

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ КЕРАМИКИ  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 

Недужко А.А.

Научный руководитель – д-р. ф.-м. н. Горев М.В.

*Сибирский федеральный университет*

Хотя некоторые представители семейства перовскитов  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  известны еще со времен пионерских работ 70-х годов прошлого века, всплеск интереса к этим соединениям происходит в настоящее время. Причин этому несколько. Прежде всего, эти вещества интересны с позиций структуры и необычных физических свойств.

В плане практических приложений интерес представляют две особенности двойных искаженных перовскитов: колоссальное магнитосопротивление в перовскитах на основе марганца и гигантская диэлектрическая проницаемость в перовскитах на основе титана. Материалы с высокой диэлектрической проницаемостью используются в нелинейной оптике, в системах твердотельной памяти, в качестве конденсаторов и, при наличии пьезоэффекта, в качестве сенсоров и актюаторов.

Впервые об обнаружении гигантской диэлектрической проницаемости в перовскитоподобном соединении  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  сообщалось около десяти лет назад. Наиболее впечатляющим оказался тот факт, что величина  $\epsilon$  достигает значений  $\sim 10^4$  и слабо меняется в широком интервале температур 100 – 600 К. С повышением частоты абсолютные значения диэлектрической проницаемости уменьшаются. Особо интересным представляется то, что вплоть до 25 К, где различными методами, включая исследования теплоемкости наблюдался антиферромагнитный фазовый переход, это соединение остается кубическим и, таким образом, центросимметричным. Пространственная группа -  $Im\bar{3}$ .

В этом плане  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  принципиально отличен, например, от ферроэлектрика  $\text{BaTiO}_3$ , в котором большие значения диэлектрической проницаемости достигаются при фазовых переходах, когда  $\text{Ti}^{4+}$  в пределах  $\text{TiO}_6$  октаэдра последовательно смещается к его вершине, ребру или грани. Столь же большие значения диэлектрической проницаемости достигаются в другом классе ферроэлектрических материалов - релаксорах. В таких релаксорах как  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  или  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  имеет место широкий пик на температурной зависимости  $\epsilon$ , что связывается с формированием при высоких температурах нанообластей со спонтанной и случайно направленной поляризацией и последующим вымерзанием этих областей. Имеющиеся данные по  $\text{AC}_3\text{B}_4\text{O}_{12}$  не позволяют отнести их ни к одному из указанных классов соединений.

Более того, первопринципные расчеты показали, что величина диэлектрической проницаемости идеальной структуры не должна превышать 60, что, по крайней мере, на четыре порядка меньше наблюдаемой экспериментально. Как следствие, величина  $\epsilon$  в  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  не может быть связана с внутренней природой соединения, а вызвана внешними причинами. В ряде экспериментальных и теоретических исследований было выдвинуто предположение, что микроструктура, а точнее, двойникование на наноуровне ответственно за гигантскую диэлектрическую проницаемость  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

Несмотря на активные исследования таких соединений различными методами, до сих пор остаются не полностью выясненными многие аспекты происходящих в них явлений. В частности, не решен вопрос о наличии в кристалле высокотемпературного фазового перехода, недавно обнаруженного в результате структурных,

диэлектрических и калориметрических исследований при 726-732~К. Подтверждение наличия такого перехода, выяснение его природы и определение термодинамических параметров представляет значительный интерес для дальнейшего развития модельных представлений о причинах двойникового кристалла и возникновения гигантской диэлектрической проницаемости соединений типа  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ .

В данной работе проведены подробные исследования теплового расширения керамических образцов  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  с целью получения надежных данных, необходимых при разработки технологических устройств, установления наличия структурных фазовых переходов и влияния на них условий отжига в кислородной и инертной атмосфере. Насколько нам известно прямых измерений теплового расширения этих соединений не проводилось. В литературе представлены лишь результаты измерений температурных зависимостей параметра кристаллической решетки рентгеноструктурными методами.

Образцы для исследований были приготовлены Sophie Guillemet-Fritsch из Университета Тулузы (Франция). Соединение синтезировалось в виде порошка методом совместного осаждения из водного раствора исходных материалов  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2 \times 2\text{H}_2\text{O}$ . Выпавший осадок подвергался пиролизу на воздухе при 900 °С в течении 10 часов. Получившийся порошок прессовался при давлении 250 МПа в виде цилиндров диаметром 6 мм и длиной 1-5 мм, а затем отжигались в воздухе 24 часа при температуре 1050 °С.

