегнетоэлектрического фазового перехода наблюдается аномалия на температурной зависимости коэффициента теплового расширения в режимах охлаждения и нагревания. Причем, ниже T_c в области сегнетоэлектрической фазы α с понижением температуры растет,

т.е. наблюдается отрицательный коэффициент линейного расширения, а затем плавно переходит в обычное температурное сокращение. Изменение α ниже T_c указывает не только на значительные изменения в локальном окружении атомов, но и на существенное изменение в их взаимодействие. В области размытого фазового перехода в ПКР-7М (при $T > 420$ К) наблюдается резкое уменьшение α в область отрицательных значений, достигая 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.

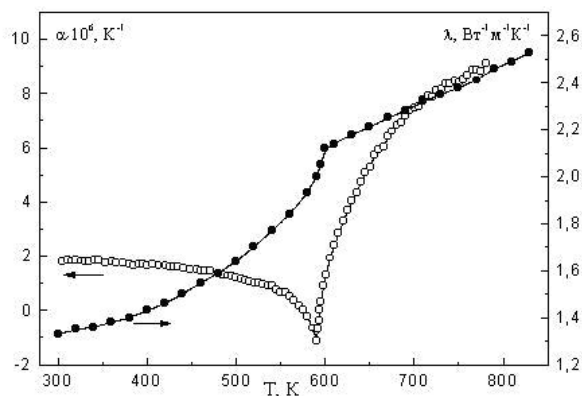


Рис.4. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ и коэффициента теплового расширения α сегнетокерамики ПКР-8.

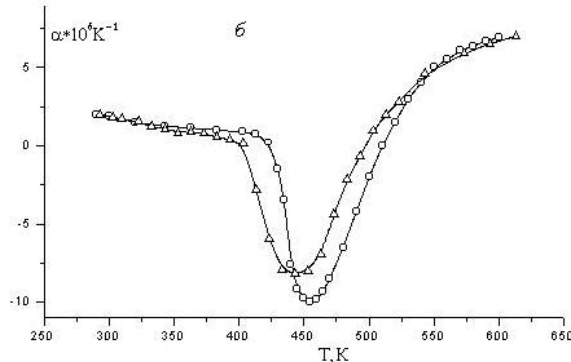
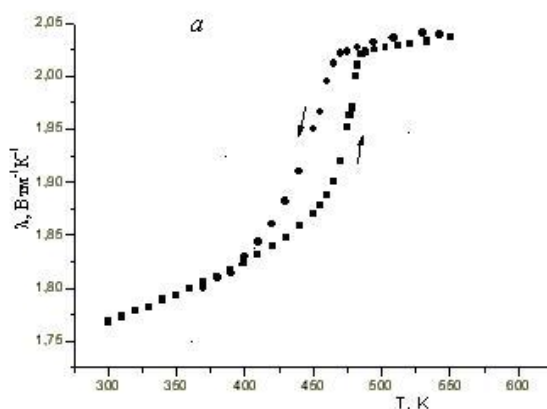


Рис.5. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности λ (а) и коэффициента теплового расширения α (б) сегнетокерамики ПКР-7М (стрелками указаны направления изменения температуры).

Таким образом, для всех исследованных образцов коэффициент α при фазовом переходе из неполярной кубической в сегнетоэлектрическую фазу уменьшается (приобретая в окрестности перехода отрицательные значения), а при переходе T_2 из одной полярной фазы в другую в ПКР-1 увеличивается, т.е. при охлаждении образец керамики расширяется. С термодинамической точки зрения отрицательное значение α объясняется тем, что эффективный коэффициент Грюнейзена $\gamma_{эф}$ ($\gamma_{эф} = 3\alpha \cdot BV/C_p$, где B -модуль всестороннего сжатия, V -молярный объем, C_p - удельная теплоемкость) при некоторой температуре может принять отрицательное значение. Значения $\gamma_{эф}$ соответствующие различным значениям γ_i фононного спектра могут иметь различные знаки. Параметр Грюнейзена $\gamma_{эф}$ определяется как среднее из вкладов γ_i соответствующее частотам продольных и γ_i - поперечных волн. Может реализоваться такая ситуация когда отрицательное значение γ поперечных волн по абсолютному значению больше положительного - для продольных акустических волн. Поскольку соотношение вкладов γ_i зависит от температуры, то знак полного параметра Грюнейзена может изменяться с температурой, т.е. в принципе можно ожидать отрицательного значения параметра $\gamma_{эф}$ как в области низких так и высоких температур.

Как показано в [3], отрицательный коэффициент теплового расширения определяется частотами поперечных акустических колебаний. В нашем случае, отрицательный коэффициент теплового расширения в области сегнетоэлектрического фазового перехода T_c появляется в результате сильного диполь-дипольного взаимодействия полярных (доменных) структур, которые возникают и развиваются в этой области. Эти далекодействующие силы притяжения приводят к понижению частот колебаний акустических ветвей фононного спектра вблизи границы зоны Бриллюэна. γ_i , соответствующие этим частотам, имеют малые положительные значения для продольных колебаний и отрицательные значения для поперечных. В результате эффективное значение параметра Грюнейзена уменьшается и может стать отрицательным в температурной области, где вклад отрицательных γ_i велик. Аналогичная ситуация рассмотрена в работе [4].

В области фазового перехода T_2 между сегнетоэлектрическими фазами в ПКР-1 происходит перестройка электрической доменной структуры, которая сопровождается далекодействующими силами отталкивания, величина которых резко возрастает в случае приложения электрического поля (поляризованной керамики). Эти силы, возникающие при переключении доменной структуры, приводят к повышению частот продольных колебаний акустических ветвей фононного спектра и соответственно к возрастанию α .

На рисунке 4 и 5а представлены температурные зависимости теплопроводности λ сегнетокерамики ПКР-8 и ПКР-7М в широком интервале температур (290-800К), 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 нами наблюдалась и в керамиках ЦТС-19 и ЦТС-23 [5].

Согласно [6], такое поведение λ может быть обусловлено тем, что взаимодействие продольных акустических 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 полярное состояние [7, 8].

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 имеет аномальное поведение. Причем, в области сегнетоэлектрического фазового перехода КТР имеет отрицательные значения.

[1]. *Е.Г.Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская.* Новые пьезокерамические материалы. Тип. РГУ, С.156, (1983).
[2]. *Я.Б. Богосова, Г.М.Константинов, М.Ф. Куприянов.* Изв. РАН, сер. физ. 57, 6, 89, (1993).
[3]. *С.И.Новикова.* Тепловое расширение твердых тел. Изд. Наука, М.: 1974, С.292.

[4]. *И.М. Шмытько, Н.С. Афоникова, В.И. Торгашев.* ФТТ, Т.44, С.2204, (2002).
[5]. *С.Н. Каллаев, Г.Г. Гаджиев, И.К. Камилов, З.М. Омаров, С.А. Садыков.* Изв. РАН, сер. физ. 68, 7, 978, (2004).
[6]. *E.F. Steigmeier.* Phys.Rev. 168, 523 (1968).
[7]. *A.J. Mante, J. Volger.* Phys. Lett. A. 24, 139 (1967).
[8]. *M. Jnoue.* J.Phys.Soc.Jpn. 25, 288 (1968)

Received: 29.01.2007