



# Beynəlxalq Konfrans "Fizika-2005" International Conference "Fizika-2005" Международная Конференция "Fizika-2005"

7 - 9  
iyun  
June 2005  
Июнь

№89  
səhifə  
page 333-335  
стр.

Bakı, Azərbaycan

Baku, Azerbaijan

Баку, Азербайджан

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ЦТС

КАЛЛАЕВ<sup>1</sup> С.Н., ГАДЖИЕВ<sup>1</sup> Г.Г., КАМИЛОВ<sup>1</sup> И.К.,  
ОМАРОВ<sup>1</sup> З.М., ИСМАЙЛОВ<sup>1</sup> Ш.М., САДЫКОВ<sup>2</sup> С.А.

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского НЦ РАН,  
367003 Махачкала, М.Ярагского, 94, Россия.

<sup>2</sup>Дагестанский Государственный университет,  
367045 Махачкала, М.Гаджиева 43а, Россия.  
367003, e-mail: [analit@dinet.ru](mailto:analit@dinet.ru), тел/факс: 8.8722 629338

Исследованы коэффициенты теплопроводности и теплового расширения сегнетопъезокерамики на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца  $Pb(Ti,Zr)O_3$  (ЦТС) в области температур 300-900К. Обнаружено anomalous поведение теплопроводности и теплового расширения в области сегнетоэлектрического фазового перехода. Проводится анализ полученных результатов исследования теплофизических свойств сегнетокерамики с учетом особенностей структуры полярных материалов.

Сегнетокерамика на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца  $Pb(Ti,Zr)O_3$  (ЦТС) со структурой типа перовскита, благодаря своим превосходным свойствам и возможности варьирования их при изменении химического состава, находит широкое применение. Отличительной особенностью этих материалов, обладающих высокими пьезоэлектрическими и диэлектрическими параметрами, является широкий изоморфизм и наличие морфотропной области (МО) - области структурного тетрагонально-ромбоэдрического перехода [1]. Вместе с тем рассматриваемая пьезокерамика принадлежит к интересному классу сегнетоэлектрических систем с разупорядоченными структурами в которых реализуются размытые фазовые переходы. В отличие от обычных однородных сегнетоэлектриков фазовый переход в поляризованное состояние и аномалии физических свойств в керамических материалах размыты в широкой области температур [2]. 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) в области сегнетоэлектрического перехода в многокомпонентных системах  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (ЦТС-19, ЦТС -22) и  $PbZrO_3$  –  $PbTiO_3$ - $PbX'X''O_3$  (ПКР-8), которые необходимы для понимания природы наблюдаемых фазовых переходов. В отличие от электрофизических свойств этих

материалов теплофизические характеристики почти не изучены.

Материалы для исследований изготовлены по технологии горячего прессования в НИИ физики при Ростовском госуниверситете. Известно, что в керамиках ЦТС-19, ЦТС-22 и ПКР-8 при переходе из кубической в сегнетоэлектрическую фазу существует температурная область с тетрагонально-ромбоэдрической структурой - морфотропная область. На фазовой диаграмме концентрационных состояний ЦТС-19 принадлежит к морфотропной области, а ЦТС-22 и ПКР-8 – тетрагональной области, прилегающей к МО [1]. Структурные переходы из кубической в сегнетоэлектрическую фазу в системах ЦТС-19, ЦТС -22 и ПКР-8 реализуются, соответственно, в области температур 570, 590 и 600К. Образцы для измерения коэффициентов теплопроводности представляли собой диски диаметром 25мм и высотой 6мм, а теплового расширения – диаметром 10мм и высотой 10мм. Измерения теплофизических свойств проводилось на неполяризованных керамиках ЦТС. Измерение теплопроводности проводилось абсолютным компенсационным методом в атмосфере аргона [4]. 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 °С. Погрешность измерения коэффициента теплопроводности при 500К составляет 4%. Для измерения коэффициента

