

Теплоемкость наноструктурированной керамики BaTiO_3

© С.Н. Каллаев¹, З.М. Омаров¹, А.Г. Бакмаев¹, К. Абдулвахидов²

¹ Институт физики им. Х.И. Амирханова ДагНЦ РАН,
Махачкала, Россия

² Южный федеральный университет,
Ростов-на-Дону, Россия

E-mail: kallaev-s@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2012 г.
В окончательной редакции 18 октября 2012 г.)

Исследована температурная зависимость теплоемкости наноструктурированной керамики BaTiO_3 , полученной твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией. Обнаружено существенное размытие сегнетоэлектрического перехода и нелинейное убывание температуры фазового перехода с увеличением приложенного давления. Показано, что дефектная структура играет доминирующую роль в формировании физических свойств керамики.

Работа выполнена при поддержке ФЦП „Наука и научно-педагогические кадры инновационной России“ и РФФИ № 12-02-96503-р_юг_а.

В последние годы большое внимание уделяется проблеме создания и исследования керамических сегнетоэлектриков с наноразмерной структурой. Этот интерес обусловлен проявлением размерных эффектов в наноструктурированных сегнетоэлектриках, которые открывают широкие возможности практического применения последних в различных устройствах. Исследования оксидных нанокристаллических керамических материалов, в частности керамики титаната бария BaTiO_3 [1,2], показывают существенную зависимость фазового перехода и физических свойств от технологических условий синтеза и размера зерен. В связи с этим становится принципиально важным вопрос о возможности управления размерами зерен в технологии получения керамических материалов.

Нанокристаллическая сегнетокерамика достаточно широко исследовалась в последние годы, тем не менее осталось много нерешенных проблем, связанных с природой фазовых переходов и особенностями поведения физических и структурных свойств в таких керамиках в широкой области температур. Структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время являются предметом обсуждения. Все это делает актуальными дальнейшие подробные исследования оксидных керамических материалов с наноразмерными структурами. В частности, исследование теплоемкости в широком температурном интервале позволяет получить важную информацию о природе физических явлений в наноматериалах: о температуре фазового перехода, его размытии, избыточной энтропии и величине спонтанной поляризации.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости наноструктурированной керамики BaTiO_3 в широкой области температур (150–600 К).

Керамика BaTiO_3 для исследований была получена твердофазным методом. Ее спеканию предшествовала

обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) [3]. Спекание образцов осуществлялось в вакууме (10^{-3} mm Hg) при температуре 1000°С в течение часа.

При СВСД в образце формируются поля напряжений, релаксация которых может происходить по разным каналам: выделение тепла, образование различного рода дефектов кристаллов, пластическая деформация и т.д. Однако одним из обязательных каналов релаксации напряжений является образование новой поверхности, т.е. образец в какой-то момент распадается на множество мелких частиц. Метод оказался мощным инструментом, позволяющим не только получать объекты с линейными размерами в интервале от десятков микрометров до нескольких нанометров, но и влиять на физические свойства этих объектов в процессе изготовления [4].

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Скорость изменения температуры образца составляла 5 К/min. Погрешность измерения теплоемкости не превышала 3%.

На рис. 1 приведены микрофотографии эталонного и одного из наноструктурированных образцов (120 МПа), сделанные на электронном микроскопе Supra-25. Сравнительный анализ размеров и формы частиц до и после механического воздействия показал, что во втором случае все частицы имеют неправильную форму. Их размеры в зависимости от приложенного давления находились в интервале 50–1200 nm. Отдельные частицы большого размера — результат слипания более мелких частиц под воздействием приложенного давления.

На рис. 2 представлена температурная зависимость теплоемкости эталонного и наноструктурированных образцов керамики BaTiO_3 в интервале температур 290–600 К, включающем область сегнетоэлектрическо-

го перехода из кубической в тетрагональную фазу. Видно, что в нанокристаллических образцах титаната бария наблюдаются размытые аномалии теплоемкости, причем температура, соответствующая максимуму аномальной части теплоемкости, и сама аномальная теплоемкость уменьшаются с увеличением сдвиговой нагрузки.

Таким образом, проявляются две особенности фазовых переходов в наноструктурированной керамике BaTiO₃: существенное размытие фазового перехода в широком интервале температур (как в релаксорах) и нелинейное убывание температуры фазового перехода с увеличением приложенного давления.

