

# Влияние температуры спекания керамики титаната бария на диэлектрические свойства образцов

А. С. Антонова, И. Л. Мыльников\*, А. И. Дедык, Ю. В. Павлова  
Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина)  
\*mylnikov.il@gmail.com

**Аннотация.** Исследованы температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости, положения точки фазового перехода и величины температурного гистерезиса в керамике титаната бария. Изучено влияние температуры спекания керамики на диэлектрические свойства материала.

**Ключевые слова:** сегнетоэлектрики; титанат бария; температурный гистерезис диэлектрической проницаемости

## I. ВЕДЕНИЕ

Сегнетоэлектрики широко используются в различных областях техники благодаря своим пьезо-, пиро- и диэлектрическим свойствам [1]. Они находят применение в таких устройствах как: варакторы [2], оперативная память, ИК детекторы, СВЧ фильтры, пьезоэлектрические датчики [3], нелинейные оптические устройства, а также в устройствах преобразования энергии [4]. На этом потенциал сегнетоэлектриков не исчерпывается. Керамические сегнетоэлектрики являются хорошими кандидатами для создания миниатюрных твердотельных охладителей, так как нарастающие темпы микроминиатюризации задают новые стандарты габаритов устройств. В связи с этим, исследование перспективных материалов в данной области является актуальной задачей. Принцип работы таких охладителей основан на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ) [5]. Электрокалорический эффект заключается в адиабатическом изменении температуры при приложении переменного электрического поля. Больших значений ЭКЭ достигает в свинец содержащих соединениях, например, в керамиках  $(\text{Pb}_{0.94}\text{La}_{0.04})(\text{Zr}_x\text{Sn}_{0.30}\text{Ti}_{0.70-x})\text{O}_3$  ( $\Delta T_{\text{ECE}}=2.73$  К). К сожалению, наличие свинца делает данные материалы токсичными и нежелательными для использования. Заменой свинец содержащим сегнетоэлектрикам могут являться твердые растворы титаната бария-стронция (BST), а небольшие добавки примеси позволяют достаточно точно «настроить» параметры материала для конкретного применения. Например, добавка  $\text{Mn} + \text{Y}$  в  $\text{Ba}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{TiO}_3$  позволяет достичь величины ЭКЭ  $\Delta T_{\text{ECE}} = 2.63$  К [7]. В работе [8] исследовался  $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ ,

величина ЭКЭ в котором составляла  $\Delta T_{\text{ECE}} = 1.85$  К. Добавка 0.3 % Mn увеличила величину ЭКЭ до  $\Delta T_{\text{ECE}} = 2.53$  К.

Однако практическому применению ЭКЭ элементов с такими значениями  $\Delta T_{\text{ECE}}$  препятствует явление температурного гистерезиса. Температурный гистерезис  $\Delta T_{\text{Hyst}}$  заключается в различном положении точки фазового перехода при нагреве и охлаждении и является одной из отличительных особенностей сегнетоэлектриков. Величина  $\Delta T_{\text{Hyst}}$  может достигать нескольких градусов, в зависимости от материала и характера фазового перехода. В некоторых случаях величина  $\Delta T_{\text{Hyst}}$  соизмерима с  $\Delta T_{\text{ECE}}$ , или превосходит величину ЭКЭ. В процессе работы твердотельного охладителя он неизбежно будет нагреваться и охлаждаться, и наличие температурного гистерезиса негативно скажется на эффективности устройства.

Поэтому в настоящей работе исследуются возможности снижения величины температурного гистерезиса путем варьирования температуры спекания керамики на примере титаната бария (BT). В дальнейшем планируется продолжать изучение влияния параметров синтеза уже в керамиках BST.

## II. ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Керамические образцы BT изготавливались по стандартной технологии твердофазного синтеза. Исходные компоненты (карбонаты бария и стронция, диоксид титана) в необходимых стехиометрических пропорциях измельчались и смешивались в планетарной шаровой мельнице. Затем осуществлялся предварительный обжиг при 1200 °С, после чего порошки повторно измельчались. Следующим шагом являлось прессование под давлением 100 МПа для придания образцам формы дисков. В качестве органического пластификатора использовался акриловый лак. Для различных образцов финальный синтез проходил при температурах 1325 °С – 1425 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 1 часа. На всех стадиях синтеза скорость изменения температуры в печи не превышала 0.07 К/с.