теплового расширения использовался кварцевый емкостной dilatометр. Dilатометр с образцом помещался в автоклав в котором поддерживался вакуум до  $10^{-2}$  мм.рт.ст. Чувствительность установки к смещению  $10^{-9}$  м, погрешность измерений – 3%. Скорость изменения температуры 0,8 К/мин. Управление процессом измерений и обработка экспериментальных данных осуществлялась программой для автоматизации теплофизических исследований. На рисунке 1а представлена температурная зависимость теплопроводности  $\lambda$  сегнетокерамики ЦТС-19 в широком интервале температур (290-700К), включая область сегнетоэлектрического фазового перехода. Как видно из Рис.1а изменение теплопроводности с температурой имеет характер свойственный неупорядоченным и стеклообразным веществам, т.е. с увеличением температуры коэффициент теплопроводности растет. Аналогичная температурная зависимость  $\lambda$  наблюдается для ЦТС-22 и ПКР-8 (см. Рис.2,3). Согласно [3], такое поведение  $\lambda$  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 сегнетоэлектрическое состояние [4,5]. Такой механизм рассеяния подтверждают и исследования, проведенные на кристаллах  $\text{SrTiO}_3$  [3].

Следует отметить, что выше точки Кюри (параэлектрическая фаза) аналогичная зависимость наблюдалась и для кристаллов фосфатов  $\text{KN}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KD}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KN}_2\text{AsO}_4$  [6]. Для объяснения такого поведения предполагалось, что имеется формальная аналогия по структуре между неупорядоченными фазами кристаллов и стеклами, где длина свободного пробега фонона ограничена размерами кристаллита. Возможно также, что в области структурного перехода реализуется стеклодипольное состояние. На рисунке 1б представлена температурная зависимость коэффициента теплового расширения  $\alpha$  пьезокерамики ЦТС-19. Как видно из Рис. 1б в области сегнетоэлектрического фазового перехода ( $T_c \approx 580\text{K}$ ) 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 плавно переходит в обычное температурное сокращение. Величина  $\alpha$  принимает малые значения в температурном интервале  $T < T_c$  (в МО), но заметно возрастает при высоких температурах  $T > T_c$ . Изменение КТР ниже  $T_c$  указывает не только на значительные изменения в локальном окружении атомов, но и на существенное изменение в их взаимодействии.

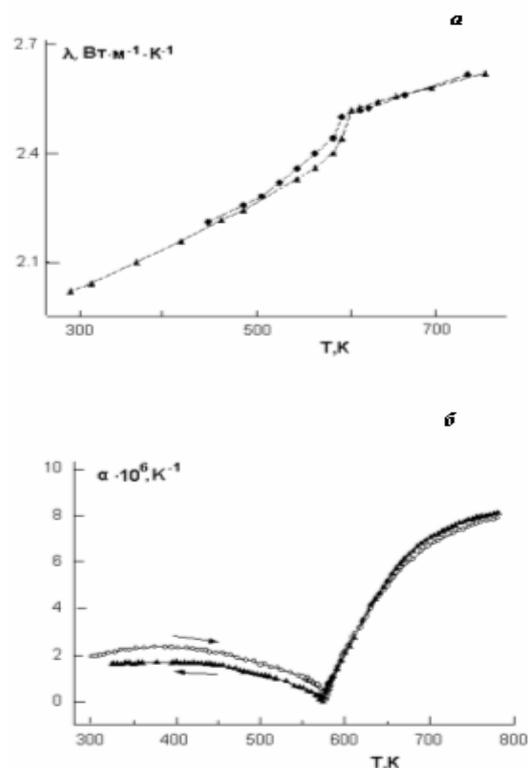


Рис.1. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  (а) и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  (б) сегнетокерамики ЦТС-19. Стрелками указаны направления изменения температуры.