Тепловое расширение образцов исследовалось в диапазоне температур 150-1200 К на dilatометре DIL-402С в динамическом режиме со скоростями нагрева и охлаждения 3-5 К/мин. Для калибровки и учета теплового расширения измерительной системы использовались эталоны из плавленного кварца.

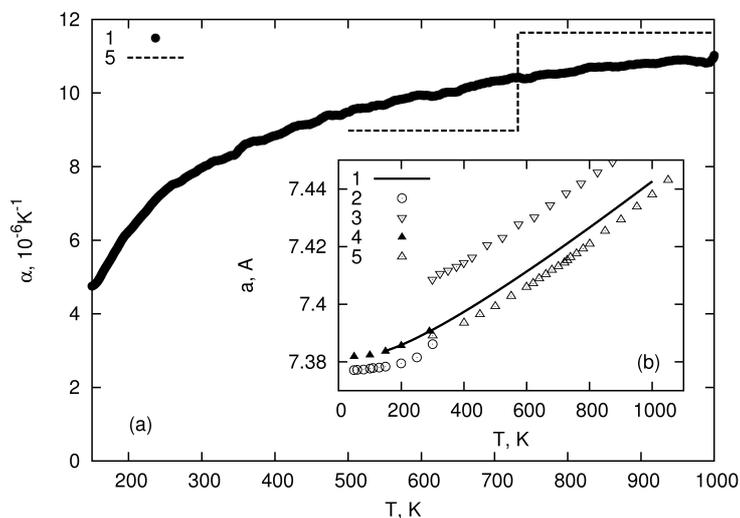
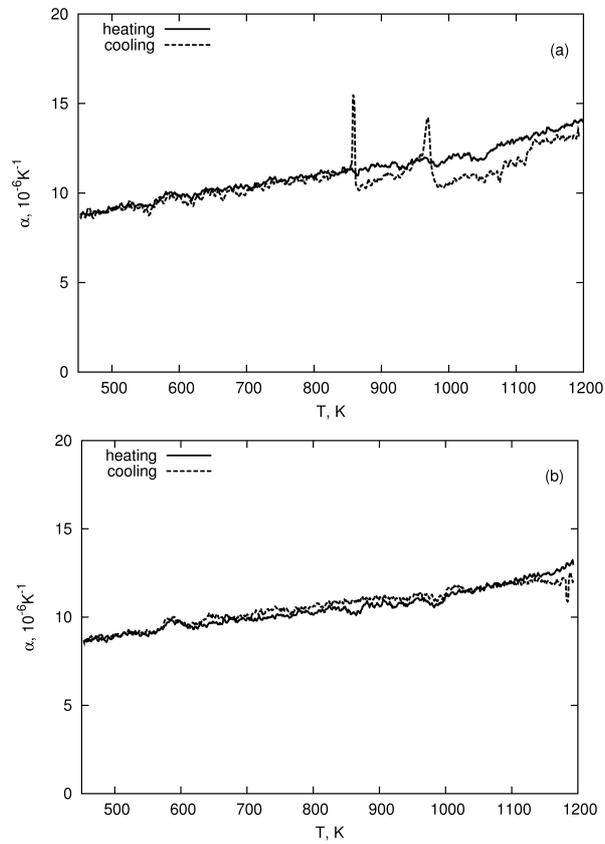


Рис. 1. Температурная зависимость коэффициента теплового расширения (a) и параметра решётки (b): (1) – наши данные, (2) – А.Р. Ramirez et al 2000, (3) – S.M. Moussa et al 2001, (4) – E.S. Bazin et al 2004, (5) – A. Onodera et al 2008.

Результаты измерений в области температур до 1000 К в атмосфере гелия представлены на рис. 1. Никаких аномалий  $\alpha(T)$ , которые могли бы быть связаны с аномальным поведением диэлектрической проницаемости  $\epsilon(T)$  вблизи 630 К и с предполагаемым в работе А. Onodera et al (2008) структурным фазовым переходом при 726-732 К, не обнаружено. Коэффициент теплового расширения  $\alpha(T)$ , так же как и рассчитанный из него параметр решетки  $a(T)$ , монотонно увеличиваются во всем

исследованном диапазоне температур. На рисунке так же показаны оценки теплового расширения из этой работы, полученные из анализа температурного поведения параметра решетки (A. Onodera et al (2008)).



