

04,19

Исследование теплового расширения и теплоемкости керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

© М.В. Горев^{1,2}, И.Н. Флёров^{1,2}, А.В. Карташев¹, S. Guilleme-Fritsch³

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники Сибирского федерального университета, Красноярск, Россия

³ Institut Carnot CIRIMAT CNRS/UPS/INP, Université de Toulouse, Toulouse, France

E-mail: gorev@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 14 марта 2012 г.)

Выполнены измерения теплового расширения керамики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ в широком интервале температур 120–1200 К. Качество исследованных образцов подтверждается хорошим согласием результатов измерений теплоемкости в интервале 2–300 К и в окрестности фазового перехода магнитной природы при 25 К с данными для монокристалла. Аномалий в тепловом расширении, которые могли бы быть связаны с предполагаемым другими исследователями фазовым переходом при 726–732 К, обнаружено не было. Исследовано влияние на тепловое расширение термической обработки образца в атмосфере гелия и на воздухе.

Работа выполнена при поддержке гранта президента РФ по поддержке ведущих научных школ РФ (НШ-4828.2012.2).

1. Введение

Аномальное диэлектрическое поведение перовскито-подобного оксида $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (ССТО) впервые было обнаружено Subramanian et al [1] более десяти лет назад. Диэлектрическая проницаемость ϵ этого соединения достигает значений порядка $\sim 10^4$ в районе 100 К и слабо изменяется в широком диапазоне температур вплоть до 600 К. Кроме того, величина ϵ характеризуется существенной частотной дисперсией и резко понижается до $\sim 10^2$ ниже 100 К без каких-либо структурных изменений. Эти результаты вызвали значительный интерес к ССТО и подобным соединениям как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Кристаллическая структура $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ была определена при комнатной температуре как кубическая с пространственной группой $\text{Im}\bar{3}$ [2]. Такая структура предполагает, что большие локальные дипольные моменты, связанные с TiO_6 , расположены антипараллельно, и элементарная ячейка имеет centrosymmetric пространственную группу.

Выяснению причин аномального диэлектрического поведения этого соединения посвящено большое число исследований. Ab-initio расчеты не выявили наличия каких-либо внутренних решеточных или электронных механизмов этого явления [3]. Как следствие, большая величина ϵ не может быть связана с внутренней природой соединения, а вызвана внешними причинами.

В некоторых экспериментальных и теоретических исследованиях было выдвинуто предположение, что микроструктура, а точнее, двойникование на наноуровне,

ответственно за гигантскую диэлектрическую проницаемость $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Ряд моделей [4,5], объясняющих это явление, базируются на предположении об электрической неоднородности материала и о наличии в кристалле нанодвойников или микрозерен в керамике, электрические свойства и стехиометрия граничного слоя которых (изолятор) резко отличаются от свойств внутренних областей (полупроводник n -типа), как это наблюдалось в керамике $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O}_3$. Такая микроструктура приводит к формированию потенциального барьера на границах зерен или доменов и ответственна за диэлектрические свойства соединения. На данный момент эта модель считается наиболее вероятной.

Несмотря на активные исследования $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ различными методами, до сих пор остаются не полностью выясненными многие аспекты происходящих в них явлений. В частности, не решен вопрос о высокотемпературном структурном фазовом переходе, о наличии которого при 726–732 К было высказано предположение на основе анализа результатов структурных, диэлектрических и калориметрических исследований [6–9].

В настоящей работе мы представляем результаты исследований теплового расширения и теплоемкости керамических образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ с целью выяснить влияние экспериментальных условий и тепловой обработки на воздухе и в атмосфере гелия на структурные изменения, наблюдавшиеся в [6–9]. Насколько нам известно прямых измерений теплового расширения этих соединений не проводилось. В литературе представлены лишь результаты измерений температурных зависимостей параметра кристаллической решетки рентгеноструктурными методами.

2. Приготовление образцов и методы измерений

Керамические образцы были приготовлены по методике, описанной в [10].

