

06,07,13

Влияние гетеровалентного катионного замещения $\text{V}^{3+} \rightarrow \text{V}^{2+}$ в BaTiO_3 на фазовый переход $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$ и эффективность сбора энергии

© В.Д. Фокина¹, М.В. Горев^{1,2}, В.С. Бондарев^{1,2}, М.С. Молокеев^{1,2}, И.Н. Флёров¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: fokina@iph.krasn.ru

Поступила в Редакцию 14 августа 2024 г.

В окончательной редакции 24 августа 2024 г.

Принята к публикации 25 августа 2024 г.

Проведены исследования теплоемкости, теплового расширения и его чувствительности к изменению электрического поля керамических образцов BaTiO_3 и $\text{Ba}_{0.97}\text{V}_{0.02}\text{TiO}_3$. Установлен характер влияния химического давления и электрического поля на основные параметры фазового перехода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$. Выполнен анализ термодинамического цикла Ольсена в диаграмме энтропия — температура и определены плотности преобразованной отработанной тепловой энергии в электрическую.

Ключевые слова: фазовые переходы, сегнетоэлектрик, теплоемкость, тепловое расширение, сбор энергии.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59085.214

1. Введение

Постоянно растущий спрос на электроэнергию удовлетворяется, главным образом (примерно на 76%), за счет использования невозобновляемых источников энергии, при этом основным источником остается тепло [1]. Несмотря на значительные успехи в оптимизации традиционных циклов с подводом тепла от сжигания топлива (нефти, газа, угля), тепловые потери остаются достаточно большими. Так как очень часто температурный уровень отработанной энергии достаточно высокий, то, в случае её успешного сбора, устройства, работающие на прямом термодинамическом цикле, могут рассматриваться в качестве возобновляемых или, как минимум, устойчивых источников энергии. В связи с вышеизложенными обстоятельствами, в настоящее время весьма актуальной является проблема сбора и хранения энергии.

Среди многочисленных методов утилизации отработанной („бросовой“) энергии, основанных на разнообразных физических эффектах, выделяется активно развиваемый подход с использованием пирозлектрического эффекта [2–6]. Пирозлектрические генераторы являются твердотельными тепловыми двигателями, преобразующими тепловую энергию непосредственно в электрическую, так как любое изменение температуры в пирозлектрических устройствах сбора энергии приводит к разности электрических потенциалов на клеммах генератора.

Сегнето- и антисегнетоэлектрики, а также релаксоры, рассматриваются в качестве материалов (объемные керамики, толстые/тонкие пленки), перспективных для использования в виде рабочих тел в термодина-

мических циклах преобразования энергии, основанных на пирозлектрическом эффекте. До недавнего времени большинство исследуемых сегнетоэлектрических керамик приготавливалось на основе $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ и $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ или их твердых растворах [7–12]. Основным недостатком таких материалов является большое содержание (около 60%) высокотоксичного свинца, что находится в противоречии с современными экологическими требованиями, предъявляемыми к функциональным элементам микро- и наноэлектроники [13–16]. Именно поэтому в последние годы предметом многочисленных активных исследований являются бессвинцовые сегнетоэлектрические материалы [13–16]. При этом наибольшее внимание уделяется твердым растворам на основе BaTiO_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ и $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$.

Было установлено, что частичное замещение катионов в разных кристаллографических позициях структуры BaTiO_3 может приводить не только к изменению температуры сегнетоэлектрического структурного превращения и выклиниванию промежуточных фаз, но и к появлению релаксорных свойств. Так, например, при внедрении в BaTiO_3 ионов Sn^{4+} и Zr^{4+} , изовалентных титану, происходит существенное (почти на 100 К) расширение области существования аномальной теплоемкости, связанной с фазовым переходом $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$, и отклонение поведения соответствующей диэлектрической проницаемости от классического закона Кюри–Вейса, что свидетельствует о размытии сегнетоэлектрического превращения и, таким образом, о приближении материалов к релаксорному состоянию [17–20].

Общепризнанным оптимальным термодинамическим циклом сбора отработанной тепловой энергии является

цикл, предложенный Р.Б. Ольсенем и состоящий из двух изотермических и двух изополевых процессов [21,22]. Как правило, цикл Ольсена анализируется в координатах P – E при реализации процессов в следующей последовательности: $T_{\text{cold}} = \text{const}$ ($E_{\text{low}} \rightarrow E_{\text{high}}$) $\rightarrow E_{\text{high}} = \text{const}$ ($T_{\text{cold}} \rightarrow T_{\text{hot}}$) $\rightarrow T_{\text{hot}} = \text{const}$ ($E_{\text{high}} \rightarrow E_{\text{low}}$) $\rightarrow E_{\text{low}} = \text{const}$ ($T_{\text{hot}} \rightarrow T_{\text{cold}}$). Для количественной оценки степени эффективности применения конкретного сегнетоэлектрика в качестве рабочего тела используется совершаемая за цикл удельная электрическая работа, известная также как плотность энергии (J/cm^3), определяемая путем интегрирования площади цикла: $N_D = \oint E dP$.