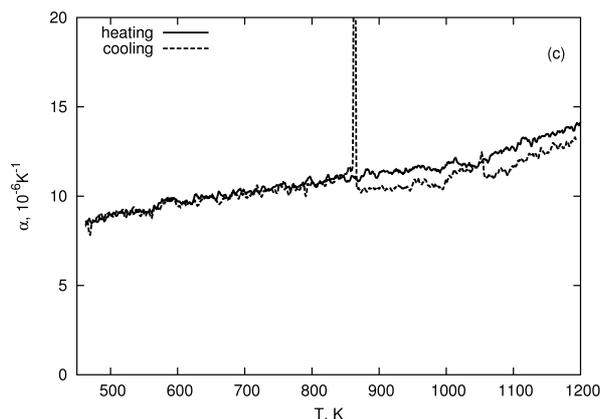


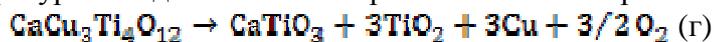
Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (a) - после отжига при 870 К в гелии, (b) - после второго отжига на воздухе, (c) - после третьего отжига в гелии.

Ряд моделей, объясняющих гигантские значения диэлектрической проницаемости в  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , базируются на предположении об электрической неоднородности материала и о наличии в кристалла нанодвойников или микрозерен в керамике, электрические свойства и стехиометрия граничного слоя (изолятор) которых резко отличаются от свойств внутренних областей (полупроводник n-типа). Эта микроструктура приводит к формированию потенциального барьера на границах и ответственна за диэлектрические свойства соединения. Поэтому условия синтеза соединения и термическая обработка при различных температурах и в различной атмосфере (кислородной или инертной (He, Ar,  $\text{N}_2$ ,...)) оказывают сильное влияние на характеристики материала.

Для выяснения влияния термической обработки и атмосферы на тепловое расширение мы выполнили измерения на образце, подверженном отжигу на воздухе и в атмосфере гелия при нескольких температурах в диапазоне от 500 до 800 С. Отжиг образца в атмосфере гелия в течение 2-6 часов при температурах 770-1000 К приводит к заметному росту  $\alpha(T)$  выше 800 К при измерениях в режиме нагрева и появлению аномального поведения в режиме охлаждения при ~850 К и ~950 К (рис. 2a). При изменении температуры и продолжительности отжига число аномалий  $\alpha(T)$  и их температуры изменяются не систематически. Наблюдались одна, две и три аномалии  $\alpha$ . Однако область температур, где измеренные в режиме охлаждения и нагрева коэффициенты теплового расширения существенно отличаются остается примерно одинаковой -  $T \approx 750$  К.

При последующих отжигах образца на воздухе величина и температурное поведение коэффициента теплового расширения восстанавливаются (рис. 2b). Повторные отжики в атмосфере гелия приводят к поведению теплового расширения, аналогичному наблюдаемому после первых отжигов. Однако аномальное поведение  $\alpha(T)$  в режиме охлаждения наблюдалось лишь вблизи 850 К.

При разработке модели происходящих явлений необходимо учитывать несколько обстоятельств. Во-первых, в бескислородной среде при высоких температурах соединение может разлагаться с потерей кислорода



Кроме того, ион  $\text{Cu}^{2+}$  становится нестабильным и трансформируется в  $\text{Cu}^{1+}$  при нагреве выше ~710 К. Уменьшение заряда иона меди частично компенсируется подстановкой  $\text{Ti}^{4+}$  в положения Cu. Таким образом, при низких температурах

стабильная формула соединения имеет вид  $Ca^{2+}(Cu_{1-x}^{2+}Ti_x^{4+})_3(Ti_{4-6x}^{4+}Ti_{6x}^{3+})O_{12}$ , а при высоких -  $Ca^{2+}(Cu_{1-3x}^{2+}Cu_{2x}^{1+}Ti_x^{4+})_3(Ti_4^{4+})O_{12}$ .

Оба процесса происходят медленно, поскольку контролируются диффузией ионов, и, в основном, в поверхностном слое зерен.

Потеря кислорода в поверхностном слое частично компенсируется кислородом из внутренних областей зерен. Отжиг керамики в кислородной среде в некоторой степени восстанавливает потерянный при отжиге в инертной атмосфере кислород.

Обращает на себя внимание и тот факт, что обнаруженное в работе A. Onodera et al (2008) аномальное поведение диэлектрической проницаемости и теплоемкости наблюдается вблизи 710 К, где происходит изменение валентности меди. Можно полагать, что эти аномалии связаны не со структурным фазовым переходом, как предполагалось, а с процессами разложения и изменения стехиометричного состава материала.

Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии температуры и атмосферы термической обработки на тепловое расширение керамики и необходимости проведения дополнительных исследований, в частности, структурных и диэлектрических.