

# Исследование электрофизических свойств и электрокалорического эффекта в керамике на основе твердых растворов титаната бария-кальция

А.В. Еськов<sup>1</sup>, А.С. Анохин<sup>1</sup>, О.В. Пахомов<sup>1</sup>, А.А. Семенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**Аннотация:** в работе исследованы электрофизические свойства и электрокалорический эффект в керамике на основе твердых растворов титаната бария-кальция. Показано влияние доли титаната кальция на диэлектрическую проницаемость, потери и величину электрокалорического эффекта

**Ключевые слова:** керамика, теплоёмкость, поляризация, титанат бария, энтропия

## 1. Введение

Сегнетоэлектрические материалы находят широкое применение в современной электронике, особенно в микроэлектронике СВЧ. Одним из наиболее перспективных направлений использования сегнетоэлектрических материалов является их применение в твердотельных охлаждающих устройствах, основанных на электрокалорическом эффекте. Такие устройства обладают высоким КПД, высокой надежностью и являются экологически безопасными [1]. Хотя за последнее десятилетие проведено множество исследований электрокалорического эффекта в различных материалах, подробно изученные на данный момент материалы обладают различными недостатками (малый по величине электрокалорический эффект, узкие диапазоны рабочих температур, токсичность материалов, высокие токи утечки), в связи с чем поиск новых и исследование новых электрокалорических материалов является актуальной задачей.

## 2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

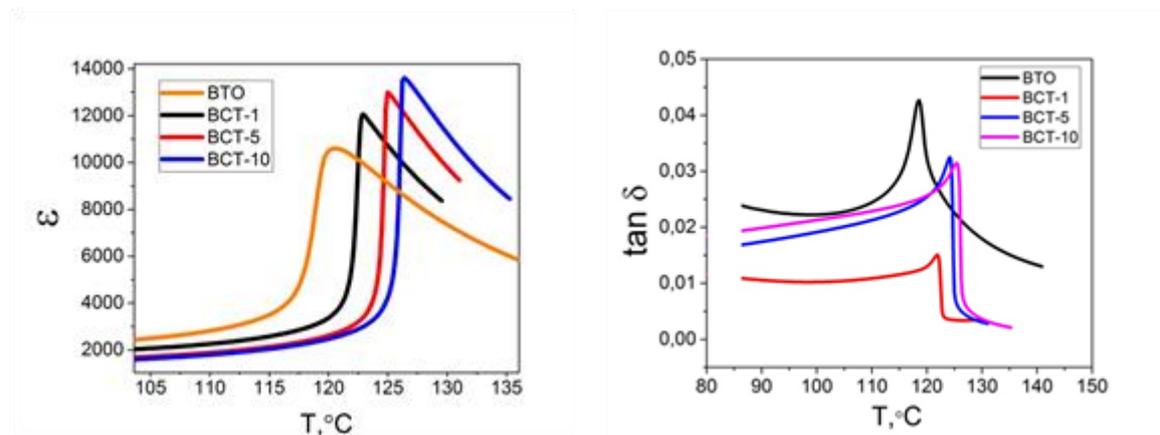
Образцы исследованных керамических материалов были изготовлены по стандартной технологии высокотемпературного реактивного синтеза. Смешивание исходных сырых компонентов осуществлялось с помощью планетарной шаровой мельницы. Сырые заготовки, смешанные с пластификатором, прессовались при давлении 6 МПа и обжигались при температуре 1350 °С в течение 2-х часов. Полученные керамические образцы утонялись до толщины 500 мкм и полировались, после чего на их поверхность методом вжигания были нанесены электроды на основе серебра. Обозначения изготовленных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Состав и обозначение синтезированных материалов

Название	Стехиометрия
ВТО	BaTiO <sub>3</sub>
ВСТ-1	Ba <sub>0,99</sub> Ca <sub>0,01</sub> TiO <sub>3</sub>
ВСТ-5	Ba <sub>0,95</sub> Ca <sub>0,05</sub> TiO <sub>3</sub>
ВСТ-10	Ba <sub>0,9</sub> Ca <sub>0,1</sub> TiO <sub>3</sub>

В полученных образцах были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Измерения

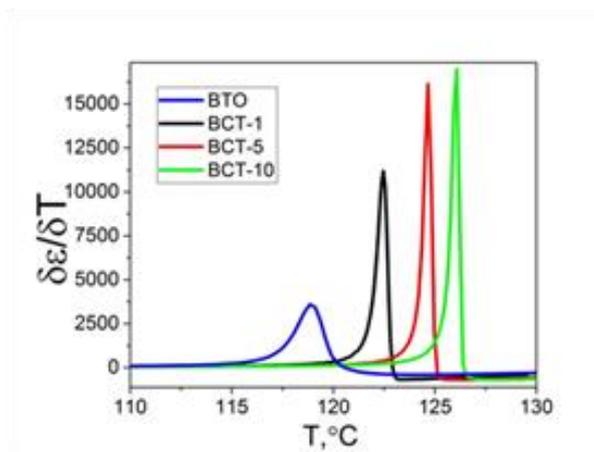
производились четырехзондовым методом с помощью прецизионного измерителя иммитанса Agilent E4980A на частоте, равной 1 кГц. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов ВТО, ВСТ-1, ВСТ-5 и ВСТ-10 показаны на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) для исследованных сегнетоэлектрических образцов.