Для всех температур спекания спектры рентгеновского дифракционного анализа соответствовали спектру титаната бария в

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 20-58-26015)

тетрагональной фазе. Средний размер зерна определялся по фотографиям сколов образцов, сделанных на растровом электронном микроскопе FEI Quanta 200. Размеры зерен в исследуемой керамике находились в диапазоне 20  $\mu\text{m}$  – 500  $\mu\text{m}$  в зависимости от температуры спекания.

Плотность керамики, определённая методом гидростатического взвешивания, составляла до 95 % от теоретической.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ВТ были измерены для плоских конденсаторов в виде дисков, изготовленных из сегнетоэлектрической керамики. Диаметр дисков составлял 5–12 mm, толщина – 0.5 mm. В качестве электродов использовалась серебряно-палладиевая паста, нанесенная на полированную поверхность образцов и подвергнутая температурной обработке.

Измерение емкости осуществлялось при помощи прецизионного LCR-метра Agilent E4980A. Погрешность измерения емкости составляла 0.05 %. Образец помещался в климатическую камеру Julabo 32 ME, в которой нагревался и охлаждался с заданной скоростью. Температурный диапазон измерений составлял -20  $^{\circ}\text{C}$  – 150  $^{\circ}\text{C}$ , скорость термоциклирования 0.02 K/s.

### III. ЭКСПЕРИМЕНТ

Для исследования влияния температуры спекания на диэлектрические свойства сегнетокерамики был изготовлен ряд образцов ВТ. Перечень образцов и их обозначений приведен в табл. 1.

ТАБЛИЦА I. ИССЛЕДОВАННЫЕ КЕРАМИКИ ВТ

Материал	Температура спекания, $^{\circ}\text{C}$	Условное обозначение
BaTiO <sub>3</sub>	1325	BT1325
	1350	BT1350
	1375	BT1375
	1400	BT1400
	1425	BT1425

На рис. 1 представлена температурная зависимость диэлектрической проницаемости для образца BT1325, измеренная на частоте 1 МГц. Образец сначала нагревался до температуры 145  $^{\circ}\text{C}$ , выдерживался при максимальной температуре 2 часа, затем охлаждался до комнатной температуры. Скорость нагрева и охлаждения была одинакова и составляла 0.02 K/s.

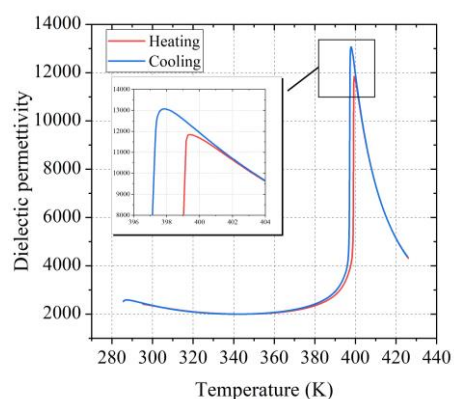


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца BT1325 в режиме «нагрев-охлаждение»

Зависимость имеет хорошо выраженный максимум, который соответствует точке фазового перехода из тетрагональной в кубическую фазу. На вставке показана область фазового перехода. Видно, что температура Кюри для процесса нагрева больше, чем для процесса охлаждения. Разница этих температур и является количественной характеристикой температурного гистерезиса  $\Delta T_{\text{Hyst}}$ . Аналогичные зависимости были измерены для всех остальных керамик ВТ. На основе измеренных зависимостей были рассчитаны величины температурного гистерезиса каждого образца, результат представлен на рис. 2.

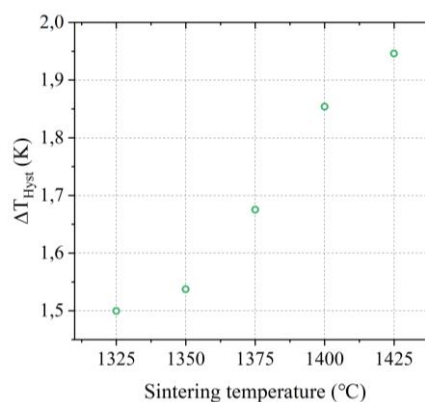


Рис. 2. Зависимость величины температурного гистерезиса от температуры спекания

Видно, что по мере увеличения температуры спекания растет величина  $\Delta T_{\text{Hyst}}$ , причем зависимость имеет линейный характер. Напротив, пиковое значение диэлектрической проницаемости с ростом температуры спекания уменьшалось.

