

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕГНЕТОКЕРАМИКИ PLZT С НАНОПОЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

*С. Н. Каллаев*<sup>a,\*</sup>, *З. М. Омаров*<sup>a</sup>, *Р. Г. Митаров*<sup>b</sup>,  
*А. Р. Билалов*<sup>a</sup>, *К. Борманис*<sup>c</sup>, *С. А. Садыков*<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук  
367003, Махачкала, Россия*

<sup>b</sup> *Дагестанский государственный технический университет  
367015, Махачкала, Россия*

<sup>c</sup> *Институт физики твердого тела Латвийского университета  
LV-1063, Рига, Латвия*

Поступила в редакцию 12 февраля 2010 г.

Исследованы теплоемкость, коэффициент теплового расширения и деформация соединения PLZT-9/65/35 в области температур 150–800 К. Обнаружены размытые аномалии на температурных зависимостях теплоемкости и теплового расширения в широких интервалах температур соответственно 250–650 К и 330–550 К. Показано, что аномальное поведение теплоемкости в области температур 250–650 К обусловлено проявлением двухуровневых состояний (аномалия Шоттки). Результаты исследований обсуждаются совместно с данными структурных и диэлектрических исследований.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Сегнетокерамические материалы на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT) со структурой типа перовскита, благодаря своим превосходным физическим свойствам и возможности их варьирования при изменении химического состава, находят широкое применение в различных устройствах и приборах современной техники. Изменять свойства PZT можно как варьированием соотношения Ti/Zr, так и введением акцепторных (Mg, Mn и др.) и донорных (La, Bi и др.) добавок, а также с помощью комплексного легирования. В последнее время особый интерес проявляется к сегнетокерамическим соединениям, в которых легирование ниже определенной температуры приводит к нарушению дальнего порядка, а упорядоченные области (с ближним порядком), согласно структурным данным, имеют размеры порядка 10–100 нм [1, 2]. Соединения с таким малым корреляционным радиусом флуктуаций поляризации проявляют релаксорное поведение и называются сегнеторелаксорами. В релаксорных

сегнетоэлектриках реализуется размытый сегнетоэлектрический фазовый переход, в области которого диэлектрическая поляризация имеет релаксационный характер, а диэлектрическая проницаемость и температура ее максимума зависят от частоты измерительного поля. Характерной особенностью этих материалов является и то, что в области размытого фазового перехода возникают хаотически расположенные по объему кристалла наноразмерные полярные области, окруженные параэлектрической фазой (нанополярная структура). При этом между близкорасположенными полярными областями образуется сильнодеформированная прослойка параэлектрической фазы, которая препятствует слиянию нанополярных областей и образованию сегнетоэлектрических доменов [3].

Известно, что для сегнеторелаксоров можно выделить три характерные температуры:  $T_d$  — температуру появления наноразмерных полярных областей (температура Бернса),  $T_m$  — температуру максимума диэлектрической проницаемости и  $T_c$  — температуру перехода из релаксорного в нормальное сегнетоэлектрическое состояние (соответствует температуре деполяризации при нагреве поляризованного

\*E-mail: gamzatov\_adler@mail.ru

образца), причем  $T_d > T_m > T_c$ . Механизм фазового перехода в таких неоднородных многокомпонентных системах является сложным и до настоящего времени недостаточно ясным.

Соединение PLZT-( $Pb_xLa_{1-x}$ )( $Zr_yTi_{1-y}$ ) $O_3$  относится к семейству кислородных оптических керамических соединений и является типичным представителем материалов с релаксаторным поведением [4]. Различные составы керамики PLZT обычно описываются соотношениями  $x/y/z$ , где  $x$ ,  $y$  и  $z$  — соответственно концентрации (в ат. %) элементов La, Zr и Ti. Оптическая прозрачность и активность, а также наличие размытых фазовых переходов в широком температурном интервале с малыми коэциативными полями, наличие индуцированных электрическим полем и механическими напряжениями фазовых переходов сделали лантановую керамику на основе твердых растворов PZT одним из основных материалов для электрооптики. Согласно работе [4], в релаксаторной керамике PLZT при комнатной температуре реализуется ближний порядок поляризации (нанополярные области), т. е. в отсутствие внешнего поля статическая доменная структура не образуется. Спонтанная поляризация наблюдается при температурах ниже  $T_c \approx 330$  К только в поляризованных образцах при наложении электрического поля с напряженностью, большей некоторой критической величины.

