ТЕПЛОЕМКОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ТИТАНАТА БАРИЯ В ОБЛАСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

Каллаев С.Н.1,2, Омаров З.М.1, Ферзилаев Р.М.1,

Садыков С.А. 2, Абдулвахидов К.3

*1Институт физики Дагестанского научного центра Российской академии наук, 367003 Махачкала, Россия*

*Е-mail:kallaev-s@rambler.ru*

*2Дагестанский государственный университет, Махачкала, 3670…., Россия*

*Е-mail:*ssadyk@yandex.ru

*3Южный федеральный университет, Ростов н/Д, 344090, Россия*

*Е-mail:* *phys.kam@mail.ru*

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. Более того, структура и свойства таких соединений и их изменения при внешних воздействиях в последнее время является предметом обсуждения. Все это стимулирует и 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: температуре фазового перехода, его размытия, (избыточной) энтропии и величине спонтанной поляризации.

В настоящей работе представлены результаты исследований теплоемкости наноструктурированной керамики BaTiO3 в широкой области температур 150-600К.

Керамика BaTiO3 для исследований, получена твердофазным методом, спеканию которой предшествовала обработка при комнатной температуре синтезированной шихты в наковальнях Бриджмена силовым воздействием в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) [1]. Спекание образцов осуществлялось в вакууме (10-3мм.рт.ст.) при температуре 10000С в течение 1 часа.

Измерение теплоемкости проводилось на дифференциальном сканирующем калориметре DSC - 204 F1 Phoenix фирмы NETZSCH (Германия). Скорость изменения температуры образца составляла 5 К·мин-1. Точность измерения теплоемкости не превышала 3%.

На рис.1 приведены микрофотографии эталонного и одного из наноструктурированных образцов (120МРа), 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. Разброс их размеров в зависимости от приложенного давления составлял интервал 50-1200 нм. Некоторые большие размеры частиц - это следствие слипания более мелких частиц под воздействием приложенного давления.

|  |  |
| --- | --- |
|  C:\Users\FRM\Desktop\Без-имени-4.png | C:\Users\FRM\Desktop\Без-имени-5.png |

Рис.1. Микрофотографии эталонного (а) и наноструктурированного (при Р=120МРа) (б) образцов BaTiO3.

На рис.2 представлена температурная зависимость теплоемкости эталонного и наноструктурированных образцов керамики BaTiO3 в интервале температур 290-600К, включающий область сегнетоэлектрического 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 ее величина, уменьшается с увеличением сдвиговой нагрузки.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |
| Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO3 при различных давлениях обработки: 2-80, 3-120, 4-320 МРа. На вставке: зависимость температуры фазового перехода (температура максимума теплоемкости) от величины давления при обработки.  | Рис.3. Температурная зависимость поляризации эталонного (1) и наноструктурированных образцов керамики BaTiO3 при различных давлениях обработки: 2-80, 3-120, 4-320 МРа. |

Таким образом, проявляются две особенности фазовых переходов в наноструктуированной керамики 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 РS(T), используя известные термодинамические соотношения [2]

ΔS=∫⎨(CP(T)-C0P(T))/T⎬dT (1)

PS(T)= ⎨ΔS(T)2ε0/α⎬1/2 , (2)

где C0P(Т) - фоновая теплоемкость образца, ε0-диэлектрическая проницаемость вакуума, α- коэффициент в температурной зависимости множителя при P2 в термодинамическом потенциале Ландау F=.. Для титаната бария 1/α≈1.7⋅105K [2]. Фоновая теплоемкость C0P(Т) определяется путем экстраполяции данных по температурной зависимости теплоемкости СР(Т) выше и ниже фазового перехода.

 На рис.3 приведена температурная зависимость спонтанной поляризации, рассчитанная из выражения (2). Из рис.2 и 3 видно, что фазовый переход происходит в температурном интервале ~150К, что свидетельствует о существенном его размытии. Величина РS для эталонного образца составляет ~ 24μC/cm2, а РS наноструктурированных образцов в несколько раз больше.

Рассмотрим результаты исследований с учетом особенностей структуры керамики BaTiO3. На начальном этапе спекания сегнетоэлектрические кристаллиты, из которых состоит обработанный методом СВСД 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 МРа приводит к уменьшению размеров кристаллитов и сужению интервалов их разброса [1]. При повышении давления одновременно с увеличением удельной поверхности (содержания более мелких зерен) происходит повышение плотности дислокаций в кристаллитах, что легко обнаруживается по уширению дифракционных пиков на рентгенограммах [3].

Высокая концентрация дефектов [4] и создаваемое дислокациями поле деформаций [5] может существенно повлиять на особенности термодинамических величин образца в области фазового перехода. Согласно [4], сильные дефекты (т.е. высокая их концентрация) приводят к увеличению величины теплоемкости и размытию скачка теплоемкости при приближении к точке фазового перехода, что и наблюдается в эксперименте (см. Рис.2).

В [6] показано, что упорядоченные области вблизи дислокационных линий могут возникать значительно выше температуры перехода в идеальном кристалле. В нашем случае, упорядоченными областями могут являться нанообласти с неоднородной локальной поляризацией, которые возникают случайным образом в кристаллитах. Упорядоченные области образуют сложный случайный каркас, состоящий из упорядоченных доменов в различных кристаллитах и принизывающих весь кристалл, хотя и занимающих малую долю его объема. Корреляционная длина таких областей очень мала и макроскопическая поляризация не возникает. При определенной температуре Tf >Tc такая структура может перейти в состояние с преобладающим числом доменов с определенным знаком Р, т.е. имеет место фазовый переход в дислокационном каркасе. С понижением температуры толщина упорядоченных областей каркаса растет, и при Т=Тс должны возникать сравнительно большие упорядоченные кластеры, захватывающие многие дислокации. В результате в области Т≈Тс упорядочение распространяется на весь объем кристалла, и на эксперименте это должно проявиться как размытый фазовый переход второго рода.

Сильное размытие фазового перехода Т-Тс ≈102К (на порядок больше, чем предсказывают теоретические оценки в [4,5]), которое наблюдается в эксперименте (Рис.2 и 3), может быть обусловлено дополнительно с влиянием границ кристаллитов на поля дислокаций и с макроскопически неоднородной пластической деформацией. Смещение фазового перехода в область низких температур при повышении давления может быть связано с уменьшением размеров кристаллитов (размерный эффект).

Таким образом, результаты работы показывают возможность получения наноструктурированной керамики BaTiO3 и управления его физическими свойствами методом СВСД. При этом дефектная структура играет основную роль в формировании физических свойств керамики.

Литература

 [1] К.Г.Абдулвахидов, М.А.Витченко, И.В.Мардасова, и др. **ЖТФ 77**, 69 (2007)

 [2] Б.А.Струков, А.П.Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах.: Наука, М. (1995) 302с.

[3] М.А.Витченко, И.В.Мардасова, Э.Н.Омаева, и др. **Письма в ЖТФ 33**, 45 (2007)

[4] А.П.Леванюк, В.В.Осипов, А.С.Сигов, А.А.Собянин, **ЖЭТФ 76**, 345 (1979)

[5] И.М.Дубровский, М.А.Кривоглаз, **ЖЭТФ 77**, 1017 (1979)

[6] В.М.Нарбутовский, Б.Я.Шапиро, **ЖЭТФ 75**, 948 (1978)