

Калориметрия твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

© В.М. Егоров, Е.П. Смирнова, В.В. Леманов

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: lemanov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 30 ноября 2006 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены исследования фазовых переходов в керамических образцах твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ при $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ в температурных интервалах 255–290 К и 310–410 К. Из экспериментальных данных определены термодинамические параметры фазовых переходов при температурах $T_c \approx 400-300$ К и $T_1 \approx 290-300$ К и построена концентрационная фазовая диаграмма.

Работа поддержана грантом НШ-5169.2006.2, грантом РФФИ № 06-02-16376 и программой ОФН РАН.

PACS: 64.70.Kb, 65.40.-b, 65.40.Va

В работе [1] были исследованы диэлектрические свойства твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ и построена концентрационная фазовая диаграмма. Представляло интерес изучить тепловые свойства этой системы, определить термодинамические параметры фазовых переходов и сравнить концентрационную фазовую диаграмму по данным о теплоемкости с фазовой диаграммой из работы [1]. С этой целью в настоящей работе проведены исследования температурной зависимости теплоемкости керамических образцов твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ при $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03$ с помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 255–290 К и 310–410 К.

1. Методика эксперимента

Керамические диски исследуемых твердых растворов с типичными размерами 8 mm в диаметре и толщиной 2 mm изготавливались по обычной керамической технологии путем химической реакции в твердой фазе [1]. В качестве исходных реактивов использовались BaCO_3 , TiO_2 , MgCO_3 , Nb_2O_5 и Ta_2O_5 . Вначале синтезировались BaTiO_3 и $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, затем хорошо перемешанные мелкодисперсные смеси BaTiO_3 и $\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ обжигались в течение 50–70 h при температуре 1100–1200°C. После повторного растирания твердые растворы прессовались под давлением 50 МПа и спекались в течение 1 h при 1430–1460°C. Охлаждение от температуры синтеза до комнатной температуры проводилось примерно за 15 h. При этом за первый час температура снижалась примерно на 500°C, а в последующие часы — со скоростью от 200 до 50° C/h.

Тепловые свойства образцов исследовались на калориметре DSC-2 Perkin-Elmer в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3 K/min. Температурная шкала калибровалась

по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Масса образцов для калориметрических измерений составляла от 5 до 20 mg (плотность BaTiO_3 6.07 g/cm³). Образцы имели форму плоскопараллельных пластинок с площадью от 2 × 2 до 3 × 3 mm и толщиной 0.2–0.5 mm. Такие размеры обеспечивали малое термическое сопротивление образцов.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Рассмотрим вначале результаты измерений для керамических образцов BaTiO_3 (т.е. при $x = 0$). Измерения теплоемкости BaTiO_3 проводились ранее во многих работах [2–4], и было целесообразно сравнить наши данные с литературными результатами.

На рис. 1, 2 приведены температурные зависимости сигналов DSC в наших образцах BaTiO_3 в области температур фазовых переходов $T_c \approx 400$ К и $T_1 \approx 285$ К, полученные при нагревании и охлаждении образцов с массой около 15 mg.

Наблюдаемый температурный гистерезис (несовпадение температур соответствующих пиков при охлаждении (T_{\min}) и нагревании (T_{\max})) определяется как физикой фазового перехода, так и методикой измерений. Известно [5], что величина гистерезиса $\Delta T = (T_{\max} - T_{\min})$ зависит от скорости сканирования и массы образцов. Для образцов массой 10–20 mg при наиболее часто используемых в динамической калориметрии скоростях сканирования 5–10 K/min гистерезис, связанный с методикой измерения, может составлять 5–7 К и увеличивается при увеличении скорости сканирования. Для устранения столь большой методической ошибки была использована известная процедура линейной экстраполяции экспериментально наблюдаемого гистерезиса к нулевому значению скорости сканирования v в координатах $(T_{\max}, T_{\min} - v^{1/2})$ [6]. Такие зависимости приведены

Энтальпия перехода ΔH и изменение энтропии при переходе ΔS в керамических образцах твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$