Оптическая керамика PLZT достаточно широко исследовалась в последние десятилетия с помощью различных методов, но тем не менее осталось немало нерешенных проблем, связанных с природой фазовых переходов в твердых растворах PZT, модифицированных лантаном, и с особенностями поведения физических и структурных свойств в широкой области температур. Все это стимулирует и делает актуальными дальнейшие подробные исследования релаксаторных сегнетоэлектриков. В частности, изучение теплофизических свойств (которые, в отличие от диэлектрических структурных и спектральных свойств, мало изучены) и особенно теплоемкости в широком интервале температур позволяет получить важную информацию о природе физических явлений в релаксаторных сегнетоэлектриках.

Следует отметить, что исследование теплоемкости и теплового расширения сегнеторелаксаторов проводилось ранее в ряде работ [5–12]. Наиболее обоснованные выводы о характере поведения теплоемкости в широкой области температур, включая область размытого фазового перехода, были сделаны только в последние годы в работах [8, 9], посвященных исследованию сегнеторелаксаторов  $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$

(PMN) и  $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$  (SBN). В работе [9] для монокристаллического образца SBN, легированного примесями лантана, получено хорошее согласие экспериментально выделенной аномальной теплоемкости и расчетной кривой для двухуровневой модели, однако численные оценки, проведенные автором, имеют качественный характер из-за малости величины аномальной теплоемкости.

В данной работе представлены результаты комплексных исследований термодинамических свойств (теплоемкости, теплового расширения, диэлектрической проницаемости) и фазовых состояний неполяризованной сегнеторелаксаторной керамики PLZT-9/65/35 в широком интервале температур (120–800 К) и анализ их поведения в области размытого фазового перехода.

## 2. ОБРАЗЕЦ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Образец ( $Pb_{0.91}La_{0.09}$ )( $Zr_{0.65}Ti_{0.35}$ ) $O_3$  представлял собой горячепрессованную прозрачную керамику цирконата-титаната свинца, легированного лантаном (9 ат. %), и был приготовлен в Институте физики твердого тела Латвийского университета. Все исследования проведены на одном и том же образце.

Измерение теплоемкости в интервале температур 120–800 К проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Образец для измерения теплоемкости представлял собой пластину диаметром 5 мм и толщиной 1 мм. Скорость изменения температуры образца составляла 5 К/мин. Точность измерения теплоемкости не превышала 3 %.

Для измерения коэффициента теплового расширения использовался кварцевый емкостный dilatометр. Образец PLZT для измерения коэффициента теплового расширения представлял собой параллелепипед размерами  $10 \times 2 \times 4$  мм<sup>3</sup>. Погрешность измерения коэффициента теплового расширения составляла 2–3 %. Управление процессом измерения и обработки экспериментальных данных осуществлялось программой для автоматизации теплофизических исследований.

Топографические изображения поверхности керамики и нанополярной структуры зерна керамики получали на атомно-силовом микроскопе (АСМ) «Integro» с использованием метода пьезоотклика, который позволял проводить исследования доменной структуры сегнетоэлектриков.

Измерения температурной зависимости диэлектрической проницаемости проводилось стандарт-

