

УДК 548.536.537226.4

РАСЧЕТ АНОМАЛЬНОГО ПОВЕДЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ СЕГНЕТОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЦИРКОНАТА-ТИТАНАТА СВИНЦА

¹Алтухов В.И., ²Казаров Б.А., ¹Касьяненко И.С., ¹Санкин А.В., ¹Филипова С.В.

¹Филиал ФГАОУ ВПО «Северо-Кавказский федеральный университет», Пятигорск;

²Кавминводский институт (филиал) ФГБОУ ВПО «Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) им. М.И. Платова», Георгиевск,
e-mail: kazarovbeniamin@mail.ru

На основе представления о мягкой моде предложена микроскопическая модель аномального температурного поведения теплофизических свойств сегнетокерамики на основе твердых растворов цирконата-титаната свинца (ЦТС). Дано объяснение отрицательной области значений коэффициента теплового расширения в сегнетокерамике, которое может иметь весьма разную природу и форму. Это обстоятельство интерпретируется исходя из представления о мнимых значениях мягкой моды в соответствующей области температур. Дано объяснение резкому возрастанию коэффициента линейного расширения справа от фазового перехода. Показано, что на кривой теплопроводности возможно появление максимума слева от температуры фазового перехода. С единых позиций мягкой моды дано объяснение аномальному температурному поведению коэффициентов теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики и результаты расчетов количественно согласуются с данными опытов.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, коэффициент теплового расширения, аномальное поведение, мягкая мода, фазовый переход, сегнетокерамика

CALCULATION OF ABNORMAL BEHAVIOUR OF COEFFICIENT OF THERMAL CONDUCTIVITY AND THERMAL EXPANSION OF FERROELECTRIC CERAMICS BASED ON SOLID SOLUTIONS LEAD ZIRCONATE TITANATE

¹Altukhov V.I., ²Kazarov B.A., ¹Kasyanenko I.S., ¹Sankin A.V., ¹Filipova S.V.

¹Branch «North Caucasian Federal University», Pyatigorsk;

²Kavminvodsky Institute (branch) «South-Russian State Technical University (NPI)
of M.I. Platov», Georgiyevsk, e-mail: kazarovbeniamin@mail.ru

On the basis of idea of soft fashion the microscopic model of abnormal temperature behavior of heatphysical properties сегнетокерамики on the basis of firm solutions of the lead zirconate-titanate (LZT) is offered. The explanation of negative area of values of coefficient of thermal expansion in solid bodies which can have very different nature and a form is offered. This circumstance is interpreted proceeding from representation about imaginary values of soft fashion in the corresponding area of temperatures. The explanation for sharp increase of coefficient of linear expansion to the right of phase transition is offered. It is shown that on curve heat conductivity emergence of a maximum to the left of temperature of phase transition is possible. From uniform positions of soft fashion the explanation for abnormal temperature behavior of coefficients of heat conductivity and thermal expansion сегнетокерамики is offered and results of calculations will quantitatively be coordinated with data of experiences.

Keywords: thermal conductivity, thermal expansion coefficient, abnormal behavior, soft mode, the phase transition, ferroelectric ceramics

В работе исходя из представления о роли мягкой моды $\omega_M(T)$ в сегнетоэлектрическом фазовом переходе проведены расчеты и дана интерпретация аномального поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения около температуры фазового перехода T_C сегнетокерамики на основе ЦТС. Сегнетокерамики на основе твердых растворов $Pb(Ti,Zr)O_3$ (ЦТС) со структурой типа перовскита обладают уникальными физическими свойствами и благодаря возможности их варьирования за счет изменения химического состава находят широкое применение в технике. К тому же рассматриваемая пьезокерамика относится к важному классу сегнеоэлектрических систем с разупорядоченными струк-

турами, в которых могут реализоваться размытые фазовые переходы. Механизмы таких переходов в неоднородных и многокомпонентных системах являются сложными и недостаточно выясненными, что приводит к значительным трудностям при их описании. Недавно в [1, 2] были получены новые экспериментальные данные по теплофизическим свойствам пьезокерамики на основе твердых растворов ЦТС (ПКР-8 и ПКР-7М) в области температур 300–800 К и было обнаружено аномальное поведение коэффициентов теплопроводности λ и теплового расширения α около сегнетоэлектрического фазового перехода при температуре T_C равной 600 и 460К для систем ПКР-8 и ПКР-7М соответственно.

