

Wysokotemperaturowe ciepło właściwe tytanianu baru

WSTĘP

Z licznej grupy materiałów ferroelektrycznych o strukturze perowskitu najlepiej zbadany jest tytanian baru BaTiO_3 [1], [2], [3], [4]. Jednak w bogatej literaturze na temat własności BaTiO_3 jest niewiele danych dotyczących własności cieplnych. Informacje na temat ciepła właściwego BaTiO_3 można znaleźć w pracach [5], [6], [7], [8], [9]. Prezentowane wyniki są czasami rozbieżne [6], [8].

Celem niniejszej pracy było wyznaczenie ciepła właściwego ceramicznego BaTiO_3 w zakresie temperatur od 330°K do 430°K metodą ostygnięcia. W badanym zakresie temperatur następuje przejście z fazy tetragonalnej do regularnej BaTiO_3 (przejście ferroelektryk-paraelektryk), co między innymi uwidacznia się w postaci piku na wykresie ciepła właściwego $c_p = c_p(T)$. Otrzymane wyniki pozwoliły wyznaczyć ciepło przejścia fazowego, towarzyszącą temu przejściu zmianę entropii oraz wartość skoku polaryzacji spontanicznej.

PRZEBIEG POMIARÓW

Użyte do pomiarów ceramiczne próbki BaTiO_3 wykonano w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego. Badane próbki

^{*}Instytut Fizyki WSP Kraków ul. Podchorążych 2

umieszczano w cienkościennym aluminiowym cylindrze (kalorymetrze) wyposażonym w mikrogrzałkę oraz termoparę chromel-alumel. Zewnętrzne powierzchnie cylindra wypolerowano. Kalorymetr z próbką wkładano do termostatu zapewniającego stabilizację temperatury odniesienia z dokładnością do $\pm 0,5^{\circ}\text{K}$. Następnie termostat odpompowywano do ciśnienia $0,133 \text{ hPa}$. Pomiary polegały na rejestrowaniu spadku temperatury próbki w funkcji czasu przy temperaturze odniesienia równej 373°K . Pomiary wykonano dla pustego kalorymetru, dwóch próbek miedzi o różnych masach oraz kilku próbek BaTiO_3 .

OPRACOWANIE WYNIKÓW

Proces stygnięcia próbki miedzi w kalorymetrze opisuje równanie Newtona (1):

$$-\int_V c_{\text{Al}} \rho_{\text{Al}} \frac{T}{t} dV - \int_V c_{\text{Cu}} \rho_{\text{Cu}} \frac{T}{t} dV = \int_{S_k} a(T) \cdot (T - T_0) dS_k \quad (1)$$

gdzie: c_{Al} - ciepło właściwe aluminium (kalorymetru), c_{Cu} - ciepło właściwe miedzi, ρ_{Al} - gęstość aluminium, ρ_{Cu} - gęstość miedzi, T_0 - temperatura odniesienia, S_k - powierzchnia kalorymetru, a - współczynnik proporcjonalności zależny od temperatury.

Przyjęto, że c_{Al} i c_{Cu} są stałe w badanym zakresie temperatur. Zakładając, że c_{Al} , c_{Cu} i $\frac{\partial T}{\partial t}$ nie zależą od współrzędnych oraz a i $(T - T_0)$ od położenia na powierzchni S , z równania (1) otrzymujemy, że całkowita energia wypromieniowana z kalorymetru w jednostce czasu w danej temperaturze T wynosi:

$$H(T) = a(T) \cdot S = \frac{(c_{\text{Al}} m_{\text{Al}} + c_{\text{Cu}} m_{\text{Cu}})}{(T_0 - T)} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (2)$$

gdzie: m_{Al} - masa kalorymetru (2,645 g), m_{Cu} - masa miedzi. Do funkcji $H(T)$ dopasowano metodą najmniejszych kwadratów wielomian postaci $H(T) = A_0 + A_1 T + A_4 T^4$. Znając współczyn-

niki A_0 , A_1 i A_4 obliczono ciepło właściwe próbki $BaTiO_3$ na podstawie równania (3):

$$c_p(T) = \left[H(T) \cdot (T - T_0) - c_{Al} m_{Al} \frac{\partial T}{\partial t} \right] \cdot \frac{1}{m \frac{\partial T}{\partial t}} \quad (3)$$

gdzie: m - masa próbki $BaTiO_3$ (12,056 g).

Obliczenia wykonano na maszynie cyfrowej Cyber 72 korzystając z programu bibliotecznego Minuit. Rys. 1 przedstawia