Наличие температурного гистерезиса (см. Рис. 1а,б) характеризует этот переход как фазовый переход первого рода. Отличительной особенностью этого гистерезиса является его глобальный характер в морфотропной области, т.е. он сохраняется в широком температурном интервале ниже  $T_c$ . Такой гистерезис обычно характерен для несоизмерных модулированных структур и обусловлен закреплением доменных стенок и межфазных границ на неоднородностях структуры и границах зерен (“пиннинг-эффект”). На рисунке 2 представлена температурная зависимость теплопроводности и КТР пьезокерамики ЦТС-22. КТР вплоть до 530К уменьшается монотонно. В морфотропной области в этой керамике сосуществуют две фазы: ромбоэдрическая и тетрагональная, причем до 530К превалирует первая фаза. Выше этой температуры до  $T_c$  наблюдается постепенный переход из ромбоэдрической к тетрагональной, т.е. проявляются область размытого фазового перехода. Здесь КТР начинает интенсивно уменьшаться, принимая отрицательное значение ( $-0.47 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ). Выше точки  $T_c$  КТР с температурой растет более резко. На рисунке 3 представлена температурная зависимость КТР и теплопроводности пьезокерамики ПКР-8. В отличие от ЦТС-19 и ЦТС-22 эта пьезокерамика в морфотропной области принадлежит двум тетрагональным структурам [7], расположенным ближе к точке  $T_c$  (525-590К). С температурой, примерно до 525К КТР уменьшается почти линейно. Выше этой температуры до  $T_c$  наблюдается интенсивное уменьшение КТР, причем КТР принимает отрицательное значение в точке Кюри (при  $T_c = 598\text{K}$   $\alpha = -1.2 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ).

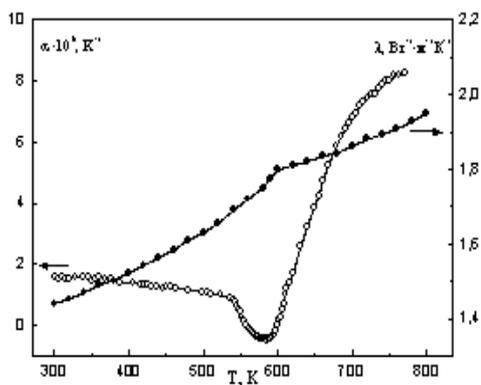


Рис.2. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  сегнетокерамики ЦТС-22.

Отрицательное значение КТР в обеих пьезокерамиках в области размытого фазового перехода (ЦТС-22) и двух тетрагональных фаз (ПКР-8) наблюдается и в многих металлах и полупроводниках. С точки зрения термодинамики отрицательное значение КТР в области структурных фазовых переходов объясняется эффективным значением ангармонического коэффициента Грюнайзена ( $\gamma_{\text{эф}}$ ), который, оценивается по экспериментальным данным КТР модуля всестороннего сжатия ( $B$ ), молярного объема ( $V$ ) и удельной теплоемкости  $\gamma_{\text{эф}} = 3\alpha BV/C_p$ . В эффективную  $\gamma_{\text{эф}}$  вклад в ангармоничность тепловых колебаний вносят продольные -  $\gamma_L$  и поперечные- $\gamma_S$  составляющие. Возникает такая ситуация, когда вклад отрицательной поперечной составляющей превалирует над положительной продольной. Тогда  $\gamma_{\text{эф}}$  и КТР имеют отрицательный знак. Следует отметить, что недавно [8] методами рентгеновской дифрактометрии обнаружено anomalous поведение КТР и наличие глобального гистерезиса ниже температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в кристаллах  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $(\text{Rb}_{0,1}(\text{NH}_4)_{0,9})\text{SO}_4$ . Как показано в [8], такая ситуация может реализоваться если атомы образуют связанные неэквивалентные подрешетки. Эти подрешетки с понижением температуры могут раздвигаться не за счет ангармонизма колебаний атомов, а за счет взаимодействий, например, за счет сильного диполь-дипольного взаимодействия составляющих их структурных элементов в области перехода в сегнетоэлектрическое состояние. Ниже  $T_c$  в керамиках ЦТС-19, ЦТС-22 и ПКР-8 реализуется область структурного тетрагонально-ромбоэдрического перехода в которой возникновение сегнетоэлектрической фазы происходит постепенно путем образования зародышей