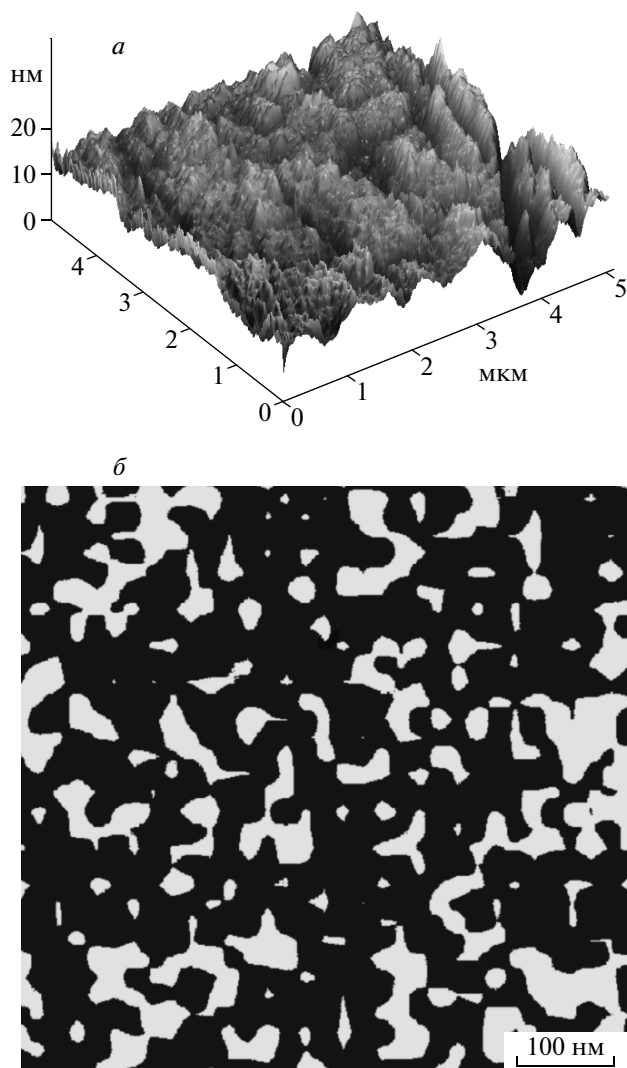


Рис. 1. Топографическое изображение поверхности (а) и лабиринтная нанодоменная структура зерна (б) керамики PLZT

ным методом с помощью измерительных мостов LCR-17 фирмы «Intek» и E7-12 на частотах от 1 кГц до 1 МГц.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены трехмерное и двумерное изображения поверхности PLZT, полученные АСМ-методом при комнатной температуре. Как следует из анализа топографического изображения поверхности (рис. 1а) монокристаллические зерна в керамике не разрешаются, что связано с хорошей полировкой поверхности (величина шероховатости не

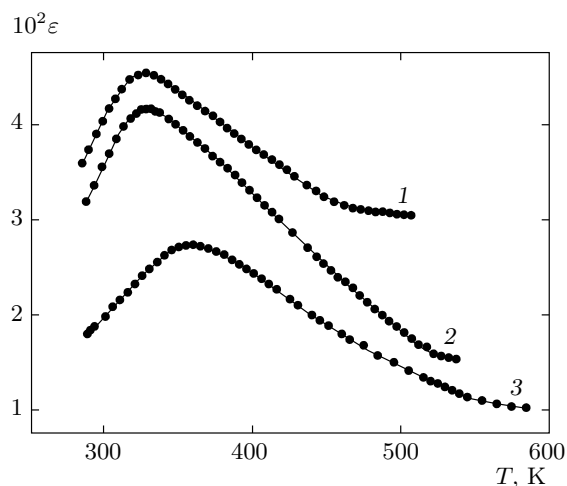
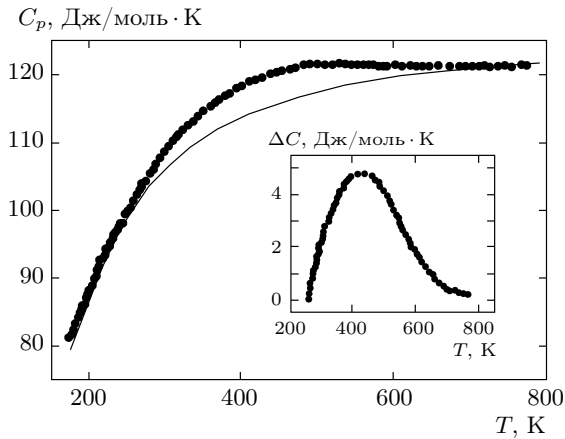


Рис. 2. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости керамики PLZT на частотах 1 кГц (1), 10 кГц (2), 1 МГц (3)

превышает 15 нм). На рис. 1б в увеличенном масштабе приведено распределение потенциала пьезоэлектрического отклика одной из областей керамики. «Лабиринтный» узор из светлых и темных областей в отдельном монокристаллическом зерне указывает на существование полярных нанодоменов на поверхности керамики с границами, разделяющими области с различными направлениями вектора поляризации.

В отсутствие внешнего поля при комнатной температуре ( $T < T_m$ ) в зернах керамики образуется лабиринтная нанодоменная структура (рис. 1б), т. е. реализуется ближний порядок поляризации. Размеры этих областей от 10 до 200 нм. Особенность материалов PLZT заключается в том, что для образования ромбоэдрической сегнетоэлектрической структуры (дальнего порядка поляризации) необходимы внешние электрические поля [6].