Обычно с ростом температуры спекания растет также размер зерна, поэтому можно предположить, что данное поведение диэлектрических свойств напрямую связано с размером зерна.

В исследованных образцах ВТ температурный гистерезис в области сегнетофазы больше, чем в области парафазы (рис. 1), что характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом. Более детальное исследование температурных зависимостей

диэлектрической проницаемости структур ВТ в режиме «нагрев-охлаждение» выявило наличие частотной дисперсии температуры фазового перехода, что проиллюстрировано на рис. 3.

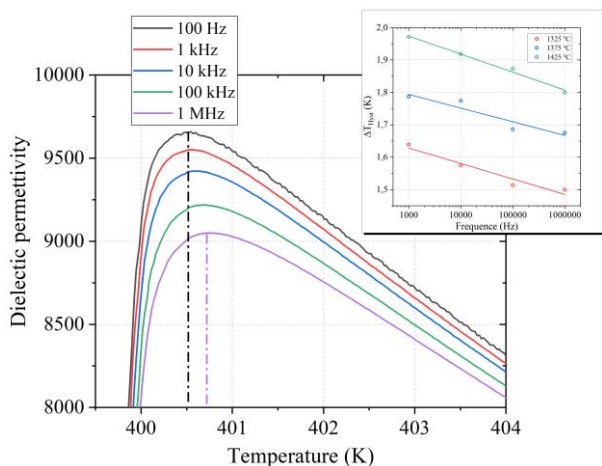


Рис. 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца ВТ1325 на разных частотах

Для режима охлаждения частотная дисперсия температуры фазового перехода (ФП) выражена сильнее, чем для режима нагрева. Это приводит к снижению величины  $\Delta T_{Hyst}$ , причем данное поведение характерно для всех температур спекания, что показано врезке.

Таким образом, можно сказать о том, что релаксационными свойствами обладают все исследованные керамики ВТ, при этом частотная дисперсия  $\Delta T_{Hyst}$  для всех образцов одинаковая и практически не зависит от температуры спекания.

Измерение температурных зависимостей ЭКЭ проводилось вблизи фазового перехода между тетрагональной и кубической фазой, то есть при температурах  $\sim 400$  К. Зависимость изменения температуры  $\Delta T_{ECE}$  от температуры спекания представлена на рис. 4.

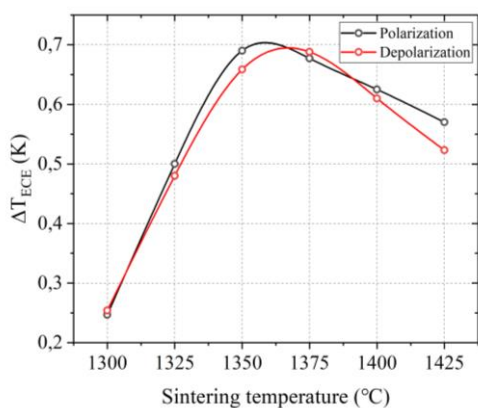


Рис. 4. Зависимость величины электрокалорического изменения температуры от температуры спекания

В исследованных образцах величина  $\Delta T_{ECE}$  не превышает 0.7 К при напряжённости поля 15 кВ/см.

#### IV. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важными параметрами, зависящими от температуры спекания и влияющими на электрофизические свойства материала, являются тетрагональность (соотношение между тетрагональной и кубической фазами) и размер зерна. Детальный анализ спектров рентгеновского дифракционного анализа показал, что тетрагональность для всех температур спекания не изменялась. Следовательно, можно предположить, что различие в электрофизических свойствах связано с микроструктурой образцов, в частности, с размером зерна.