полярной фазы при  $T_c$  и их разрастания по всему объему с понижением температуры. Поэтому, как видно из Рис.1-3 аномалии теплофизических свойств имеет размытый характер. Как нетрудно видеть, качественный характер температурного поведения  $\alpha$  рассмотренных систем почти не отличается. Тепловое расширение керамик ЦТС-19, ЦТС-22 и ПКР-8 качественно можно рассматривать и как среднее между обычным тепловым расширением поликристаллических  $\text{PbZrO}_3$  [9] и значительным тепловым сжатием  $\text{PbTiO}_3$  [10]. Следует отметить, что ниже  $T_c$  в  $\text{PbZrO}_3$  аномалия КТР в области антисегнетоэлектрической фазы при повышении температуры положительна, в то время как аномалия КТР для  $\text{PbTiO}_3$  в области тетрагональной сегнетофазы отрицательна. Так при понижении температуры в узкой температурной области перехода  $T_c$  из кубической в тетрагонально-ромбоэдрическую фазу керамик на основе  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  мы наблюдаем резкое уменьшение КТР, как у кристаллов  $\text{PbZrO}_3$ , а затем в широком температурном интервале ниже  $T_c$  ( $\text{MO}$ ) наблюдается anomalous поведение КТР, характерное для тетрагональной сегнетофазы  $\text{PbTiO}_3$ .

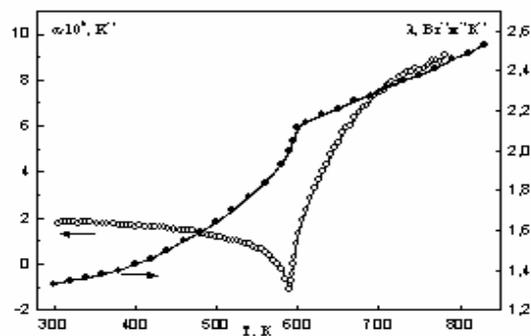


Рис.3. Температурная зависимость коэффициента теплопроводности  $\lambda$  и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  сегнетокерамики ПКР-8.

Таким образом, полученные в работе результаты наглядно демонстрируют сложный характер теплофизических свойств сегнетокерамики ЦТС, который заключается в anomalous поведении коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в области сегнетоэлектрической фазы с тетрагонально-ромбоэдрической структурой. Для более полного понимания полученных результатов необходимы дальнейшие исследования сегнетокерамических материалов на основе твердых растворов цирконата – титаната свинца  $\text{Pb}(\text{Ti},\text{Zr})\text{O}_3$  различных составов.

- [1]. Фесенко Е.Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы.-Ростов н/Д.: Тип.РГУ, 1983. С.156.
- [2]. Под ред. Смоленского Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений. - Л.: Наука, 1985. С.396.
- [3]. Steigmeier E.F.//Phys.Rev., 1968. V.168. P. 523.
- [4]. Mante A.J., Volger J.// Phys. Lett., 1967, V.24A. P.139.
- [5]. Jnoue M. // J.Phys.Soc.Jpn.,1968. V.25. P.288.
- [6]. Suemune Y. // J.Phys.Soc.Jpn.,1967. V.22. P.735.
- [7]. Данцигер А.Я., Разумовская О.Н., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. // Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Ростов н/Д. 1995. 96С.
- [8]. Шмытько И.М., Афоникова Н.С., Торгашев В.И. // ФТТ, 2002. Т.44. С.2204.
- [9]. Shirane G. // Phys. Rev., 1952. V. 86. P. 219.
- [10]. Shirane G.,Hoshino S. // J.Phys.Soc.Jpn., 1951, V.6. P.265.