Концентрация x	Фазовый переход при T_1		Фазовый переход при T_c	
	$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta S, \text{J/mol}\cdot\text{K}$	$\Delta H, \text{J/mol}$	$\Delta S, \text{J/mol}\cdot\text{K}$
0	107	0.4	221.5	0.55
0.01	68	0.24	86	0.23
0.02	54	0.18	42	0.12
0.03	16	0.05	40	0.12

на рис. 1, 2 в циклах нагревание-охлаждение. Как следует из рис. 1, экстраполяционные (истинные) значения температур $T_{c \max}$ и $T_{c \min}$ равны 399.9 и 399.2 К, а истинный температурный гистерезис составляет $\Delta T = 0.7$ К. Для фазового перехода при $T_1 \approx 285$ К экстраполяционные значения температур $T_{1 \max}$ и $T_{1 \min}$ равны 287.5 и 282.2 К, а истинный температурный гистерезис составляет $\Delta T = 5.3$ К.

Энтальпия перехода ΔH определяется соотношением $\Delta H = \int \Delta C_p(T) dT$ и не зависит от термосопротивления

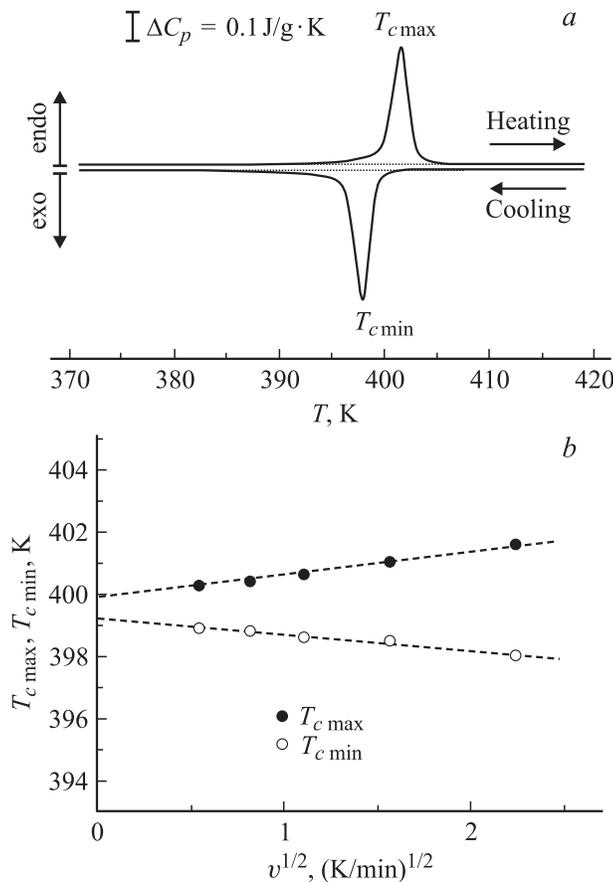


Рис. 1. Температурная зависимость сигналов DSC в BaTiO_3 в области фазового перехода при температуре $T_c \approx 400$ К при нагревании и охлаждении со скоростью 5 К/мин (а) и зависимость температур фазового перехода $T_{c \max}$ и $T_{c \min}$ от скорости сканирования (нагревание-охлаждение) (б).