В данном сообщении, с учетом представления о мягкой моде $\omega_M(T)$ [3–9], предложена микроскопическая модель температурного поведения коэффициентов теплопроводности и теплового расширения в широкой области температур от 0 до 900 К. Для сегнетокерамики ПКР-8 расчеты согласуются с данными опытов. Несмотря на ряд использованных приближений данные расчетов качественно и количественно согласуются с экспериментом и с единых позиций мягкой моды объясняют аномальное поведение $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ около $T_C = 600$ К для ПКР-8.

Коэффициент теплопроводности $\lambda(T)$ ЦТС

Как видно из рис. 1, 2, 3, данные опытов показывают, что изменение теплопроводности с температурой имеет характер, свойственный для неупорядоченных и стеклообразных веществ, т.е. $\lambda(T)$ растет с увеличением температуры. При этом в точке $T = T_C$ на кривой $\lambda(T)$ наблюдается резкий излом, хотя в этой точке часто наблюдается особенность типа капса. Согласно [8–11] аномальное поведение $\lambda(T)$ около T_C обусловлено взаимодействием продольных акустических фононов с мягкой модой $\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2$, ответственной за фазовый переход при $T = T_C$ и способной привести к заметному уменьшению теплопроводности около T_C как при температурах меньших, так и при $T > T_C$. На поведение $\lambda(T)$ в ЦТС влияет и скачок удельной теплоемкости $\Delta C(T)$, связанный с тепловыми флуктуациями около T_C . Тогда коэффициент

теплопроводности $\lambda(T)$ для сегнетокерамики на основе ЦТС в модели Дебая можно представить в виде [3]

$$\lambda(T) = \frac{v^2}{3V_0} \int_0^{\omega_p} C_V(\omega, T) \cdot \tau(\omega) \cdot \rho(\omega^2) d\omega^2, \quad (1)$$

$$C_V(\omega, T) = C_0(\omega, T) + \Delta C(T); \quad (2)$$

$$\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2$$

$$\Delta C(T) = \frac{\alpha^2 T}{2\sqrt{\beta^2 + 4\alpha \cdot \gamma \cdot |T - T_C|}}; \quad (3)$$

$$\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2;$$

$$\omega_0^2(T) = r\alpha_0 |T_C - T|;$$

$$r = \begin{cases} 1, & T > T_C, \\ 2, & T \leq T_C. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь $C_0(\omega, T)$ – удельная теплоемкость для фононов с частотой ω ; $\Delta C(T)$ – скачкообразное изменение теплоемкости за счет тепловых флуктуаций около температуры фазового перехода второго рода, близкого к трикритической точке T_C , α, β, γ – коэффициенты соответствующего разложения термодинамического потенциала в теории Ландау; v – средняя групповая скорость фононов; V_0 – молярный объем; k – постоянная Больцмана. Расчеты по формулам (1)–(4) дают неплохое качественное и количественное согласие с данными опытов (рис. 1).

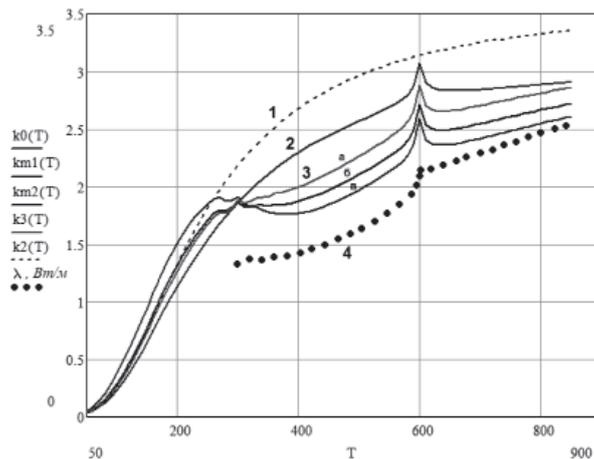


Рис. 1. Теплопроводность $\lambda(T)$ сегнетокерамики на основе твердых растворов ЦТС (цирконата-титаната свинца $Pb(Ti, Zr)O_3$):