Для определения температуры  $T_m$  для данного образца керамики проведены диэлектрические исследования, результаты которых представлены на рис. 2. Видно, что в керамике PLZT-9 при температуре  $T_m \approx 330$  К наблюдается максимум диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , который имеет характерный для релаксоров частотно-зависимый характер, причем этот максимум с увеличением частоты смещается в область высоких температур и уменьшается по величине. Заметная зависимость  $\epsilon$  от частоты при  $T \gg T_m$ , по-видимому, обусловлена проводимостью образца при высоких температурах.



**Рис. 3.** Температурная зависимость теплоемкости керамики PLZT: точки — эксперимент, штриховая линия — результат аппроксимации фононной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна на основе выражения (1). На вставке представлена аномальная составляющая теплоемкости  $\Delta C = C_p - C_p^0$

Результаты исследования теплоемкости  $C_p$  релаксорной керамики PLZT в интервале температур 150–800 К, включающей область размытого фазового перехода, представлены на рис. 3. На кривой температурной зависимости теплоемкости не наблюдаются ярко выраженные аномалии, характерные для традиционных фазовых переходов. Однако в области температур 250–650 К на зависимости  $C_p(T)$  видна широко размытая особенность теплоемкости (куполообразная аномалия с максимумом в окрестности  $T \approx 450$  К).

При анализе экспериментальных данных по теплоемкости в широком интервале температур необходимо учитывать ангармонический вклад в фононную теплоемкость. Для этого необходимо иметь данные по сжимаемости и коэффициенту теплового расширения. Данные по сжимаемости PLZT в литературе отсутствуют, поэтому для вычисления ангармонического вклада в фононную теплоемкость использованы значения коэффициента теплового расширения (см. ниже рис. 6) и модуля объемной сжимаемости сегнетокерамики  $\text{PzZr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$  [13], родственной PLZT. Модуль объемной сжимаемости равен  $2.3 \cdot 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ . На основании указанных данных ангармонический вклад в фононную теплоемкость PLZT при 700 К составил примерно 1 Дж/моль·К, т. е. менее одного процента от общей теплоемкости. Малая величина ангармонического вклада обусловлена достаточно низким коэффициентом теплового

расширения PLZT. Поэтому, в силу малости этой величины, при дальнейшем анализе температурной зависимости фононной теплоемкости различие между  $C_p$  и  $C_v$  можно не принимать во внимание. Коэффициент теплового расширения PLZT в интервале 150–750 К меняется от  $4.3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  до  $9 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  (см. ниже рис. 6).

В большинстве случаев для количественного анализа температурной зависимости теплоемкости и разделения фононного и аномального вкладов используется простая модель, описывающая фононную теплоемкость соединений суммой функций Дебая  $D$  и Эйнштейна  $E$ :

$$C_p^0 \propto D(\Theta_D/T) + E(\Theta_E/T), \quad (1)$$

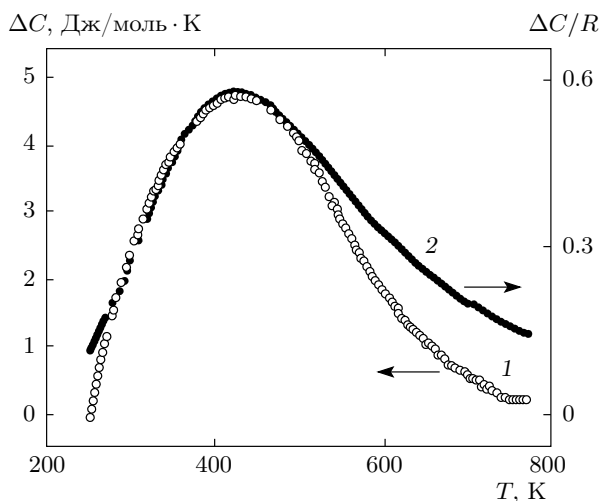
где  $\Theta_D$  и  $\Theta_E$  — характеристические дебаевская и эйнштейновская температуры. Результаты анализа наших данных дают величины  $\Theta_D \approx 445$  К и  $\Theta_E \approx 435$  К. Результаты обработки результатов измерений решеточной теплоемкости комбинацией функций Дебая и Эйнштейна показаны на рис. 3 штриховой линией. Из рис. 3 видно, что в интервале температур 250–650 К наблюдается отклонение экспериментальных точек от рассчитанной фононной теплоемкости, которое свидетельствует об избыточной теплоемкости. В интервале 120–200 К теплоемкость с понижением температуры уменьшается почти линейно (см. рис. 3). Такая зависимость теплоемкости от температуры характерна для большого числа кристаллов [6], и это обусловлено особенностями реальных функций распределения частот при низких температурах.