Синтез ССТО осуществлялся методом совместного осаждения оксалатов-прекурсоров, с использованием $TiCl_3$, $CaCl_2$ и $CuCl_2 \cdot 2H_2O$. Исходные соединения растворялись в воде в различных соотношениях, а осаждение производилось при добавлении раствора щавелевой кислоты в этаноле. Соединение $TiCl_3$ выбрано из соображений простоты работы по сравнению с $TiCl_4$. Полное превращение Ti^{3+} в Ti^{4+} в растворе обеспечивалось пропусканием воздуха во время реакции и контролировалось по изменению цвета от белого к голубому. Объем воды выбирался много меньше чем объем этанола для уменьшения диэлектрической постоянной выпадающего осадка. Так как нуклеация является предпочтительной по сравнению с ростом, малые частицы, гомогенные по размеру и составу, получить значительно легче. Раствор выпаривался в течение двух h , а получившийся осадок осушался в центрифуге. Прекурсоры прокаливались затем на воздухе при $900^\circ C$ в течение 10 h для получения оксидов. Микрофотографии, выполненные с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6700, показали однородность зерен по форме и размеру, который варьировался в диапазоне $0.2-1 \mu m$. Полученный порошок спрессовывался в диски диаметром 6 mm и толщиной $5-6 mm$ при давлении 250 МПа. Керамика зеленого цвета была получена спеканием на воздухе при $1050^\circ C$ в течение 24 h . Рентгеновский дифракционный анализ показал, что образец содержит лишь незначительное, не превышающее 3% количество примесей ($CaTiO_3$ и Cu_2O). Параметр элементарной ячейки $a_0 = 7.391 \text{ \AA}$, определенный при комнатной температуре, хорошо согласуется с параметром, известным для монокристалла $a_0 = 7.3906 \text{ \AA}$ [11].

С целью характеристики образца по физическим свойствам теплоемкость керамики исследовалась в температурном интервале $2-300 K$ релаксационным методом на калориметре PPMS (Quantum Design Inc., San Diego, CA). Для создания хорошего теплового контакта образца массой $\sim 150 mg$ с измерительной системой использовалась вакуумная низкотемпературная смазка Arizeon N. Теплоемкость смазки измерялась в отдельном эксперименте. Погрешность измерений теплоемкости составляет $\lesssim 1\%$ ниже $60 K$ и $\sim 0.25-0.5\%$ выше $100 K$.

Измерения теплового расширения проводились на индукционном dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH в температурном диапазоне $120-1200 K$ в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения $3-5 K/min$ на керамических образцах с $L \approx 5 mm$. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленого кварца и корунда.

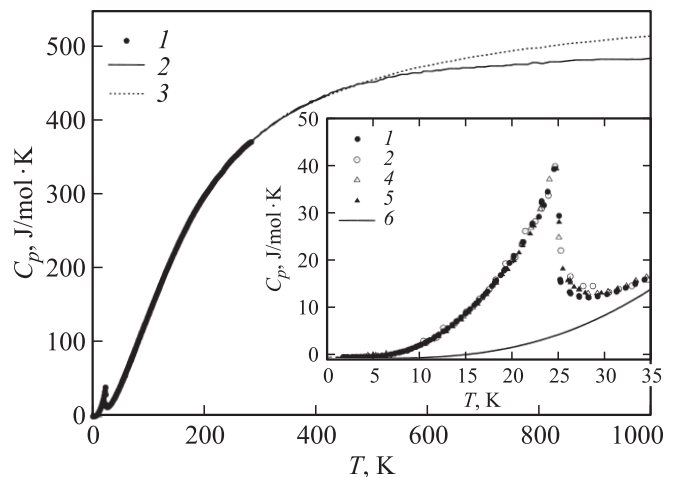


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости $CaCu_3Ti_4O_{12}$: 1 — наши данные, 2 — А.А. Levchenko, et al [13], 3 — К.Т. Jacob et al [15], 4 — I. Tsukada et al [14], 5 — А. Koizsch et al [12], 6 — решеточная составляющая теплоемкости.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Теплоемкость. Результаты измерений теплоемкости ССТО показаны на рис. 1. Хорошо заметная лямбда-аномалия $C_p(T)$ вблизи $25 K$ связана с известным антиферромагнитным фазовым переходом в этом соединении [12]. Согласие полученных результатов в широком диапазоне температур и вблизи фазового перехода с опубликованными ранее данными, полученными как на кристаллах [12], так и на керамиках [13–15], подтверждают хорошее качество наших образцов.

