

Температурный гистерезис в керамике титаната бария с различным размером зерен

И.Л. Мыльников, А.И. Дедык, А.С. Антонова, Ю.В. Павлова, А.А. Иванов, И.Г. Мироненко, М.А. Мишнёв

Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

Аннотация: одним из факторов, влияющих на диэлектрические свойства керамического титаната бария, является размер зерен. В свою очередь, размер зерен определяется технологическим процессом изготовления керамики и, в большой степени, зависит от температуры спекания. Измерены зависимости температурного гистерезиса, диэлектрической проницаемости и температуры фазового перехода от размеров зерен керамики титаната бария, изготовленной при различных температурах спекания. Выявлены два температурных диапазона спекания керамики, в которых размер зёрен практически не изменяется, однако характеристики образцов остаются неудовлетворительными для применения в качестве твердотельных охладителей. Синтез керамики следует проводить в довольно узком диапазоне температур 1325 °С – 1350 °С, когда размер зёрен составляет $\sim n \cdot 10$ мкм.

Ключевые слова: сегнетоэлектрики; титанат бария; температурный гистерезис; керамика.

Введение

Электрокалорический эффект (ЭКЭ) – это обратимое изменение температуры диэлектрика в адиабатических условиях при циклическом приложении и снятии электрического поля. В сегнетоэлектрических материалах, где изменение поляризации под действием приложенного электрического поля велико, обычно наблюдаются большое электрокалорическое изменение температуры, особенно вблизи фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик [1]. Перспективным материалом для использования его в твердотельных охладителях на электрокалорическом эффекте является керамический титанат бария (BaTiO_3 – ВТ). Он отличается хорошей химической устойчивостью, большими механической и электрической прочностью, а также высокой диэлектрической проницаемостью [2]. Однако, как и у любого сегнетоэлектрика с фазовым переходом, близким к первому роду, температура Кюри титаната бария при нагреве будет отличаться на несколько градусов от температуры Кюри при охлаждении [3]. Разность температур фазового перехода при нагреве и охлаждении называется температурным гистерезисом ($\Delta T_{\text{гист}}$). Для электрокалорического применения материала данное явление носит крайне нежелательный характер, так как смещается рабочая температурная точка и уменьшается величина ЭКЭ.

Известно, что на диэлектрические свойства керамики ВТ, в том числе и на температурный гистерезис, ключевое влияние оказывают размеры зерен [4-6]. Поэтому в данной работе исследуется керамика с широким диапазоном размеров зерен $\sim 1 - 100$ мкм и проводится анализ влияния микроструктуры на диэлектрические свойства изготовленных образцов ВТ.

Подготовка образцов

Исследованная керамика ВТ была изготовлена по технологии высокотемпературного твердофазного синтеза. Исходные компоненты (карбонат бария и диоксид титана) измельчались и смешивались в шаровой планетарной мельнице. Измельченный порошок подвергался предварительному обжигу при температуре 1000 °С, затем снова измельчался. На финальном этапе осуществлялось

прессование образцов и окончательный синтез при температурах 1200 °С– 1450 °С. После механической обработки готовые образцы представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 0.5 мм. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости измерялись при помощи прецизионного измерителя LCR Agilent Technologies E4980A и охлаждающего термостата Julabo F32. Размеры зерен оценивались по фотографиям сколов образцов, выполненным на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200.

Заключение

При температурах спекания 1200 °С– 1325 °С керамика имеет мелкозернистую пористую структуру, размер зерен составляет ~ 1 мкм. Такой размер зерен характерен для не спечённого помола исходных компонентов. Очевидно, что такие температуры спекания не подходят для изготовления качественной керамики в данном технологическом процессе. Об этом свидетельствует и температурная зависимость диэлектрической проницаемости, из анализа которой видно, что образцы обладают размытым фазовым переходом и низким значением ϵ . Величина температурного гистерезиса в такой керамике составляет ~ 1 К.

Напротив, керамика, изготовленная при температурах 1350 °С– 1450 °С, имеет крупные зерна ~ 100 мкм, большую диэлектрическую проницаемость и резкий фазовый переход. Однако, величина температурного гистерезиса больше по сравнению с мелкозернистой керамикой и составляет ~ 1.7 К. Следовательно, для получения керамики с удовлетворительными диэлектрическими свойствами и низким значением температурного гистерезиса необходимо проводить синтез при температуре, лежащей в диапазоне от 1325 °С до 1350 °С. Изучение процесса спекания и свойств керамики в этом температурном диапазоне является целью дальнейших исследований.

Исследование выполнено при **финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (грант № ФСЭЕ-2022-0017).**

Список литературы

1. Bai Y. et al. Entropy-change measurement of electrocaloric effect of BaTiO₃ single crystal // *physica status solidi (a)*. – 2012. – Т. 209. – №. 5. – С. 941-944.
2. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы: Пер. с англ. – Мир, 1965.
3. Liu Y. et al. Observation of a negative thermal hysteresis in relaxor ferroelectric polymers // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – Т. 30. – №. 25. – С. 2000648.
4. Ghayour H., Abdellahi M. A brief review of the effect of grain size variation on the electrical properties of BaTiO₃-based ceramics // *Powder technology*. – 2016. – Т. 292. – С. 84-93.
5. Patru R. E. et al. (Ba, Sr) TiO₃ solid solutions sintered from sol-gel derived powders: An insight into the composition and temperature dependent dielectric behavior // *Ceramics International*. – 2020. – Т. 46. – №. 4. – С. 4180-4190.
6. Ricinschi 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.