Аномальная составляющая теплоемкости определялась как разность между измеренной и рассчитанной фононными теплоемкостями:  $\Delta C = C_p - C_p^0$ . Зависимость  $\Delta C(T)$  показана на вставке к рис. 3. Характер выделенной таким образом аномалии теплоемкости (рис. 4) позволяет интерпретировать ее как аномалию Шоттки для двухуровневых состояний, разделенных энергетическим барьером  $\Delta E$ . Это могут быть как нанодомены, разделенные барьером  $\Delta E$ , так и атомы одного типа или группа атомов, имеющие две структурно-эквивалентные позиции [9].

Выражение для молярной теплоемкости Шоттки для двухуровневой модели имеет вид [14, 15]

$$\Delta C_p = \frac{R(\Delta E/kT)^2 d \exp(-\Delta E/kT)}{[1 + d \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (2)$$

где  $d$  — отношение кратностей вырождения уровней,  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $k$  — по-



**Рис. 4.** Аномальная составляющая теплоемкости PLZT: 1 — из эксперимента (вставка на рис. 3); 2 — результат аппроксимации выражением (3)

стоянная Больцмана. Формула (2) написана для одного моля вещества. Поскольку количество атомов или нанодоменов, преодолевающих энергетический барьер в PLZT, неизвестно, формулу (2) для произвольной массы вещества можно записать в виде

$$\Delta C_p = \frac{\nu R(\Delta E/kT)^2 d \exp(-\Delta E/kT)}{[1 + d \exp(-\Delta E/kT)]^2}, \quad (3)$$

где  $\nu$  — число молей.

Путем сравнения теплоемкости, рассчитанной по формуле (3) и экспериментально выделенной аномальной теплоемкости  $\Delta C$ , получены модельные параметры  $d \approx 0.019$ ,  $\Delta E \approx 0.17$  эВ,  $\nu = 0.12$ .

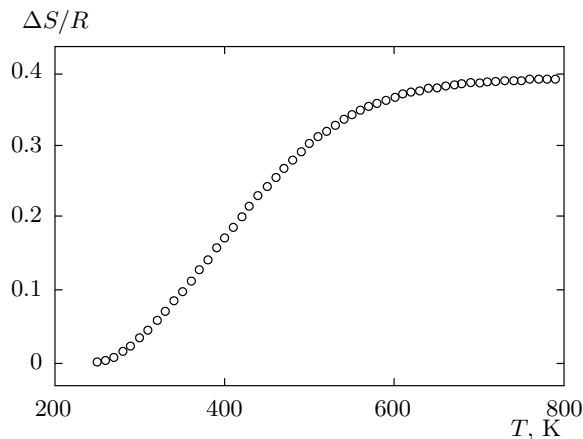
Изменение энтропии, связанное с аномальным поведением теплоемкости, рассчитанное по формуле

$$\Delta S(T) = \int dT \Delta C / T,$$

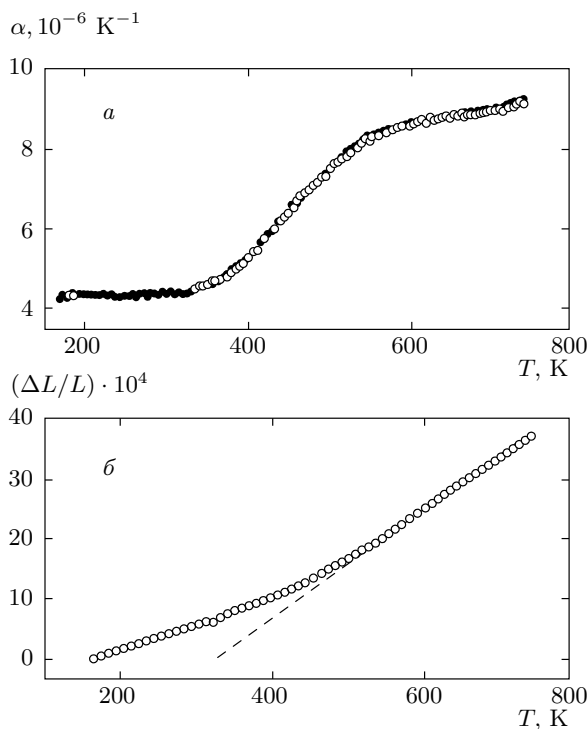
показано на рис. 5.