Для описания решеточной теплоемкости $C_L(T)$ и определения термодинамических параметров антиферромагнитного перехода мы использовали комбинацию функций Дебая $C_D(\Theta_D/T)$ и Эйнштейна $C_E(\Theta_E/T)$ при обработке экспериментальных данных выше $T > 60 K$. Наилучший результат в температурном интервале от 60 до $300 K$ был получен при $\Theta_D = 365 K$ и $\Theta_E = 671 K$. Эти величины несколько ниже определенных в [13] ($407 K$ и $745-762 K$) для температурного интервала до $1000 K$. Однако выполненный нами учет различия изобарной C_p и изохорной C_v теплоемкостей, описываемого двумя дополнительными вкладами AT и BT^2

$$C_L(T) = m \cdot C_D(\Theta_D/T) + n \cdot C_E(\Theta_E/T) + A \cdot T + B \cdot T^2, \quad (1)$$

приводит к снижению температур Дебая и Эйнштейна $\Theta_D = 352 K$, $\Theta_E = 648 K$, $A = -0.05 J/mol \cdot K^2$, $B = 0.00017 J/mol \cdot K^3$. Скорее всего, расхождение определенных параметров с данными [13] связано с разными температурными интервалами, использованными для обработки.

Исключив решеточную составляющую теплоемкости $C_L(T)$ из экспериментальных данных $C_p(T)$ ни-

же 60 К, мы получили энтропию антиферромагнитного перехода $\Delta S = 15.1 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$. Эта величина достаточно близка к максимально возможной магнитной энтропии $3R \ln(2S + 1) = 17.28 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ для трех ионов Cu^{2+} со спином $S = 1/2$ в $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$.

Анализ низкотемпературной (0.6–5 К) теплоемкости с учетом чрезвычайно большого числа различных вкладов, таких как аномалия Шоттки, низколежащие оптические моды с $\Theta_E \approx 50 \text{ K}$, фононные моды, локализованные на границах зерен, и т.д. был выполнен недавно в [16]. Подобный анализ в данной работе не проводился, поскольку, на наш взгляд, требует дополнительной экспериментальной информации, подтверждающей наличие подобных эффектов.

Результаты измерений теплоемкости, полученные в настоящей работе и в [13,15] хорошо согласуются в температурном интервале до 300 К (1). При более высоких температурах данные, полученные в [15], лежат значительно выше, причем разница увеличивается по мере роста температуры. При 1050 К различие значительно превышает совокупную ошибку измерений в двух экспериментах [15]. Наряду с другими возможными причинами, это различие может быть связано с различной термической предысторией исследованных образцов. Перед измерениями образец [15] подвергался термической обработке при 673 К в потоке аргона. В [13] исследования теплоемкости были выполнены на образце без какой-либо предварительной обработки в бескислородной среде.

3.2. Тепловое расширение. Измерения теплового расширения были выполнены на воздухе и в атмосфере гелия.

Результаты исследований $\alpha(T)$ до 1000 К в гелии представлены на рис. 2. Коэффициент теплового расширения плавно возрастает от $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $\sim 11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Мы не обнаружили каких-либо заметных аномалий при высоких температурах, которые могли бы быть связаны с размытой аномалией $\varepsilon(T)$ при 630 К и с фазовым переходом при 726–732 К, предполагавшимся на основе аномального поведения теплоемкости и параметра решетки [6–9].