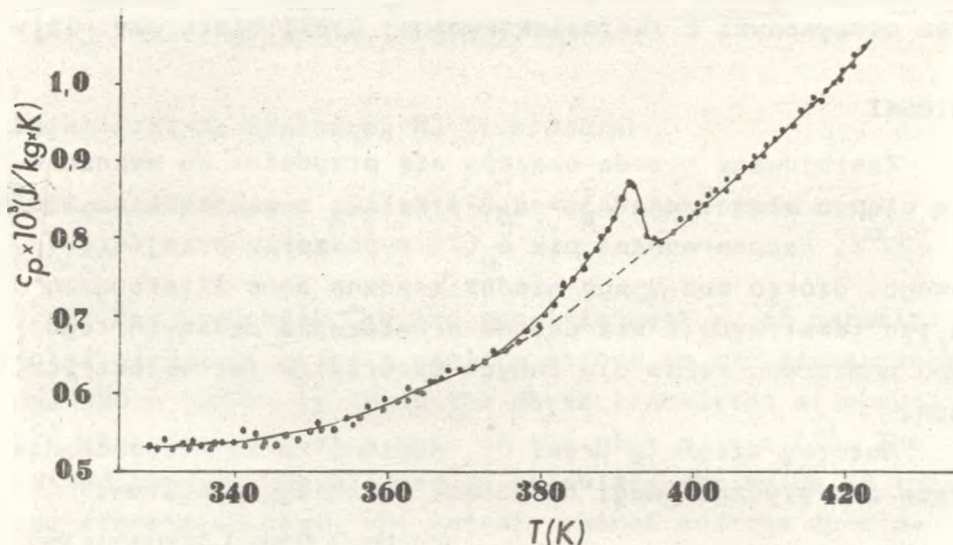


Fig.1. The temperature dependence of specific heat c_p/T for ceramic $BaTiO_3$

Рис. I. Температурная зависимость удельной теплоты $C_p(T)$ керамического титаната бария

otrzymane wartości ciepła właściwego $c_p(T)$ próbki $BaTiO_3$ w zakresie od $330^{\circ}K$ do $430^{\circ}K$. Całkując krzywą zależności temperaturowej $c_p = c_p(T)$ w obszarze przejścia fazowego wyznaczono ciepło przejścia $Q = 750 \pm 40$ J/kg. Na podstawie zależności $\Delta S = \Delta Q/T_c$ obliczono odpowiadającą temu przejściu fazowemu zmianę entropii $\Delta S = 1,91$ J/kg.K. Otrzymane

wartości ΔQ i ΔS są o 20% większe od wyników podanych w pracy [5]. Obliczona na podstawie wzoru $\Delta S = - \frac{1}{2\epsilon_0 C} P_s^2$ [11] wartość skoku polaryzacji spontanicznej P_s w punkcie przemiany fazowej wynosi $P_s = 16 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Stałą Curie-Weissa $C = 0,75 \times 10^5$ K wyznaczono z własnych pomiarów stałej dielektrycznej badanej próbki. Otrzymana wartość P_s pozostaje w dobrej zgodności z wartościami skoku polaryzacji spontanicznej, wyznaczonymi z pomiarów piroelektrycznych oraz otrzymanymi z ferroelektrycznej pętli histerezy [11].

WNIOSKI

Zastosowana metoda okazała się przydatna do wyznaczenia ciepła właściwego $c_p = c_p(T)$ BaTiO_3 w zakresie od 330°K do 430°K . Zaobserwowano pik $c_p(T)$ w obszarze przejścia fazowego. Biorąc pod uwagę niedostateczne dane literaturowe na ten temat wydaje się celowe prowadzenie dalszych tego typu pomiarów, także dla innych materiałów ferroelektrycznych.

Autorzy dziękują drowi Cz. Kusiowi za zainteresowanie pracą i krytyczne uwagi dotyczące przebiegu pomiarów.

Wpłynęło do Redakcji 30 września 1985r.

Literatura

- [1] Fiesenko J.G., "Siemiejstwo perovskita i sienietoelektryczestwo", Moskwa 1972, Atomizdat.
- [2] Bursjan E.W., "Nielinieinyj krystal-titanat barija", Moskwa 1974, Izd. Nauka.
- [3] Jeżewski M., Piech T., Acta Pol. 14, 395 1955.
- [4] Jeżewski M., Piech T., Gluckman S., Acta Phys. Pol. 31, 883 1967.
- [5] Vogler J., Philips Res. Rep. 7, 21 1952.
- [6] Shirane G., Takeda A., J. Phys. Soc. Japan, 7, 1 1952.
- [7] Blattner H., Kanzig W., Merz W., Helv. Phys. Acta 22, 35 1949.

- [8] Todd S., Lorenson R.F., J.Amer.Chem.Soc. 74,2043 1952.
 [9] Strukow B.A., Levanuk A.P., "Fizyceskije osnovy segnielektriczeskich jawlenij w kristalach", Moskwa 1983, Izd. Nauka.
 [10] Rawptawko J.G. i inn., Fiz.Tver.Tiela, 10,1542 1968.
 [11] Smoleński G.A., Krajnik N.N., Ferroelektriki i antyferroelektriki" PWN 1971.

J.Suchanicz, J. Budzioch, H. Czternastek

The high temperature specific heat of barium titanate.

ABSTRACT

It has been measured the specific heat c_p of ceramic samples of $BaTiO_3$ using a cooling method in the temperature range 330 - 430°K. It found the phase transition at about 392°K what was seen as a peak on the plot $c_p = c_p(T)$. The obtained results has allowed to calculate the value of the phase transition heat, the entropy change and the spontaneous polarisation in this phase transition.

Я.Суханич, Я.Будзиох, Г.Чтернастек

Удельная теплота титаната бария в высоких температурах

РЕЗЮМЕ

Авторами статьи была определена удельная теплота керамического титаната бария в области температур 300-430 К. В этой области температур находится фазовый переход параэлектрик-сегнетоэлектрик. Используя полученные результаты определялось: изменение энтропии, теплота фазового перехода, а также спонтанная поляризация. Полученные авторами результаты не отличаются от таковых в литературных источниках.