Рост величины  $\Delta T_{Hyst}$  может быть связан с увеличением размера зерна в керамике. При увеличении размера зерна уменьшается вклад межзеренных границ, что способствует быстрой релаксации механических напряжений, возникающих при фазовом переходе из сегнетоэлектрической в параэлектрическую фазу. Теоретическое значение  $\Delta T_{Hyst}$  для монокристаллов  $BaTiO_3$  составляет 2 К, что согласуется с экспериментальными результатами. С другой стороны, рост величины  $\Delta T_{Hyst}$  связан с разным поведением точки ФП в режимах нагрева и охлаждения. Известно, что температура Кюри обратно пропорциональна напряжению сжатия в материале. С увеличением размера кристаллита напряжения сжатия уменьшаются, и точка ФП смещается в высокотемпературную область. Однако смещение точки ФП для режима нагрева происходит сильнее, чем для режима охлаждения, что обеспечивает увеличение температурного гистерезиса.

По мере увеличения температуры спекания и, следовательно, размера зерна, величина ЭКЭ монотонно растет. Однако в диапазоне температур спекания 1350 °C – 1375 °C ЭКЭ достигает максимума. При дальнейшем увеличении размера зерна ЭКЭ уменьшается. По-видимому, существует оптимальный размер зерна, соответствующий максимуму ЭКЭ. Действительно, при низких температурах спекания (менее 1300 °C) керамика имеет низкую плотность и представляет собой смесь отдельных гранул, размер которых близок к размеру гранул исходной шихты. При увеличении температуры спекания начинается процесс рекристаллизации [10], растет размер кристаллитов, уменьшается пористость. Вероятно, что после преодоления «пороговой» температуры в образце возникают области локального перегрева, образуя после застывания аморфные фазы и ухудшая диэлектрические свойства материала.

#### V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изготовлены керамические образцы титаната бария по стандартной технологии высокотемпературного синтеза. Исследовалось влияние температуры спекания на диэлектрические свойства образцов. Было установлено, что: 1) при увеличении температуры спекания величина  $\Delta T_{Hyst}$  увеличивается; 2) максимальное значение диэлектрической проницаемости линейно уменьшается; 3) обнаружена частотная дисперсия температуры фазового перехода, а именно, уменьшение  $\Delta T_{Hyst}$  с увеличением частоты при

всех температур спекания керамики; 4) максимальное значение  $\Delta T_{ECE}$  наблюдается в керамиках, синтезированных при температурах 1350 °С – 1375 °С и составляет  $\sim 0.7$  К.

Результаты данного исследования планируется использовать на следующем этапе работы при изучении температурного гистерезиса в керамике BST.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Pandya S. et al. Pyroelectric energy conversion with large energy and power density in relaxor ferroelectric thin films // *Nature materials*. 2018. Т. 17. № 5. С. 432-438.
- [2] Subramanyam G. et al. Challenges and opportunities for multi-functional oxide thin films for voltage tunable radio frequency/microwave components // *Journal of Applied Physics*. 2013. Т. 114. № 19. С. 13\_1.
- [3] Ledermann N. et al. Piezoelectric cantilever microphone for photoacoustic gas detector // *Integrated ferroelectrics*. 2001. Т. 35. № 1-4. С. 177-184.
- [4] Bowen C.R. et al. Piezoelectric and ferroelectric materials and structures for energy harvesting applications // *Energy & Environmental Science*. 2014. Т. 7. № 1. С. 25-44.
- [5] Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling // *Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers*. 2014. С. 183-223.
- [6] Peng Q. et al. Electric field induced phase transitions and electrocaloric effect of La<sup>3+</sup> doped Pb (Zr, Sn, Ti) O<sub>3</sub> ceramics // *Ceramics International*. 2021. Т. 47. № 10. С. 13939-13947.
- [7] Xu Z., Qiang H. Enhanced electrocaloric effect in Mn+ Y co-doped BST ceramics near room temperature // *Materials Letters*. 2017. Т. 191. С. 57-60.
- [8] Liu X.Q. et al. Electrocaloric effects in spark plasma sintered Ba<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>TiO<sub>3</sub>-based ceramics: effects of domain sizes and phase constitution // *Ceramics International*. 2014. Т. 40. № 7. С. 11269-11276.
- [9] Miot C., Proust C., Husson E. Dense ceramics of BaTiO<sub>3</sub> produced from powders prepared by a chemical process // *Journal of the European Ceramic Society*. 1995. Т. 15. № 12. С. 1163-1170.
- [10] Малышкина О.В. и др. Зависимость диэлектрических свойств керамики титаната бария и композита на его основе от температуры спекания // *Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники*. 2021. Т. 24. № 1. С. 40-47.