Коэффициент теплового расширения $\alpha(T)$, рассчитанный в [6] из температурной зависимости параметра ячейки, показан на рис. 2 пунктирной линией. Существенный скачок α при $\sim 730 \text{ K}$ является, скорее всего, следствием описания данных $a(T)$ линейными зависимостями для температур выше и ниже 730 К. На вставке к рис. 2 показана температурная зависимость параметра решетки, вычисленная из экспериментальных данных $\alpha(T)$

$$\alpha(T) = a(T_0) \left(1 + \int_{T_0}^T \alpha(x) dx \right), \quad (2)$$

где $a(T_0) = 7.391 \text{ \AA}$ — параметр решетки при $T_0 = 298 \text{ K}$.

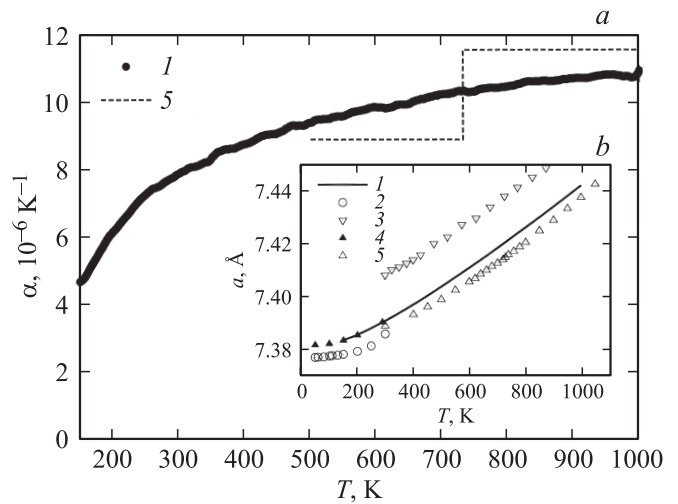


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (а) и параметра решетки (б): 1 — наши данные, 2 — А.Р. Ramirez et al [17], 3 — S.M. Moussa et al [2], 4 — E.S. Bažin et al [11], 5 — A. Onodera et al [6].

В температурном интервале 120–300 К температурная зависимость $\alpha(T)$ была описана уравнением

$$\alpha(T) = K \cdot C_L(T) \quad (3)$$

с использованием связи между тепловым расширением и теплоемкостью в рамках модели (1).

Наилучший результат был получен при $K = 2.06 \cdot 10^{-8} \text{ mol/J}$.

3.3. Влияние термической обработки. В работах [18–21] было обнаружено, что диэлектрические свойства ССТО очень чувствительны к параметрам термической обработки — температуре и атмосфере (термической предыстории образца). Похожая ситуация наблюдалась, вероятно, и в случае измерений теплоемкости [13,15].

Для исследований влияния атмосферы, в которой происходит отжиг, на тепловое расширение ССТО образцы подвергались отжигу в дилатометре при 773 К в течение 2 h в потоке гелия и на воздухе.

Отжиг в потоке гелия приводит к значительному росту $\alpha(T)$ при $T > 800 \text{ K}$ в случае измерений в режиме нагрева и к аномальному поведению $\alpha(T)$ при $\sim 850 \text{ K}$ и $\sim 950 \text{ K}$ в случае измерений в режиме охлаждения (рис. 3). Величины аномалий, температуры максимумов и даже их число изменяются в различных сериях измерений. Наблюдаемые аномалии $\alpha(T)$ сопровождаются резким уменьшением размера образца $\Delta L/L$ в пределах 0.001–0.003%. При последующей термической обработке на воздухе наблюдается восстановление величины и температурной зависимости коэффициента теплового расширения (рис. 4). При повторном отжиге в гелии снова наблюдалось аномальное поведение $\alpha(T)$ при охлаждении в области $\sim 850 \text{ K}$ (рис. 5).