1 – расчет для кристаллов без вклада от процессов переброса ($\tau_u = 0$) и аномальной теплоемкости при фазовом переходе и $\lambda_0 = (2,6/1,8) \cdot 10^{13}$ (моль/м³·с²); 2 – для поликристалла ЦТС со вкладом в $\lambda(T)$ от аномальной теплоемкости около $T = 600$ К; 3 – для сегнетокерамики ЦТС с резонансным рассеянием фононов на двухуровневых кластерах с учетом $\gamma_m(x)$: а – с локальной плотностью $\rho_m(x)$ двухуровневых состояний $x^2 \text{Im } g(x)$; б – с плотностью состояний $\text{Im } g(x)$; в – с плотностью состояний $\text{Im } g(x)$; 4 – точки – эксперимент [1, 2]

Модели для описания поведения коэффициента теплового расширения и $\lambda(T)$

В области размытого фазового перехода в ЦТС наблюдается резкое изменение коэффициента теплового расширения (КТР). В области около T_c КТР становится отрицательным с наименьшим значением при $T = T_c$ для ПКТ-8 порядка $-1,1 \cdot 10^{-6}/K$. С термодинамической точки зрения отрицательное значение КТР можно объяснить отрицательными значениями эффективного коэффициента Грюнайзена [4]. В целом поведение КТР $\alpha(T)$ около T_c явно соответствует поведению мягкой моды $\omega_M^2(T) = \omega_0^2(T) - \delta^2$ [3–5] (δ^2 – ангармоническая добавка для необрабатываемой при $T = T_c$ в нуль мягкой моды [3]). Отрицательные значения КТР около T_c при этом можно связать с неполным смягчением мягкой моды (4) за счет δ^2 и мнимостью ее значений в узкой области температур $\Delta T = T_2 - T_1 = 17$ К, где $\omega_0^2(T) < \delta^2$. Для описания поведения КТР и $\lambda(T)$ твердых тел около T_c существует несколько разных теоретических подходов – моделей [4, 8, 9].

В частности, около температуры T_c сегнетоэлектрического фазового перехода, как

правило, на кривой теплопроводности $\lambda(T)$ наблюдаются типичные особенности различного вида [8, 9]:

а) излом или особенность типа капса (скобки), направленные в «отрицательную» сторону, т.е. в сторону уменьшения значений $\lambda(T)$;

б) явно выраженный в широкой области температур отрицательный минимум и относительно узкий (в виде провала), направленный вниз «пик»;

в) аномалия типа «ступеньки» или шаг – точка разрыва первого рода;

г) положительный, почти симметричный, мало выраженный пик на фоне широкой области уменьшения значений теплопроводности $\lambda(T)$;

д) разрыв или точка разрыва второго рода при $T \rightarrow T_c$.

Такие особенности обусловлены критическим рассеянием акустических фононов на колебаниях мягкой моды и на «центральном пике». Это рассеяние и ведет к аномальному поведению $\lambda(T)$ при $T \rightarrow T_c$ [8–11].

Расчет КТР в сегнетокерамике ЦТС

С учетом наличия в ЦТС сегнетоэлектрического фазового перехода с мягкой модой $\omega_M(T)$ для описания поведения КТР в ЦТС воспользуемся моделью мягкой моды (4). Тогда для $\alpha(T)$ получаем:

$$\alpha(T) = \alpha_c(T) + \alpha_v(T); \quad \alpha_c(T) = \frac{A\hbar\omega_M(T)}{kT} = \frac{A\hbar}{kT} \sqrt{r\alpha_0|T_c - T|} + \delta_0; \quad (5)$$

$$r = \begin{cases} 1, & T > T_c, \\ 2, & T \leq T_c; \end{cases} \quad T_i = \begin{cases} T_1, & T > T_c, \\ T_2, & T \leq T_c; \end{cases} \quad (6)$$

$$\alpha_v(T) = \frac{\gamma_\Gamma \chi_\Gamma}{V_0} \left[9R \cdot \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \int_0^1 \frac{x^4 e^{x\Theta/T} dx}{(e^{x\Theta/T} - 1)^2} \right], \quad (7)$$

