

## Особенности теплового расширения плотных нанокерамик CuO

**Б.А. Гижевский**

*Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18, г. Екатеринбург, 620041, Россия*  
E-mail: gizhevskii@imp.uran.ru

**Е.А. Козлов**

*Российский федеральный ядерный центр, ВНИИ технической физики им. Е.И. Забабахина  
г. Снежинск, 456770, Россия*  
E-mail: EAKozlov@mail.ru

**И.Б. Крынецкий**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, г. Москва, 119899, Россия*  
E-mail: krynets@plms.phys.msu.ru

**А.Я. Фишман**

*Институт металлургии УрО РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, 620016, Россия*  
E-mail: fishman@uran.ru

Статья поступила в редакцию 21 декабря 2007 г., после переработки 21 февраля 2008 г.

Исследовано тепловое расширение образцов высокоплотной нанокерамики CuO. Нанокерамика получена методом нагружения крупнозернистого оксида меди сферически сходящимися ударными волнами. Обнаружено аномальное поведение коэффициента теплового расширения  $\alpha$  оксида в области температур ниже 50 К ( $\alpha \leq 0$ ). Появление указанных аномалий объяснено наличием в системе ориентационно вырожденных туннельных центров или/и низкотемпературного фазового расслоения.

Досліджено теплове розширення зразків високощільної нанокераміки CuO. Нанокераміку отримано методом навантаження грубозернистого оксиду міді сферично збіжними ударними хвилями. Виявлено аномальне поведіння коефіцієнта теплового розширення  $\alpha$  оксиду в області температур нижче 50 К ( $\alpha \leq 0$ ). Поява зазначених аномалій пояснено наявністю у системі орієнтаційно вироджених тунельних центрів або/і низькотемпературного фазового розшарування.

PACS: **61.46.–w** Структура наномасштабных материалов;  
65.40.De Тепловое расширение; термомеханические эффекты.

Ключевые слова: высокоплотная нанокерамика, коэффициент теплового расширения, фазовое расслоение.

Переход кристаллических материалов в наносостояние связан с появлением в их физико-химических свойствах целого ряда особенностей [1]. В настоящей работе исследованы температурные зависимости теплового расширения образцов высокоплотной нанокерамики CuO. Обнаружено, что при температурах ниже 50 К все исследованные образцы с различными размерами кристаллитов имеют аномальный тип теплового расширения, т.е. характеризуются значениями коэф-

фициента теплового расширения (КТР)  $\alpha \leq 0$ . Отрицательный КТР наблюдался и ранее у ряда оксидных соединений (см., например, [2]), однако эти результаты относились к крупнозернистым материалам или монокристаллам. Наблюдаемые аномалии тепловых свойств наноструктурного CuO имеют место в отсутствие соответствующих эффектов у монокристалла и связаны со спецификой наносостояний (метастабильным характером структуры, наличием сравнительно высокой

концентрации дефектов и неоднородностей химического состава). В связи с этим особое внимание в работе уделено анализу природы обнаруженных аномалий.

Нанокерамика CuO была получена методом ударно-волнового нагружения с использованием сферических взрывных герметичных систем, разработанных в РФЯЦ-ВНИИТФ [3]. Плотность нанокерамики достигала 99% от теоретического значения. Для исследований теплового расширения были выбраны 3 образца с размерами кристаллитов 20, 70 и 90 нм. Измерения проводили на тензометрическом dilatометре с чувствительностью по относительной деформации  $5 \cdot 10^{-7}$ . Как видно на рис. 1, в температурной зависимости теплового расширения всех образцов представлены две области: низкотемпературная, примерно до 50 К, и высокотемпературная, выше 50 К. Высокотемпературная область характеризуется монотонным возрастанием относительного удлинения образца  $\Delta L/L$  с ростом температуры, тогда как в низкотемпературной области имеют место участки с аномальным поведением  $\Delta L/L$ , характеризующимся нулевыми и более того отрицательными значениями КТР.