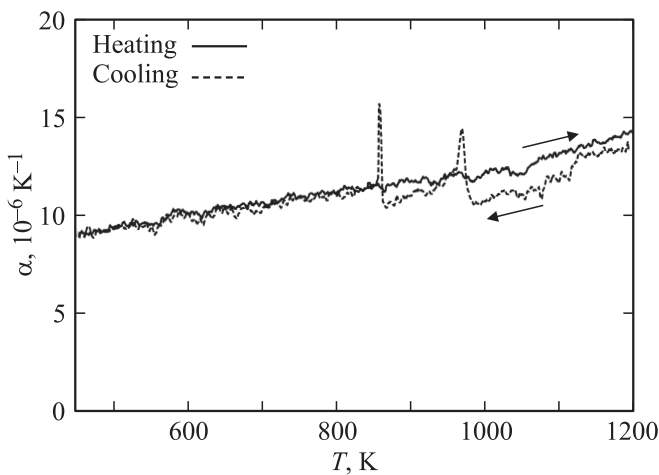


Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения после серии отжигов в гелии.

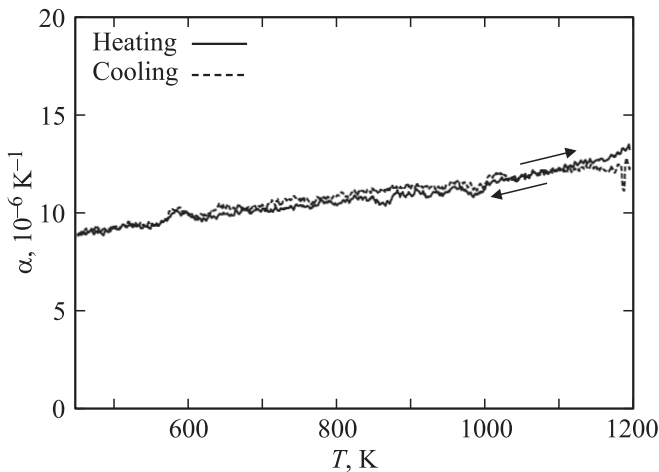


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения после серии отжигов на воздухе.

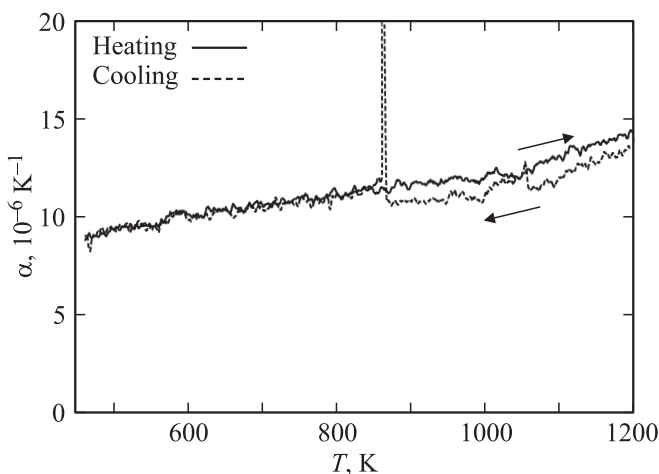
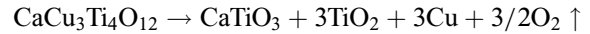
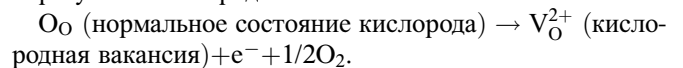


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения после второй серии отжигов в гелии.

Наблюдаемое явление может быть связано с несколькими процессами, такими, например, как разложение соединения и образование вакансий. Процесс разложения в бескислородной среде



приводит, как было показано в [19], к образованию пористых „кораллоподобных“ внешних слоев зерен. Также хорошо известно, что при термической обработке в бескислородной среде, такой как гелий, аргон, азот, в окисных перовскитах при температурах выше 200°C образуются кислородные вакансии:



Помимо этих реакций при нагреве ион Cu(II) становится нестабильным и переходит в Cu(I). В оксидах это явление может происходить при ~440°C [22]. Кислородные вакансии, образующиеся на границах зерен, и разложение соединения могут приводить к увеличению α при высоких температурах. С другой стороны, при отжиге в кислородной атмосфере вышеуказанные реакции обратимы, что и приводит к восстановлению величины и температурного поведения теплового расширения.