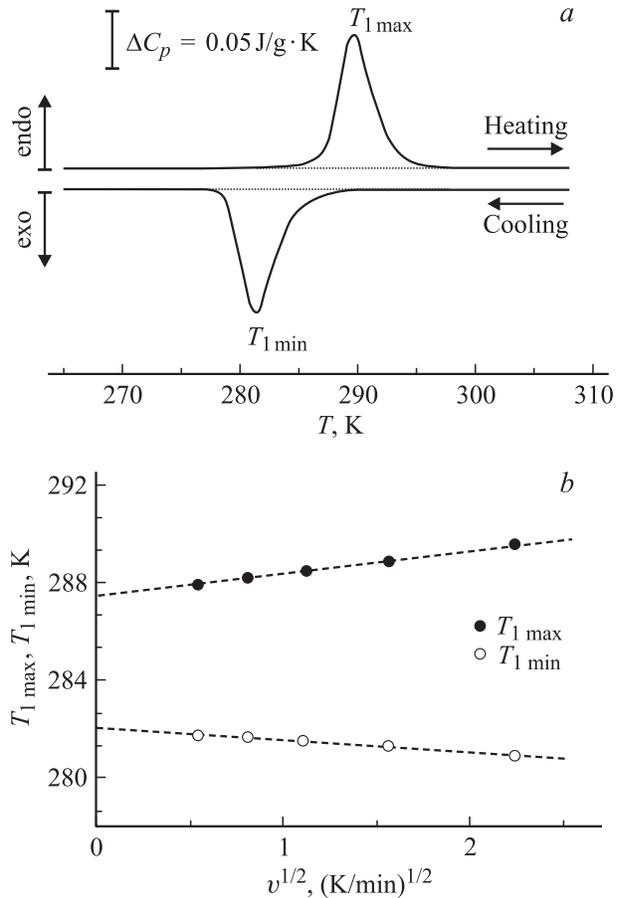


Рис. 2. Температурная зависимость сигналов DSC в BaTiO_3 в области фазового перехода при температуре $T_c \approx 285$ К при нагревании и охлаждении со скоростью 5 К/мин (а) и зависимость температур фазового перехода $T_{1 \max}$ и $T_{1 \min}$ от скорости сканирования (нагревание-охлаждение) (б).

образца и скорости сканирования. Найденные по площади пиков на температурных зависимостях сигналов DSC значения ΔH для керамических образцов BaTiO_3 приведены в таблице. Из полученных экспериментальных данных можно определить также изменение энтропии при фазовом переходе, которое задается выражением $\Delta S = \int \Delta C_p(T) d(\ln T)$. Значения ΔS также приведены в таблице. Полученные результаты в целом согласуются с данными работ [2–4].

На рис. 3, 4 представлены температурные зависимости сигналов DSC в образцах твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ при $x = 0.01, 0.02, 0.03$ в области температур фазовых переходов T_c и T_1 . Там же для сравнения приведены сигналы DSC при $x = 0$. Как уже было показано ранее по данным рентгеновских и диэлектрических измерений [1], в образцах твердых растворов присутствует малая доля фазы чистого титаната бария. Небольшая аномалия теплоемкости, связанная с чистым (или почти чистым) титанатом бария, видна и на зависимостях рис. 3. Если оценивать долю фазы чистого BaTiO_3 в исследованных твердых растворах по площади пиков DSC, то эта доля составляет около 2%.

Значения энтальпии перехода ΔH и изменение энтропии при переходе ΔS в твердых растворах приведены в таблице.

Полученные экспериментальные данные по зависимости температуры аномалий теплоемкости от концентрации x позволяют построить концентрационную фазовую диаграмму исследованных твердых растворов (рис. 5). Сплошные прямые на рис. 5 соответствует данным, полученным из диэлектрических измерений [1]. Можно видеть, что результаты тепловых и диэлектрических измерений совпадают.

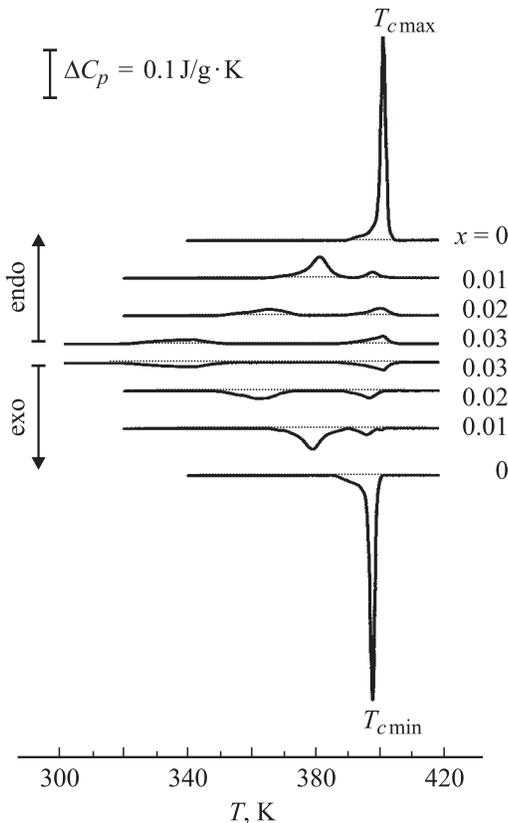


Рис. 3. Температурная зависимость сигналов DSC в твердых растворах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в области фазового перехода при температуре T_c при нагревании и охлаждении со скоростью 5 K/min.