Результаты исследования температурных зависимостей деформации (удлинения  $\Delta L/L$ ) и коэффициента теплового расширения  $\alpha$  керамики PLZT-9 приведены на рис. 6. На обеих зависимостях при температурах 330 и 560 К имеются слабовыраженные аномалии. Температура  $T \approx 330$  К, при которой наблюдается аномалия на кривой  $\alpha(T)$ , совпадает с  $T_m$  на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (см. рис. 2). Удлинение  $\Delta L/L$  при высоких температурах обычно аппроксимируется линейной зависимостью

$$\frac{\Delta L}{L}(T) = a + bT. \quad (4)$$



**Рис. 5.** Температурная зависимость аномальной энтропии керамики PLZT



**Рис. 6.** Температурные зависимости коэффициента теплового расширения (а) и деформации (б) PLZT: точки — экспериментальные данные; штриховая кривая — аппроксимация неаномального вклада на основе уравнения (4)

В температурной области размытого фазового перехода  $T_d > T > T_m$  (330–550 К), где идет процесс образования наноразмерных полярных областей, коэффициент линейного расширения убывает с температурой быстрее (рис. 6).

Рассмотрим результаты приведенных исследований с учетом особенностей структуры керамики PLZT. Необычные свойства параэлектрической фазы в сегнеторелаксорах при температурах  $T \gg T_m$  наблюдались разными методами. Так, в работе [16] в керамике PLZT обнаружен эффект генерации второй гармоники, характерный для нецентросимметричных структур, при температуре, значительно превышающей температуру  $T_m$  максимума диэлектрической проницаемости. В работах [17, 18] обнаружено, что в PLZT-8/65/35 температурная зависимость показателя преломления отклоняется от линейной в области температур, соответствующей температуре сегнетоэлектрического фазового перехода  $T_c \approx 630\text{--}640$  К для «чистого» образца PLZT-0/65/35. Поэтому предполагалось, что такое необычное поведение в материалах PLZT (как и в других кислородно-октаэдрических структурах) может быть обусловлено возникновением случайным образом ориентированных локальных поляризованных областей, которые начинают появляться в неполярной кристаллической структуре в участках с недостатком лантана. Температуру, при которой происходит образование наноразмерных полярных областей, обычно называют температурой Бернса  $T_d$ .

В работе [19] при исследовании PLZT-8.7/65/35 методом рентгеновского рассеяния высокого разрешения было обнаружено, что при температуре  $T_d \approx 640$  К в областях с дефицитом лантана начинают возникать нанодомены с неоднородной локальной поляризацией, которые при понижении температуры увеличиваются, а при  $T \approx 560$  К происходит более заметное ромбоэдрическое искажение решетки. Таким образом, при  $T_d = 640$  К происходит фазовый переход, который приводит к ромбоэдрическому искажению решетки в локальных наноразмерных областях и появлению в них поляризации. Однако корреляционная длина таких областей очень мала, и макроскопическая поляризация не возникает.

В нашем случае аномальная составляющая теплоемкости  $\Delta C = C_p - C_p^0$  керамики PLZT-9/65/35 (см. рис. 3) начинает экспериментально наблюдаться при температуре 640–650 К, которая соответствует температуре Бернса  $T_d \approx 640$  К, определенной на основании структурных исследований близкой по составу керамики PLZT-8.7/65/35 [19]. Размытость аномалии теплоемкости, возможно, обусловлена тем, что температуры фазового перехода в отдельных наноразмерных областях различаются.

Величина изменения энтропии керамики PLZT в области размытого фазового перехода (как и для ке-

рамики PMN [8]) составляет  $\Delta S \approx 0.4R$  (см. рис. 5). Этот факт указывает на то, что заметную роль в формировании неполярных областей играют процессы типа порядок–беспорядок, связанные с упорядочением ионов свинца и лантана ниже температуры Бернса.

Следует отметить, что температура  $T_m$  максимума диэлектрической проницаемости PLZT не совпадает с температурой максимума аномальной теплоемкости. Возможно, температура  $T_m$  соответствует фазовому переходу при понижении температуры из состояния с полным беспорядком локальных диполей в состояние с частичным их упорядочением в масштабе нанодоменов.