Из приведенных зависимостей следует, что повышение содержания титаната кальция в твердом растворе приводит к повышению диэлектрической проницаемости и температуры, соответствующей максимуму диэлектрической проницаемости, а также к снижению диэлектрических потерь. Сравнение образцов ВТО и ВСТ-10 показывает, что при добавлении 10% титаната кальция диэлектрическая проницаемость увеличивается с 10500 до 13500, температура максимума диэлектрической проницаемости увеличивается со 120 °С до 127°С. Данная тенденция отмечена в ряде других работ [2,3], и она косвенно указывает на образование фаз титаната кальция. Дело в том, что свойства твердого раствора ВСТ существенно зависят от условий синтеза образцов, так легирование кальцием может приводить как к повышению, так и к понижению диэлектрической проницаемости в зависимости от того, какие фазы образует кальций. Так в работе [4] показано, что при избытке ионов бария и кальция ионы кальция способны замещать ионы титана (b-site substitution), в результате чего диэлектрическая проницаемость материала уменьшается.

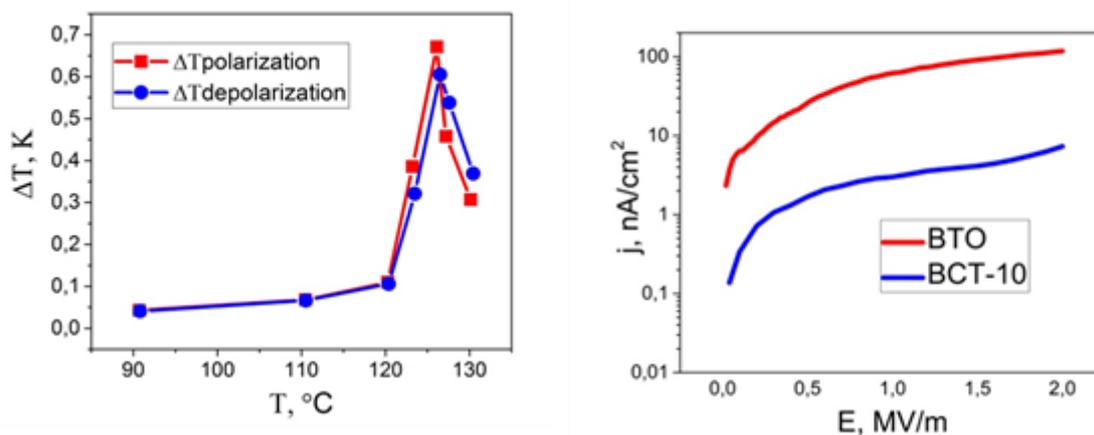
С точки зрения применения твердых растворов ВСТ в твердотельных преобразователях энергии важным является влияние титаната кальция на температурную нелинейность свойств материала. Производная диэлектрической проницаемости по температуре для исследованных образцов приведена на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Производные диэлектрической проницаемости по температуре для исследованных сегнетоэлектрических образцов

Из приведенных зависимостей следует, что добавление всего лишь 1% титаната кальция приводит к повышению  $d\varepsilon/dT$  с  $3600\text{ K}^{-1}$  до  $11200\text{ K}^{-1}$ . Так же стоит отметить, что наиболее сильно влияние легирования сказывается при малых дозах.

На рисунке 3 (а) показаны температурные зависимости адиабатического изменения температуры вследствие электрокалорического эффекта (ЭКЭ) при поляризации и деполяризации образца ВСТ-10. Электрокалорический отклик измерялся в квазиадиабатических условиях с помощью платиновых терморезистивных датчиков и прецизионного нановольтметра (точность измерения температуры составила  $\pm 2\text{ мК}$ ). При измерении использовалось ЭК отклика на образец подавались прямоугольные импульсы частотой 25 мГц, обеспечивающие изменение напряженности, равное 1.35 В/мкм. На рисунке 3(б) показаны полевые зависимости плотности токов утечки для образцов ВТО и ВСТ-10 (образцы обладали одинаковыми геометрическими размерами), измерение токов производилось при комнатной температуре.



**Рисунок 3.** Температурные зависимости электрокалорического эффекта при поляризации образца ВСТ-10, величина изменения напряженности составляла 15 кВ/см. Полевые зависимости токов утечки в образцах ВТО ВСТ-10 при комнатной температуре (б).

Из температурных зависимостей теплового отклика следует, что ВСТ проявляет значительный по величине электрокалорический эффект, наблюдаемый в достаточно узком температурном диапазоне. При этом существует область температур, в которой

тепловой отклик при деполяризации заметно превышает отклик при деполяризации (до 8%). Полученные зависимости плотностей токов утечки показывают, что легирование ВТО титанатом кальция существенно снижает активные потери (величины проводимости между образцами ВТО и ВСТ-10 отличаются приблизительно на порядок).

### 3. Заключение

Исследование электрофизических свойств сегнетоэлектрических материалов на основе твердых растворов титаната бария-кальция показало, что увеличение доли титаната кальция в твердом растворе приводит к заметному увеличению диэлектрической проницаемости, температуры фазового перехода и к существенному повышению температурной нелинейности материала. Образцы ВСТ демонстрируют существенный электрокалорический эффект и обладает малыми по величине токами утечки.

Работа выполнена при финансовой поддержке **РФФИ**, грант № **18-32-00823 мол\_а**.

#### Список литературы

1. Valant M 2012 *Progress in Materials Science* 57(6) 980-1009.
2. Panigrahi M R, Panigrahi S 2010 *Physica B: Condensed Matter* 405(11) 2556-2559.
3. Pandey D, Tiwari V S, Singh T B, Pandey L, Parkash O, Ramachandrarao P 1987 *Phase Transitions: A Multinational Journal* 9(1) 11-22.
4. Jayanthi S T R N, Kutty T R N 2004 *Materials Science and Engineering: B* 110(2) 202-212.