Согласно данным, приведенным на рис. 1, средняя величина КТР в высокотемпературной области для образцов CuO с размерами кристаллитов 20, 70 и 90 нм составляет  $6,3$ ,  $5,4$  и  $4,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно. В случае же монокристалла КТР вдоль кристаллографической оси  $c$  равен  $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [4]. Видно, что образцы нанокерамики характеризуются по сравнению с монокристаллом значительно более высокой величиной  $\alpha$ , причем наблюдается отчетливая корреляция между уменьшением размеров кристаллитов и ростом КТР. Установленная зависимость теплового расширения керамики CuO от размера кристаллитов в высокотемпературной области качественно соответствует полученной для металлических систем. В частности,

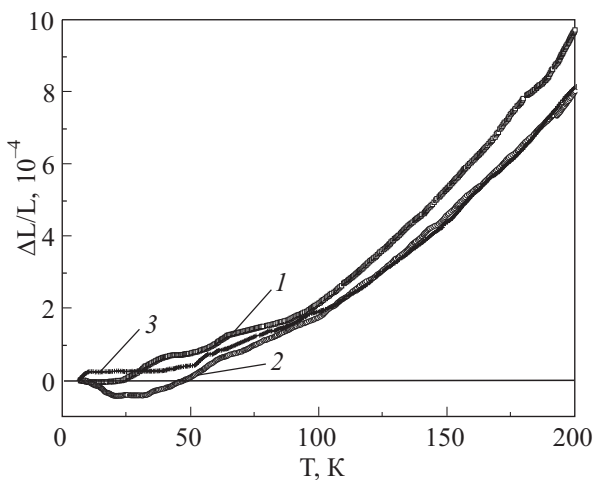


Рис. 1. Температурная зависимость теплового расширения  $\Delta L/L$  образцов нанокерамики CuO с разными размерами кристаллитов, нм: 20 (1), 70 (2), 90 (3).

КТР нанокристаллической меди с размером зерна 8 нм оказался в два раза больше, чем КТР крупнозернистой меди [5]. Эффект объяснен тем, что границы зерен (интерфейсы) имеют существенно больший коэффициент теплового расширения, чем кристаллическая решетка. Рост КТР оксида CuO в высокотемпературной области при указанном уменьшении размера зерен обусловлен увеличением концентрации дефектов. Наличие высокой концентрации кислородных вакансий в интерфейсах подтверждено измерениями угловых корреляций аннигиляционного излучения [6].

Существенный интерес вызывает поведение  $\Delta L/L$  нанокерамики CuO в низкотемпературной области. При  $T < 50 \text{ K}$  тепловое расширение исследованных образцов характеризуется аномальной и немонотонной зависимостью от температуры. При этом для образцов 1 и 2 КТР оказывается отрицательным в интервале температур  $\sim 6\text{--}20 \text{ K}$ . В случае образца 1 коэффициент теплового расширения  $\alpha$  приближенно равен нулю в области температур  $10\text{--}20 \text{ K}$  и в районе  $45 \text{ K}$ . Для образца 2 границами соответствующего диапазона являются температуры  $20$  и  $32 \text{ K}$ . Образец 3 имеет значения  $\alpha \approx 0$  в наиболее широком интервале  $10\text{--}40 \text{ K}$ .

Изменение стехиометрии и повышение дефектности оксида при переходе в наносостояние неизбежно приводят к изменению зарядового состояния ионов и образованию дефектных центров. В работе [7] теоретически обосновано и экспериментально доказано присутствие центров смешанной валентности в монокристаллах CuO. В нанокерамиках с высоким уровнем дефектности концентрация таких центров должна значительно возрасти (согласно [8], концентрация дефектных центров  $\text{Cu}^+$  в CuO может достигать  $7\text{--}10\%$ ). Как следствие, происходит перестройка спектров носителей заряда, возникают центры смешанной валентности с ориентационным вырождением, усиливается склонность системы к фазовому расслоению. Появление фазовой неустойчивости у нанокристаллических оксидов CuO при уменьшении размеров зерен отмечали, в частности, в работе [9]. Далее проанализировано влияние указанных эффектов на КТР. Ранее подобные механизмы формирования низкотемпературного поведения КТР исследованы в работе [10] при изучении растворов  $\text{O}_2\text{--C}_{60}$ .