Из температурной зависимости теплоемкости BaTiO₃ можно найти изменение энтропии фазового перехода и температурную зависимость спонтанной поляризации $P_S(T)$, используя известные термодинамические соотношения [5]

$$\Delta S = \int [(C_P(T) - C_P^0(T))/T] dT, \quad (1)$$

$$P_S(T) = [\Delta S(T)2\varepsilon_0/\alpha]^{1/2}, \quad (2)$$

где $C_P^0(T)$ — фоновая теплоемкость образца, ε_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, α — коэффициент в температурной зависимости множителя при P^2

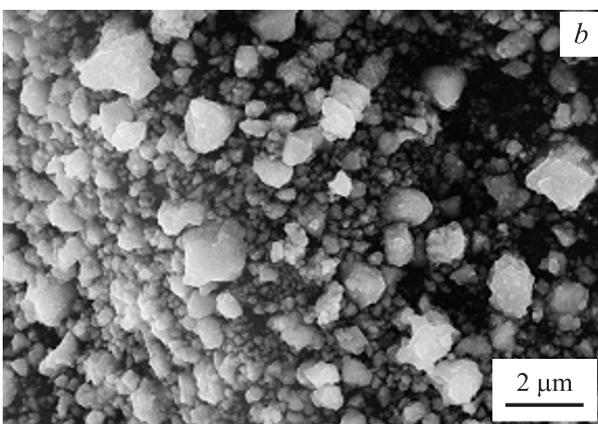
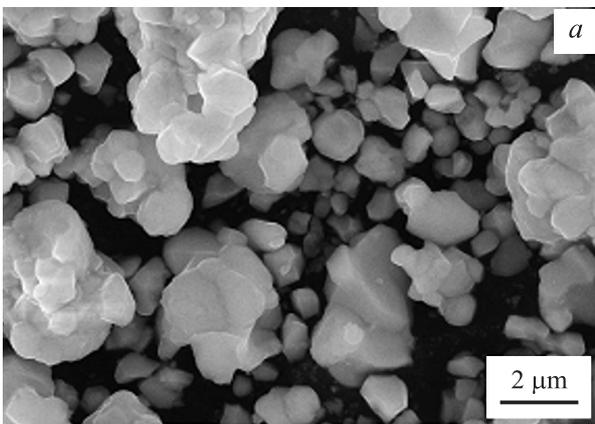


Рис. 1. Микрофотографии эталонного (а) и наноструктурированного (при $P = 120$ МПа) (б) образцов BaTiO₃.

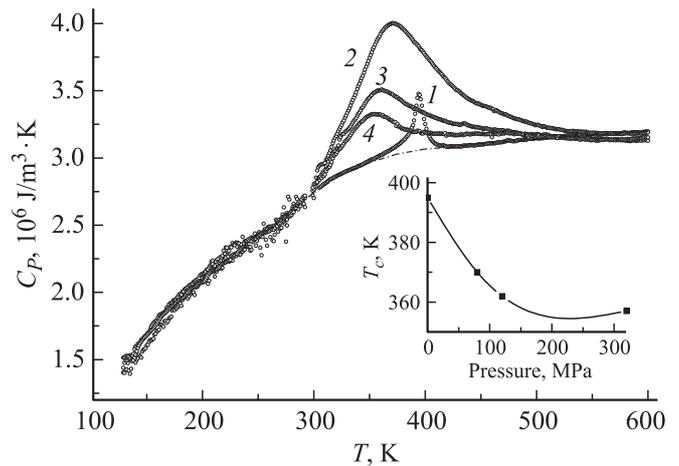


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO₃ при обработке под давлением 80 (2), 120 (3) и 320 МПа (4). На вставке – зависимость температуры фазового перехода (температура максимума теплоемкости) от величины давления при обработке.

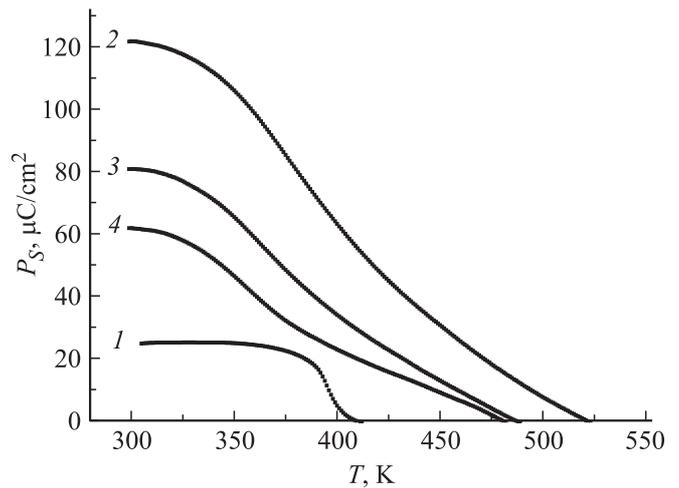


Рис. 3. Температурная зависимость поляризации эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO₃ при обработке под давлением 80 (2), 120 (3) и 320 МПа (4).

в термодинамическом потенциале Ландау

$$F = \frac{1}{2\alpha} (T - T_C) \frac{P^2}{\varepsilon_0} + \frac{1}{4} B \frac{P^4}{\varepsilon_0^2} + \dots$$

Для титаната бария $1/\alpha \approx 1.7 \cdot 10^5$ К [5]. Фоновая теплоемкость $C_P^0(T)$ определяется путем экстраполяции данных по температурной зависимости теплоемкости $C_P(T)$ выше и ниже фазового перехода.