Таким образом, можно полагать, что обнаруженные аномалии теплового расширения связаны с изменением стехиометрии поверхностного слоя зерен и с механическими изменениями в системе зерен в керамическом образце, а не со структурными изменениями и фазовыми переходами.

Список литературы

- [1] M.A. Subramanian, D. Li, N. Duran, B.A. Reisner, A.W. Sleight. *J. Solid State Chem.* **151**, 323 (2000).
- [2] S.M. Moussa, B.J. Kennedy. *Mat. Res. Bull.* **36**, 2525 (2001).
- [3] M.E. Cohen, J.B. Neaton, L. He, D. Vanderbilt. *J. Appl. Phys.* **94**, 3299 (2003).
- [4] A.R. West, T.B. Adams, F.D. Morrison, D.C. Sinclair. *J. Eur. Ceram. Soc.* **24**, 1439 (2004).
- [5] D.C. Sinclair, T.B. Adams, F.D. Morrison, A.R. West. *Appl. Phys. Lett.* **80**, 2153 (2002).
- [6] A. Onodera, M. Takesada, K. Kawatani, S. Hiramatsu. *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**, 7753 (2008).
- [7] A. Onodera, K. Kawatani, M. Takesada, M. Oda, M. Ido. *Jpn. J. Appl. Phys.* **48**, 09KF12 (2009).
- [8] A. Onodera, M. Takesada. *Ferroelectrics* **379**, 15 (2009).
- [9] K. Kawatani, M. Takesada, M. Fukunaga, M. Oda, M. Ido, A. Onodera. *Ferroelectrics* **402**, 200 (2010).
- [10] S. Guillemet-Fritsch, T. Lebey, M. Boulos, B. Durand. *J. Eur. Ceram. Soc.* **26**, 1245 (2006).
- [11] E.S. Božin, V. Petkov, P.W. Barnes, P.M. Woodward, T. Vogt, S.D. Mahanti, S.J.L. Billinge. *J. Phys.: Cond. Matter* **16**, S5091 (2004).
- [12] A. Koitzsch, G. Blumberg, A. Gozar, B. Dennis, A.P. Ramirez, S. Trebst, S. Wakimoto. *Phys. Rev. B* **65**, 052406 (2001).
- [13] A.A. Levchenko, L. Marchin, Y. Moriya, H. Kawaji, T. Atake, S. Guillemet-Fritsch, B. Durand, A. Navrotsky. *J. Mater. Res.* **23**, 1522 (2008).

- [14] I. Tsukada, R. Kammuri, T. Kida, S. Yoshii, T. Takeuchi, M. Hagiwara, M. Iwakawa, W. Kobayashi, I. Terasaki. *Phys. Rev. B* **79**, 054430 (2009).
- [15] K.T. Jacob, G. Rajitha, G.M. Kale, A. Watson, Z. Wang. *J. Alloys Comp.* **488**, 35 (2009).
- [16] C.P. Sun, J. Liu, J.-Y. Lin, C. Duan, W.N. Mei, H.D. Yang. *J. Phys.: Cond. Matter* **20**, 285214 (2008).
- [17] A.P. Ramirez, M.A. Subramanian, M. Gardel, G. Blumberg, D. Li, T. Vogt, S.M. Shapiro. *Solid State Commun.* **115**, 217 (2000).
- [18] L. Fang, M.R. Shen, W.W. Cao. *J. Appl. Phys.* **95**, 6483 (2004).
- [19] T.B. Adams, D.C. Sinclair, A.R. West. *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2833 (2006).
- [20] V.P.B. Marques, A. Ries, A.Z. Simões, M.A. Ramírez, J.A. Varela, E. Longo. *Ceram. Int.* **33**, 1187 (2007).
- [21] G. Deng, P. Muralt. *Phys. Rev. B* **81**, 224111 (2004).
- [22] J. Li, M.A. Subramanian, H.D. Rosenfeld, C.Y. Jones, B.H. Toby, A.W. Sleight. *Chem. Mater.* **16**, 5223 (2004).