где R – постоянная уравнения состояния системы; δ_0 – отрицательное значение КТР в области мнимой частоты $\omega_M(T)$. Расчеты по формулам (5)–(7) дают хорошее качественное и количественное согласие с данными опытов (рис. 2 и 3). В расчете были использованы следующие значения параметров теории:

$$B_0 = \frac{\gamma_\Gamma \chi_\Gamma}{V_0} = \frac{2,5}{1,8} \cdot 10^{-7} \text{ (1/ Дж)};$$

$$\nu = 10^4 \text{ (м/с)}; \quad V_0 = 6 \cdot 10^{-6} \text{ (м}^3\text{/моль)};$$

$$\delta_0 = 3 \cdot 10^{-6} \text{ (1/К)}; \quad T_1 = 586 \text{ К}, \quad T_2 = 603 \text{ К}.$$

На рис. 3 представлено сопоставление результатов вычислений $\lambda(T)$ и $\alpha(T)$ с данными эксперимента [1, 2], при этом кривая 1 для $\lambda(T)$ получена в предположении асимметричного поведения скачка теплоемкости $\Delta C(T)$ около T_c , т.е. при $T > T_c$ в соответствии с данными опытов были использованы значения $\Delta C(T) = C_0 T$, где $C_0 = 5 \cdot 10^{-3}$ Дж/с·м·К. Заметное (до 30–40%) превышение при $T < 400$ К рассчитанных значений $\lambda(T)$ над данными опытов, видимо, связано с необходимостью более точного определения плотности состояний $\rho_m(x)$, при больших значениях концентрации двухуровневых систем.

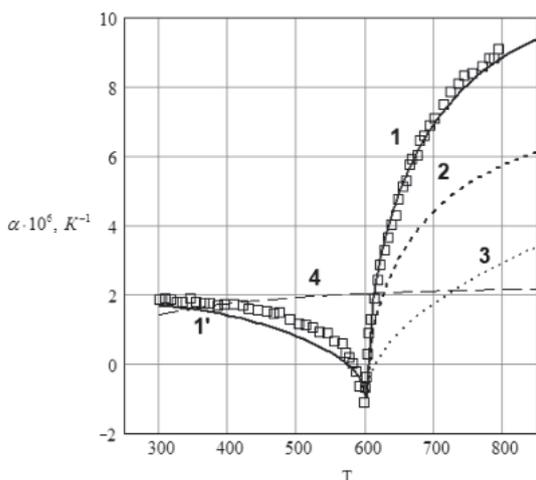


Рис. 2. Коэффициент теплового расширения сегнетокерамики ПКР-8. Результаты расчетов: кривые 1', 3 с параметрами: $\alpha_0 = 1,32$ (мэВ²/К), $A_0 = (1,602/1,38) \cdot 10^{-7}$, при $T < T_c$ и $T \geq T_c$ соответственно; кривые: 2 – $A_0 = 0,7 \cdot (1,602/1,38) \cdot 10^{-7}$; 1 – $A_0 = (1,602/1,38) \cdot 10^{-4}$ (1/мэВ), 4 – вклад в КТР от $\alpha_\nu(T)$; точки – эксперимент [1, 2]

Как видно на рис. 3, результаты расчетов по предложенным выше моделям (1), (5) для $\lambda(T)$ и для $\alpha(T)$ с учетом мягкой моды объясняют температурное поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения ЦТС и хорошо согласуются с данными опытов.