Рассмотрим вначале влияние центров смешанной валентности на тепловое расширение. Выберем в качестве модели центра с ориентационным вырождением четыре катиона или аниона вблизи дефекта с туннелирующим между ними электроном или дыркой. В случае тетрагональной симметрии уровни энергии такого центра при учете туннелирования расщепляются на состояния, отвечающие неприводимым представлениям  $(A_1 + B_1 + E)$  группы  $C_{4v}$ . В отсутствие случай-

ных кристаллических полей вклад туннельных центров  $\Delta\alpha(T)$  в КТР описывается выражением

$$\Delta\alpha(T) = -x(K\Omega_0)^{-1} \frac{\Delta t}{2k_B T^2} \operatorname{ch}^{-2} \left( \frac{\Delta t}{2k_B T} \right) \frac{\partial \Delta t}{\partial e}, \quad (1)$$

где  $x$  и  $N_0$  — концентрация и число центров смешанной валентности в кристалле, соответственно,  $x = N_0/N$ ,  $\Omega_0$  — объем кристалла, приходящийся на формульную единицу ( $\Omega_0 = \Omega/N$ ),  $K$  — изотермический модуль сжатия,  $\Delta t$  — параметр туннельного расщепления,  $e$  — полносимметричная деформация.

В работах [11–13] выражения типа (1) использовались для описания теплового расширения твердого метана и легированных фуллеритов. Было показано, что при однородном растяжении кристаллической решетки высота потенциального барьера для туннелирующей частицы, скорее всего, уменьшается. В результате, величина  $\partial \Delta t / \partial e$  оказывается положительной и имеет место отрицательный вклад туннельных центров в КТР. При этом представленная аномалией Шоттки температурная зависимость  $\Delta\alpha(T)$  в (1) вполне может отвечать за низкотемпературное поведение КТР. Остановимся на оценке величины КТР в рассматриваемой системе CuO. Нетрудно убедиться, что для характерных значений  $x \sim 10^{-1} - 10^{-2}$  можно получить экспериментально наблюдаемые в минимуме температурной зависимости КТР значения  $4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  лишь при достаточно сильной зависимости параметра  $\Delta t$  от деформации, т.е. при  $\Delta t^{-1} \partial \Delta t / \partial e \sim 10 - 10^2$ . При этом параметр туннельного расщепления должен составлять величину порядка 50 К.

Существенное влияние на рассматриваемый эффект оказывают случайные кристаллические поля. В работе [14] было показано, что при относительно низких величинах дисперсии случайных полей должен иметь место отрицательный вклад туннельных центров в КТР. С ростом дисперсии величина отрицательного вклада уменьшается, а при дисперсиях случайных полей, заметно превосходящих параметр туннелирования, значения  $\Delta\alpha(T)$  становятся положительными. Это может объяснить отсутствие определенной зависимости наблюдаемых аномалий  $\alpha(T)$  от размеров кристаллитов, так как неодинаковы также распределения микродеформаций и дефектности в различных образцах.

Таким образом, ориентационно вырожденные туннельные центры могут отвечать за аномальный характер теплового расширения нанокристаллического CuO.

Другой возможной причиной наблюдаемых аномалий может быть фазовое расслоение наноразмерной оксидной системы, связанное с разделением носителей заряда, подвижных при температурах эксперимента [7]. Соответствующее изменение линейного

размера образца в двухфазной области квазибинарной системы можно описать выражением

$$a(T) = \frac{c_1(T) - x}{c_1(T) - c_2(T)} a_2(c_2(T), T) + \frac{x - c_2(T)}{c_1(T) - c_2(T)} a_1(c_1(T), T), \quad (2)$$

где  $x$  — параметр, характеризующий состав квазибинарной системы,  $c_1(T)$  и  $c_2(T)$  — границы двухфазной области. Предполагается, что каждой из фаз отвечают свои параметры решетки  $a_1(x, T)$ ,  $a_2(x, T)$ . Видно, что наличие в системе двух фаз с заметно различающимися параметрами решетки также может отвечать за аномалии КТР. Эффект, естественно, должен отражать топологию фазовых границ и может редуцироваться при учете концентрационной зависимости параметров решетки в смешиваемых фазах. К сожалению, несмотря на имеющиеся сообщения о присутствии проводящих включений в нанокерамике CuO [15], какие-либо данные о границах и свойствах сосуществующих фаз отсутствуют. Таким образом, более детальное обсуждение вопроса затруднено. Проведенные нами измерения намагниченности нанокерамик в рассматриваемой области температур не обнаружили каких-либо особенностей магнитных свойств, которые могли быть связаны с наблюдаемыми аномалиями (в частности, инвар-эффектом).