Согласно рентгеновскому эксперименту [19] при  $T \approx 560$  К, с понижением температуры начинается заметный рост нанодоменов с ромбоэдрическим искажением решетки по всему объему образца PLZT. Электростатическое взаимодействие таких полярных областей создает в окружающей параэлектрической среде сложную картину механических напряжений [3]. Поэтому в области этой температуры можно ожидать аномального поведения тепловой деформации в PLZT, что и наблюдалось нами экспериментально (отклонение деформации от регулярного поведения) в области около 560 К (см. рис. 6).

Следует отметить, что ранее [20, 21] считалось, что температура аномального вклада в деформацию соответствует температуре Бернса  $T_d$ . Однако наши calorиметрические исследования и их сравнительный анализ со структурными данными работы [19] свидетельствуют о том, что области с локальной поляризацией в PLZT начинают возникать при более высоких температурах, т. е. температура Бернса  $T_d$  заметно выше температуры отклонения деформации от регулярного поведения.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных в работе результатов и литературных данных можно предположить следующее. В керамике PLZT-9/65/35 при понижении температуры в областях с недостаточным содержанием лантана при температуре Бернса  $T_d \approx 650$  К происходит фазовый переход с образованием в неполярной кубической фазе нанодоменов с локальной поляризацией (ромбоэдрической структуры), которые распределены случайным образом, и макроскопическая поляризация в образце не возникает вплоть до комнатных температур. Аномальное поведение как теплоемкости в области

температур 250–650 К, так и теплового расширения в области 330–560 К обусловлено ростом, изменениями и взаимодействиями, происходящими в системе реориентируемых нанополярных областей.

Характер температурной зависимости теплоемкости и ее избыточной части сегнеторелаксора PLZT позволяет однозначно заключить, что термодинамический фазовый переход в области температуры максимума диэлектрической проницаемости, а также спонтанный фазовый переход из релаксорного в сегнетоэлектрическое состояние отсутствуют. В области размытого фазового перехода отсутствует температурный гистерезис, характерный для фазовых переходов первого рода в сегнетокерамических материалах.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 09-02-96504-р\_юг\_а) и Федерального агентства по науке и инновациям (Госконтракт № 02.740.11.0397).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Р. Burton and E. Cockayne, Phys. Rev. B **60**, 12542 (1999).
2. E. Z. Cross, Ferroelectrics **151**, 305 (1994).
3. V. A. Isupov, Phys. Stat. Sol. (b) **213**, 211 (1999).
4. G. Haertling and C. Land, J. Amer. Cer. Soc. **54**, 1 (1971).
5. С. Н. Гвасалия, С. Г. Лушников, Й. Мория и др., Кристаллография **46**, 110 (2001).
6. Б. А. Струков, К. А. Минаева, Т. Л. Скороморохова и др., ФТТ **8**, 972 (1966).
7. A. Fouskova, V. Kohl, N. Krainik et al., Ferroelectrics **34**, 119 (1981).
8. Н. В. Горев, И. Н. Флеров, В. С. Бондарев, ЖЭТФ **123**, 599 (2003).
9. Е. Д. Якушкин ФТТ **46**, 325 (2004).
10. V. Müller, L. Jager, H. Beige et al., Sol. St. Comm. **129**, 757 (2004).
11. Y. He, Termochim. Acta **419**, 135 (2004).
12. Н. В. Горев, И. Н. Флеров, Ph. Sciau, and S. Guilletmet-Fritsch, ФТТ **51**, 746 (2009).
13. J. Ronguette, J. Haines, V. Bornand et al., Phys. Rev. B **65**, 214102 (2002).
14. В. П. Жузе, *Физические свойства галькогенидов редкоземельных элементов*, Наука, Ленинград (1973), с. 304.
15. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, Москва (1976).
16. K. Betzler and D. Banerle, Appl. Phys. **18**, 270 (1979).
17. G. Burns and F. H. Dacol, Phys. Rev. B **60**, 2527 (1983).
18. G. Burns and F. H. Dacol, Sol. St. Comm. **58**, 567 (1986).
19. C. N. Darlington, Phys. Stat. Sol. (a) **113**, 63 (1989).
20. A. S. Bhalla, R. Guo, L. E. Cross et al., Phys. Rev. B **36**, 2030 (1987).
21. S. Wongsanmai, R. Yumnirun, S. Ananta et al., Materials Lett. **62**, 352 (2008).