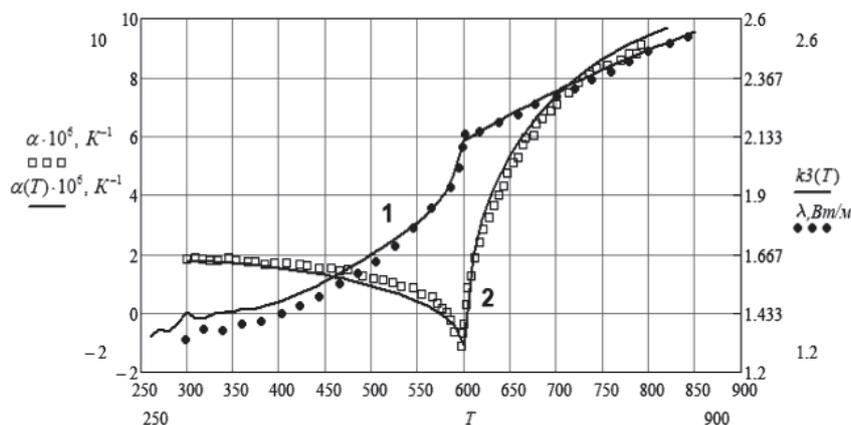


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициентов теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики ЦТС (ПКР-8): кривая 1 – расчет $\lambda(T)$ с учетом скачка теплоемкости при $T = T_c$ ($A = 1,22 \cdot 10^6$, $\rho_m(x) = x \ln g(x)$); кривая 2 – расчет аномального поведения $\alpha(T)$, обусловленного мягкой модой $\omega_M^2(T)$; точки и ромбики – данные экспериментов [1] и [2]

Согласно [4] отрицательная область значений коэффициента теплового расширения (КТР) в твердых телах может иметь весьма разную природу и разную форму, например, как в ПКР-7М [1, 2]. Это обстоятельство интерпретируется исходя из самых

Обсуждение

Рассмотренные выше особенности, как правило, обусловлены критическим рассеянием акустических фононов на колебаниях мягкой моды и на «центральном пике». Это рассеяние ведет к аномальному поведению $\lambda(T)$ при $T \rightarrow T_c$ [8–11]. На кривой $\lambda(T)$ в ЦТС в точке T_c , однако, наблюдается нетипичный (положительный) излом, направленный в сторону увеличения значений $\lambda(T)$. По-видимому, это характерно для сильно неупорядоченных, стеклообразных и сегнетокерамических систем с размытыми фазовыми переходами. При таком поведении кривой $\lambda(T)$ естественно предположить, что в ЦТС важную роль играет скачок удельной теплоемкости $\Delta C(T)$, обусловленный тепловыми флуктуациями около T_c . В такой ситуации времена релаксации фононов ($\tau_0(\omega)$, $\tau_c(\omega)$) осредняются согласно [7] и ведущим механизмом теплового сопротивления остается характерное для стекол резонансное рассеяние фононов на двухуровневых системах $\gamma_m(x)$. При этом помимо аномалии на кривой $\lambda(T)$ около T_c в расчете может появиться максимум (рис. 1) при температуре порядка 250 К. Поэтому представляли бы значительный интерес экспериментальные данные по теплопроводности $\lambda(T)$, теплоемкости $C(T)$ и КТР $\alpha(T)$ ЦТС в более широкой области температур (50–1000 К).

разных подходов [4]. В нашей модели при $\omega_0^2(T) < \delta^2$ имеем мнимые значения мягкой моды $-\delta^2 \leq \omega_M^2(T) \leq 0$ ($\omega_M(T) \cong i\delta$), что соответствует согласно (5) отрицательным значениям КТР с $\delta_0 = -3 \cdot 10^{-6}$ (1/К) в области $T_1 \leq T \leq T_2$.

Остается неясным наблюдаемое слишком резкое возрастание $\alpha(T)$ справа от T_c ($A_0 = \frac{1,602}{1,38} \cdot 10^{-7}$, при $T < T_c$ и $A_0 = \frac{1,602}{1,38} \cdot 10^{-4}$ (1/мэВ), при $T \geq T_c$, рис. 2).

Отметим, что еще более значительное возрастание $\alpha(T)$ при $T \geq T_c$ наблюдается для ряда систем, в том числе в кристаллах триглицинсульфата (ТГС). Несмотря на это предложенные нами в работе модели для $\lambda(T)$ и для $\alpha(T)$ с единых позиций мягкой моды хорошо качественно объясняют температурное поведение коэффициентов теплопроводности и теплового расширения ЦТС и результаты расчетов количественно согласуются с данными опытов.

