

УДК

Исследование диэлектрических свойств керамик титаната бария, изготовленных при разных температурах спекания

И.Л. Мыльников, А.И. Дедык, Ю.В. Павлова, В.Ю. Нурмухаметов

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

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

Введение

Сегнетоэлектрики широко используются в различных областях техники благодаря своим пьезо-, пиро- и диэлектрическим свойствам. Они находят применение в таких устройствах как: варакторы [1], оперативная память [2], ИК детекторы [3], СВЧ фильтры [4], пьезоэлектрические датчики [5, 6], нелинейные оптические устройства [7], конденсаторы [8], а также в устройствах energy harvesting [9]. 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 может быть основан на электрокалорическом эффекте (ЭКЭ) [10]. Электрокалорический эффект заключается в адиабатическом изменении температуры при приложении переменного электрического поля. Больших значений (2-3 К) ЭКЭ достигает в свинец содержащих соединениях [11-13]. 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. Величина ΔT_{ECE} в керамиках BST также достигает нескольких градусов [14, 15].

Однако, практическому применению ЭКЭ элементов с такими значениями ΔT_{ECE} препятствует явление температурного гистерезиса. Температурный гистерезис ΔT_{Hyst} заключается в различном положении точки фазового перехода при нагреве и охлаждении и является одной из отличительных особенностей сегнетоэлектриков [16, 17]. Величина ΔT_{Hyst} может достигать нескольких градусов, в зависимости от материала и характера фазового перехода. 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.

Подготовка образцов

Керамические образцы BT изготавливались по стандартной технологии твердофазного синтеза. 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 K/s.

Фазовый состав керамики контролировался при помощи рентгеновского дифракционного анализа. Для всех температур спекания спектры соответствуют спектру титаната бария в 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 μm – 500 μm в зависимости от температуры спекания.

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.

Эксперимент

Для исследования влияния температуры спекания на диэлектрические свойства сегнетокерамик были изготовлен ряд образцов ВТ. Перечень образцов и их обозначений представлен в таблице 1.

Таблица 1. Исследованные керамики ВТ

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

На рисунке 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.

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 ΔT_{Hyst} . Аналогичные зависимости были измерены для всех остальных керамик ВТ.

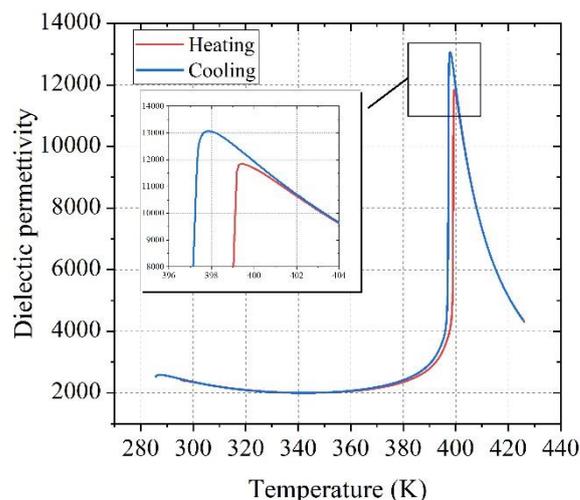


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца BT1325 в режиме «нагрев-охлаждение»

На основе измеренных зависимостей были рассчитаны величины температурного гистерезиса каждого образца, результат представлен на рисунке 2.

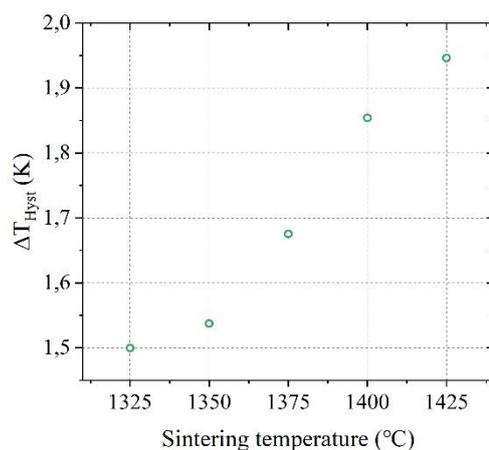


Рисунок 2. Зависимость величины температурного гистерезиса от температуры спекания

Видно, что по мере увеличения температуры спекания растет величина ΔT_{Hyst} , причем зависимость имеет линейный характер. Напротив, пиковое значение диэлектрической проницаемости с ростом температуры спекания уменьшается. С ростом температуры спекания также растет размер зерна [18], поэтому можно предположить, что данное поведение диэлектрических свойств напрямую связано с размером зерна.

В исследованных образцах BT температурный гистерезис в области сегнетофазы больше, чем в области парафазы (рисунок 2), что характерно для сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом [19]. Более детальное исследование температурных зависимостей диэлектрической проницаемости структур BT в режиме «нагрев-охлаждение» выявило наличие частотной дисперсии температуры фазового перехода, что проиллюстрировано на рисунке 3.

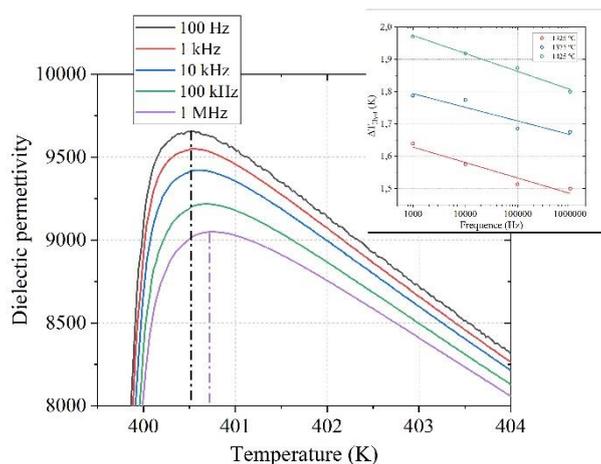


Рисунок 3. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости образца ВТ1325 на разных частотах

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

Измерение температурных зависимостей ЭКЭ проводилось вблизи фазового перехода между тетрагональной и кубической фазой, то есть при температурах ~ 400 К. Зависимость изменения температуры ΔT_{ECE} от температуры спекания представлена на рисунке 4.