На рис. 3 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации, рассчитанная с помощью выражения (2). Из рис. 2 и 3 видно, что фазовый переход растянут примерно на 150 К, что свидетельствует о существенном его размытии. Величина P_S для эталонного

образца составляет $\sim 24 \mu\text{C}/\text{cm}^2$, а P_S наноструктурированных образцов в несколько раз больше. Повышенные значения спонтанной поляризации в области фазового перехода по сравнению с эталонным образцом (в 10 раз) наблюдались и в релаксорной керамике $\text{PbIn}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$, полученной таким же методом при давлении 240 МПа [6].

Рассмотрим результаты исследований с учетом особенностей структуры керамики BaTiO_3 . На начальном этапе спекания сегнетоэлектрические кристаллиты, из которых состоит обработанный методом СВЧД прессованный порошок-заготовка, в структурном отношении далеки от совершенства. Количество дефектов микроскопического (вакансии) и макроскопического (дислокации, трещины) характера, содержащихся в кристаллитах, зависит от значений давления, приложенного в процессе обработки. Рост давления обработки до 25 МПа приводит к уменьшению размеров кристаллитов и сужению интервалов их разброса [3]. При повышении давления одновременно с увеличением удельной поверхности (содержания более мелких зерен) происходит рост плотности дислокаций в кристаллитах, что легко обнаруживается по уширению дифракционных пиков на рентгенограммах [3].

Высокая концентрация дефектов [7] и создаваемое дислокациями поле деформаций [8] могут существенно повлиять на особенности термодинамических величин образца в области фазового перехода. Согласно [7], сильные дефекты (т.е. высокая их концентрация) приводят к увеличению теплоемкости и размытию ее скачка при приближении к точке фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте (рис. 2).

В [9] показано, что упорядоченные области вблизи дислокационных линий могут возникать значительно выше температуры перехода в идеальном кристалле. В нашем случае упорядоченными областями могут являться нанодомены с неоднородной локальной поляризацией, которые возникают случайным образом в кристаллитах. Упорядоченные области образуют сложный случайный каркас, состоящий из упорядоченных доменов в различных кристаллитах, пронизывающий весь кристалл, хотя и занимающий малую долю его объема. Корреляционная длина таких областей очень мала, и макроскопической поляризации не возникает. При определенной температуре $T_f > T_c$ такая структура может перейти в состояние с преобладающим числом доменов с определенным знаком P , т.е. имеет место фазовый переход в дислокационном каркасе. С понижением температуры толщина упорядоченных областей каркаса растёт, и при $T = T_c$ должны возникать сравнительно большие упорядоченные кластеры, захватывающие многие дислокации. В результате в области $T \approx T_c$ упорядочение распространяется на весь объем кристалла, в эксперименте это должно проявиться как размытый фазовый переход второго рода.

Сильное размытие фазового перехода $T - T_c \approx 10^2 \text{ K}$ (на порядок больше, чем предсказывают теоретические оценки [7,8]), которое наблюдается в эксперименте

(рис. 2 и 3), может быть обусловлено дополнительно влиянием границ кристаллитов на поля дислокаций и макроскопически неоднородной пластической деформацией.

Таким образом, физическими причинами экспериментально наблюдаемого размытого фазового перехода могут быть высокая концентрация точечных дефектов, образование дислокационного каркаса, границы кристаллитов и макроскопически неоднородная пластическая деформация. Смещение фазового перехода в область низких температур при повышении давления может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов (размерный эффект [2]).

Следует отметить, что при повторных измерениях температурной зависимости теплоемкости наблюдается уменьшение величины теплоемкости, но качественно ход $C_P(T)$ сохраняется. Такое поведение может быть обусловлено температурным отжигом дефектов.

Таким образом, результаты работы показывают возможность получения наноструктурированной керамики BaTiO_3 и управления ее физическими свойствами при помощи метода СВЧД. При этом дефектная структура играет основную роль в формировании физических свойств керамики.

Список литературы

- [1] Zh. Zhao, V. Buscaglia, M. Viviani, M.T. Buscaglia, L. Mito-seriu, A. Testino, M. Nygren, M. Joknsson, P. Nanni. Phys. Rev. B **70**, 024 107 (2004).
- [2] Sh. Lin, T. Lü, Ch. Jin, X. Wang. Phys. Rev. B **74**, 134 115 (2006).
- [3] К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева, Б.К. Абдулвахидов. ЖТФ **77**, 11, 69 (2007).
- [4] К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева. ЖТФ **78**, 5, 131 (2008).
- [5] Б.А. Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнето-электрических явлений в кристаллах. Наука, М. (1995). 302 с.
- [6] М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева, К.Г. Абдул-вахидов, Е.Я. Файн. Письма в ЖТФ **33**, 4, 45 (2007).
- [7] А.П. Леванюк, В.В. Осипов, А.С. Сигов, А.А. Собянин. ЖЭТФ **76**, 345 (1979).
- [8] И.М. Дубровский, М.А. Кривоглаз. ЖЭТФ **77**, 1017 (1979).
- [9] В.М. Нарбутовский, Б.Я. Шапиро. ЖЭТФ **75**, 948 (1978).