Список литературы

1. Каллаев С.Н., Гаджиев Г.Г., Камилев И.К., Оморов З.М., Садыков С.А., Резниченко Л.А. Теплофизические свойства сегнетокерамики на основе ЦТС // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – Вып. 6. – С. 1099–1100.
2. Каллаев С.Н., Гаджиев Г.Г., Камилев И.К., Оморов З.М., Исмаилов Ш.М., Садыков С.А. Особенности теплопроводности и теплового расширения сегнетокерамики на основе ЦТС. Материалы международной конференции «Fizika-2005». – Баку, 2005. – С. 333–335.
3. Алтухов В.И. Основы теории кинетических свойств кристаллов с дефектами и фазовыми переходами: диэлектрики и сегнетозлектрики. – Ставрополь, 2003. – 188 с.
4. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – М.: Наука, 1974. – 291 с.
5. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. – М.: ИЛ, 1947.
6. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – М.: Л., ГИТТЛ, 1950.
7. Могилевский Б.М., Чудновский А.В. Теплопроводность полупроводников. – М.: Наука, 1972. – 536 с.
8. Алтухов В.И., Казаров Б.А., Баландина Н.В. Модели особенностей теплового сопротивления кристаллов с фазовыми переходами и дефектами // Изв. Самар.НЦ РАН. – 2007. – № 3. – С. 640–646.
9. Алтухов В.И., Ростова А.Т., Казаров Б.А. Рассеяние фононов на точечных дефектах структуры, комплексах-наночастицах и типичные особенности теплового сопротивления реальных кристаллов и сегнетозлектриков // Нано- и микросистемная техника. – 2006. – № 3. – 19–25 (1 ч.); № 4, 14–20 (II ч.).
10. Strukov B.A., Belov A.A., Altukhov V.I. Study phonon scattering in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurements // Ferroelectrics. – 1994. – Vol. 159. – P. 25–30.
11. Strukov B.A., Belov A.A. Heat transport properties of ferroelectrics and related materials // Phase Transitions. – 1994. – Vol. 51. – P. 175–197.

References

1. Kallayev S.N., Gadzhiev G.G., Kamilov I.K. Lobsters Z.M., Sadykov S. A. Reznichenko L.A. Heatphysical properties сегнетокерамики on the basis of TsTS. Physics of a solid body, т.48, вып. 6, pp. 1099–1100, 2006.
2. Kallayev S.N., Gadzhiev G.G., Kamilov I.K. Lobsters Z.M., Ismailov Sh. M., Sadykov S. A. Features of heat conductivity and thermal expansion сегнетокерамики on the basis of TsTS. Materials of the international Fizika-2005 conference, Baku, pp. 333–335, 2005.
3. Altukhov V.I. Fundamentals of the theory of kinetic properties of crystals with defects and phase transitions: dielectrics and ferroelectrics. Stavropol NCSTU, 2003. 190 p.
4. Novikova S.I. Thermal expansion of solid bodies. Science. M., 1974 of 291 p.
5. Fermi E. Molecules and crystals. M.: SILT, 1947.
6. Frenkel Ya.I. Introduction in the theory of metals. M – L. GITTL, 1950.
7. Mogilyov B.M., Chudnovsky A.V. Teploprovodnost of semiconductors. Science, 1972. 536 p.
8. Altukhov V.I. Kazarov B.A. Balandina N.V. of Model of features of thermal resistance of crystals with phase transitions and defects. Samar. NTs Russian Academy of Sciences, 2007, no. 3, 640–646.
9. Altukhov V.I., Rostova A.T., Kazarov B.A. Phonon scattering of point defects structure complex nanoparticles and singular tures typical thermal resistance of real crystals and ferroelectrics // Nano-and Microsystems Engineering. 2006. no. 3. P. 19–25 (I); no. 4, 14 pp. 20 (II).
10. Strukov B.A., Belov A.A., Altukhov V.I. Study phonon scattering in displacive ferroelectrics by means of heat conductivity measurements. Ferroelectrics, 1994, Vol. 159, pp. 25–30.
11. Strukov B.A., Belov A.A. Heat transport properties of ferroelectrics and related materials. Phase Transitions, 1994, Vol. 51, pp. 175–197.

Рецензенты:

Янукян Э.Г., д.ф.-м.н., профессор, декан инженерного факультета профессор кафедры физико-математических дисциплин, филиал СКФУ, г. Пятигорск;

Чернобаев А.И., д.ф.-м.н., профессор кафедры физико-математических дисциплин, филиал СКФУ, г. Пятигорск.

Работа поступила в редакцию 15.07.2014.