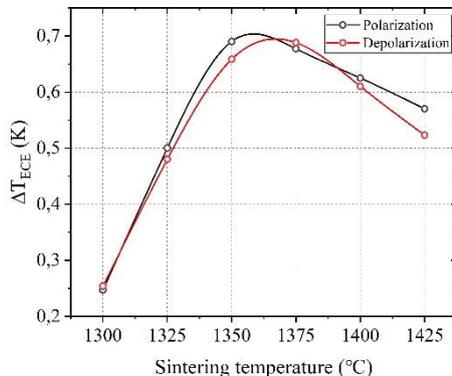


Рисунок 4. Зависимость величины электрокалорического изменения температуры от температуры спекания

В исследованных образцах величина ΔT_{ECE} не превышает 0.7 К при напряженности поля 15 kV/cm.

Заключение

Были изготовлены керамические образцы титаната бария по стандартной технологии высокотемпературного синтеза. Исследовалось влияние температуры спекания на диэлектрические свойства образцов. Установлено, что:

- при увеличении температуры спекания величина ΔT_{Hyst} увеличивается. В тоже время максимальное значение диэлектрической проницаемости линейно уменьшается;
- в керамике ВТ обнаружена частотная дисперсия температуры фазового перехода. Величина ΔT_{Hyst} уменьшается с увеличением частоты, данное поведение

- справедливо для всех температур спекания;
- максимальное значение $\Delta T_{\text{ЕСЕ}}$ наблюдается в керамиках, синтезированных при температурах 1350 °С-1375 °С и составляет ~ 0.7 К.
- Результаты данного исследования планируется использовать при изучении температурного гистерезиса в керамике BST.

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

Список литературы

1. 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.
2. Garcia V., Bibes M. Ferroelectric tunnel junctions for information storage and processing //Nature communications. – 2014. – Т. 5. – №. 1. – С. 4289.
3. Murali P. Micromachined infrared detectors based on pyroelectric thin films //Reports on progress in physics. – 2001. – Т. 64. – №. 10. – С. 1339.
4. De Flaviis F., Alexopoulos N. G., Stafsudd O. M. Planar microwave integrated phase-shifter design with high purity ferroelectric material //IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques. – 1997. – Т. 45. – №. 6. – С. 963-969.
5. Nuffer J., Bein T. Application of piezoelectric materials in transportation industry //Global symposium on innovative solutions for the advancement of the transport industry. – 2006. – Т. 4. – №. 6.
6. Ledermann N. et al. Piezoelectric cantilever microphone for photoacoustic gas detector //Integrated ferroelectrics. – 2001. – Т. 35. – №. 1-4. – С. 177-184.
7. Wemple S. H., DiDomenico Jr M. Oxygen-octahedra ferroelectrics. II. Electro-optical and nonlinear-optical device applications //Journal of Applied Physics. – 1969. – Т. 40. – №. 2. – С. 735-752.
8. Zhang H. et al. A review on the development of lead-free ferroelectric energy-storage ceramics and multilayer capacitors //Journal of Materials Chemistry C. – 2020. – Т. 8. – №. 47. – С. 16648-16667.
9. 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.
10. Karmanenko S. et al. New approaches to electrocaloric-based multilayer cooling //Electrocaloric Materials: New Generation of Coolers. – 2014. – С. 183-223.
11. Ge P. Z. et al. Composition dependence of giant electrocaloric effect in $\text{Pb}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ ceramics for energy-related applications //Journal of Materiomics. – 2019. – Т. 5. – №. 1. – С. 118-126.
12. Rožič B. et al. Direct measurements of the electrocaloric effect in bulk $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) ceramics //Ferroelectrics. – 2011. – Т. 421. – №. 1. – С. 103-107.
13. Peng Q. et al. Electric field induced phase transitions and electrocaloric effect of La^{3+} doped Pb (Zr, Sn, Ti) O_3 ceramics //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 10. – С. 13939-13947.
14. Xu Z., Qiang H. Enhanced electrocaloric effect in Mn^{2+} Y co-doped BST ceramics near room temperature //Materials Letters. – 2017. – Т. 191. – С. 57-60.
15. Liu X. Q. et al. Electrocaloric effects in spark plasma sintered $\text{Ba}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ -based ceramics: effects of domain sizes and phase constitution //Ceramics International. – 2014. – Т. 40. – №. 7. – С. 11269-11276.
16. Yan F. et al. Cooling-rate-dependent dielectric properties of $(\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3)_{0.67}(\text{PbTiO}_3)_{0.33}$ single crystals in ferroelectric phase //Applied physics letters. – 2002. – Т. 81. – №. 24. – С. 4580-4582.
17. Ricinchi D. et al. Landau theory-based analysis of grain-size dependence of ferroelectric-to-paraelectric phase transition and its thermal hysteresis in barium titanate ceramics //Journal of Physics: Condensed Matter. – 1999. – Т. 11. – №. 6. – С. 1601.
18. Miot C., Proust C., Husson E. Dense ceramics of BaTiO_3 produced from powders prepared by a chemical process //Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – Т. 15. – №. 12. – С. 1163-1170.
19. Smolenskiy G. A., Bokov V. A., Isupov V. A., Krainik N. N., Pasinkov R. E., Shur N. S. Ferroelectrics and antiferroelectrics (Nauka, L., 1971).