В целом, можно заключить, что исследуемый наноструктурный оксид при низких температурах обладает необычными термодинамическими свойствами. Причины аномалий тепловых свойств нанокерамики CuO связаны со спецификой наносостояния: высокой концентрацией центров смешанной валентности, склонностью системы к фазовому расслоению.

Авторы признательны М.А. Иванову и А.С. Москвину за интерес к работе и полезные обсуждения. Работа поддержана РФФИ, грант 06-03-72003 МНТИ.

1. А.И. Гусев, *Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства*, Изд-во УрО РАН, Екатеринбург (1998).
2. T.A. Mary, J.S.O. Evans, T. Vogt, and A.W. Sleight, *Science* **272**, 90 (1996).
3. Б.А. Гижевский, Е.А. Козлов, А.Е. Ермаков, Н.В. Лукин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М.В. Дегтярев, *ФММ* **92**, 52 (2001).
4. И.Б. Крынецкий, А.С. Москвин, С.В. Наумов, А.А. Самохвалов, *Письма в ЖЭТФ* **56**, 584 (1992).
5. R. Bimger and H. Gleiter, *Encyclopedia of Material Science and Engineering, Suppl.*, R.W.Cahn (ed.), Pergamon Press, Oxford (1988), v. 1.
6. А.Р. Druzhkov, В.А. Gizhevskii, V.L. Arbuzov, Е.А. Kozlov, K.V. Shalnov, and D.A. Perminov, *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 7981 (2002).

7. А.С. Москвин, Н.Н. Лошкарева, Ю.П. Сухоруков, М.А. Сидоров, А.А. Самохвалов, *ЖЭТФ* **105**, 967 (1994).
8. Б.А. Гижевский, В.Р. Галахов, Д.А. Зацепин, Л.В. Елохина, Т.А. Белых, Е.А. Козлов, С.В. Наумов, В.Л. Арбузов, К.В. Шальнов, М. Нойманн, *ФТТ* **44**, 1318 (2002).
9. Kavita Borgohain, J.B. Singh, M.V. Rama Rao, and T. Shripathi, *Phys. Rev.* **B61**, 11093 (2000).
10. А.В. Долбин, Н.А. Винников, В.Г. Гаврилко, В.Б. Есельсон, В.Г. Манжелей, Б. Сундквист, *ФНТ* **33**, 618 (2007).
11. Ю.А. Фрейман, *ФНТ* **9**, 657 (1983).
12. A.N. Aleksandrovskii, A.S. Bakai, A.V. Dolbin, V.B. Esel'son, G.E. Gadd, V.G. Gavrilko, V.G. Manzhelii, S. Morissa, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **29**, 432 (2003).
13. A.N. Aleksandrovskii, V.B. Esel'son, V.G. Manzhelii, A.V. Soldatov, B. Sundqvist, and B.G. Udovidchenko, *Fiz. Nizk. Temp.* **26**, 100 (2000).
14. М.А. Иванов, А.Я. Фишман, В.И. Цидильковский, *ФНТ* **33**, 488 (2007).
15. B.A. Gizhevskii, Yu.P. Sukhorukov, N.N. Loshkareva, A.S. Moskvin, T.F. Zenkov, and E.A. Kozlov, *J. Phys.: Condens. Matter* **17**, 499 (2005).

## Features of thermal expansion dense nanoceramic CuO

B.A. Gizhevskii, E.A. Kozlov, I.B. Krynetskii, and A.Ya. Fishman

Thermal expansion of the CuO high-density oxide nanoceramics was investigated. The nanoceramics was produced by the method of the loading of a coarse-grain copper oxide by the spherically convergent shock waves. The anomaly behavior of thermal-expansion coefficient  $\alpha$  of oxide was found out at temperature region below 50 K ( $\alpha \leq 0$ ). The appearance of stated anomalies was explained by the presence of the orientationally degenerate tunneling centers in the nanoceramics or/and the low temperature phase separation.

PACS: **61.46.-w** Structure of nanoscale materials; **65.40.De** Thermal expansion; thermomechanical effects.

Keywords: high-density nanoceramics, thermal-expansion coefficient, phase separation.