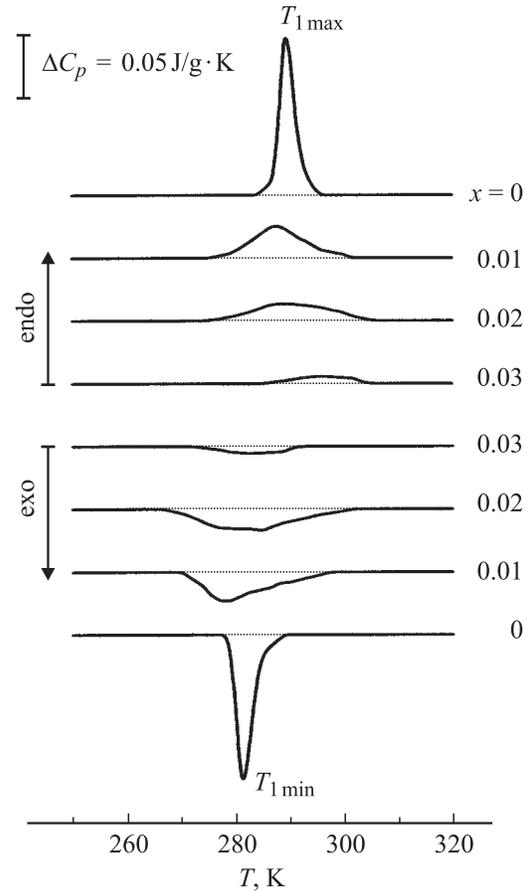


Рис. 4. Температурная зависимость сигналов DSC в твердых растворах $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ в области фазового перехода при температуре T_1 при нагревании и охлаждении со скоростью 5 K/min.

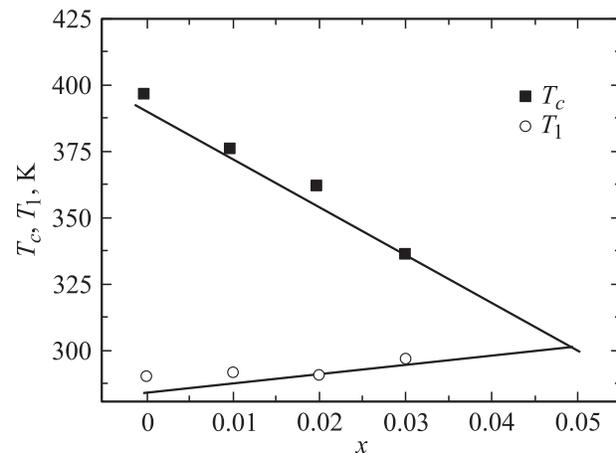


Рис. 5. Концентрационная фазовая диаграмма твердых растворов $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{Ba}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$. Сплошные прямые — концентрационная зависимость температур фазовых переходов по данным диэлектрических измерений [1].

Список литературы

- [1] В.Г. Залесский, В.В. Леманов, Е.П. Смирнова, А.В. Сотников, Н.В. Зайцева. ФТТ **49**, 108 (2007).
- [2] G. Shirane, A. Takeda. J. Phys. Soc. Jap. **7**, 1 (1952).
- [3] К.Я. Борман, Б.А. Струков, С.А. Тараскин, В.Я. Фрицберг. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 1162 (1969).
- [4] I. Hatta, A. Ikushima. J. Phys. Soc. Jap. **41**, 558 (1976).
- [5] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N. Y. (1994).
- [6] K. Illers. Europ. Polym. J. **10**, 911 (1974).