Недавно при исследовании твердого раствора $\text{BaTi}_{0.86}\text{Sn}_{0.14}\text{O}_3$ (BTSn), синтезированного путем гомовалентного замещения центрального атома, мы впервые опробовали возможность использования сравнительного анализа цикла Ольсена в рамках двух фазовых диаграмм: поляризация–электрическое поле и энтропия–температура [19]. Было обнаружено удовлетворительное согласие величин плотности энергии, определенных с помощью двух подходов, что подтвердило возможность использования данных о теплоемкости, измеренной в условиях $E = 0$ и $E \neq 0$, для оценки эффективности использования конкретного материала в качестве рабочего тела в цикле сбора энергии.

В настоящей работе исследовано влияние гетеровалентного замещения двухвалентного бария трехвалентным висмутом в межконтраэдрической полости структуры $Pm\text{-}3m$ на теплоемкость, тепловое расширение, его чувствительность к изменению электрического поля и характеристики эффективности сбора энергии соединений $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.03$). Ранее подобные твердые растворы были исследованы с целью выяснения степени чувствительности температур фазовых переходов и диэлектрических свойств к изменению химического давления [23].

2. Образцы и экспериментальные методы

Соединения BaTiO_3 (BT) и $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$ (BBT) были приготовлены в результате твердофазной реакции $(1-x)\text{BaCO}_3 + x/3\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3 + (1-x)\text{CO}_2$ по методике, описанной в [24]. Исходные материалы тщательно перемалывались в течение одного часа, а затем были спрессованы в форме дисков под давлением 100 МПа. Синтез проводился при 1100°C в течение 2 h. На последнем этапе образцы отжигались при 850°C в течение 15 h. В результате были получены керамические цилиндрические таблетки ($d = 7 \text{ mm}$, $h = 1.1 \text{ mm}$), плотность которых составляла $\sim 92\%$ от теоретической. Для исследования диэлектрической проницаемости и влияния электрического поля на параметры фазового перехода на керамические образцы наносились золотые электроды путем распыления в вакууме.

Структурная характеристика синтезированных образцов BT и BBT выполнена при 300 K с использованием порошкового рентгеновского дифрактометра Наоуан DX-2700BH с $\text{Cu-K}\alpha$ излучением и линейным детектором. Размер шага 2θ составлял 0.01° , экспозиция в каждой точке — 0.2 s на шаг. Все пики на экспериментальных дифрактограммах были проиндексированы в тетрагональной ячейке ($P4mm$) с параметрами, близкими к параметрам BaTiO_3 . Поэтому эта структура была принята в качестве стартовой модели для уточнения по методу Ритвельда, которое было выполнено с использованием программы TOPAS 4.2 [25]. Уточнения были стабильными и давали низкие R -факторы (рис. 1, табл. 1). Примесей и посторонних фаз в обоих образцах не обнаружено. Позиция иона Ba^{2+} в структуре BBT оказалась занятой ионами $\text{Ba}^{2+}/\text{Bi}^{3+}$ с фиксированным соотношением согласно предложенной химической формуле, $\text{Ba}_{0.97}\text{Bi}_{0.02}\text{TiO}_3$.

Детальные измерения изобарной теплоемкости $C_p(T)$ в температурном интервале 310–415 K выполнены на автоматизированном адиабатическом калориметре [26]. Образцы помещались в измерительную ячейку с нагревателем и фиксировались с помощью смазки Arjepzon, которая обеспечивала надежный тепловой контакт. Измерения теплоемкости образцов проводились в режимах непрерывных ($dT/dt = 0.2\text{--}0.4 \text{ K/min}$) и дискретных ($\Delta T = 1.5\text{--}3.0 \text{ K}$) нагревов с погрешностью, не превышающей 0.3–1.0%. Теплоемкость измерительной ячейки с нагревателем измерялась в отдельном эксперименте.

Исследования температурных зависимостей линейной деформации $\Delta L/L(T)$ и коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$ проводились на индукционном dilatометре DIL-402C фирмы Netzsch в потоке газообразного гелия с расходом 50 ml/min. Скорость нагрева образцов составляла 2 K/min. Эксперименты выполнялись в условиях отсутствия ($E_{\text{cp}} = 0$) и приложения ($E = 5.45 \text{ kV/cm}$) электрического поля. Для калибровки и учета расширения измерительной системы был использован эталон из плавленого кварца. Согласованность данных, полученных в нескольких сериях измерений, оказалась достаточно высокой $\sim 97\%$.

Измерения диэлектрической проницаемости керамик $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ были выполнены с использованием прибора E7-20 на частоте 1 kHz. Эксперименты проводились в dilatометре параллельно с измерениями теплового расширения на одних и тех же образцах.

3. Результаты и обсуждение

Результаты исследования температурного поведения теплоемкости керамик $\text{Ba}_{1-x}\text{Bi}_{2x/3}\text{TiO}_3$ представлены на рис. 2. Обнаружено аномальное поведение $C_p(T)$, связанное с переходом при нагревании из тетрагональной фазы $P4mm$ в исходную кубическую фазу $Pm\text{-}3m$.

Видно, что катионное замещение $\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ привело к размытию пика теплоемкости BBT и к существен-

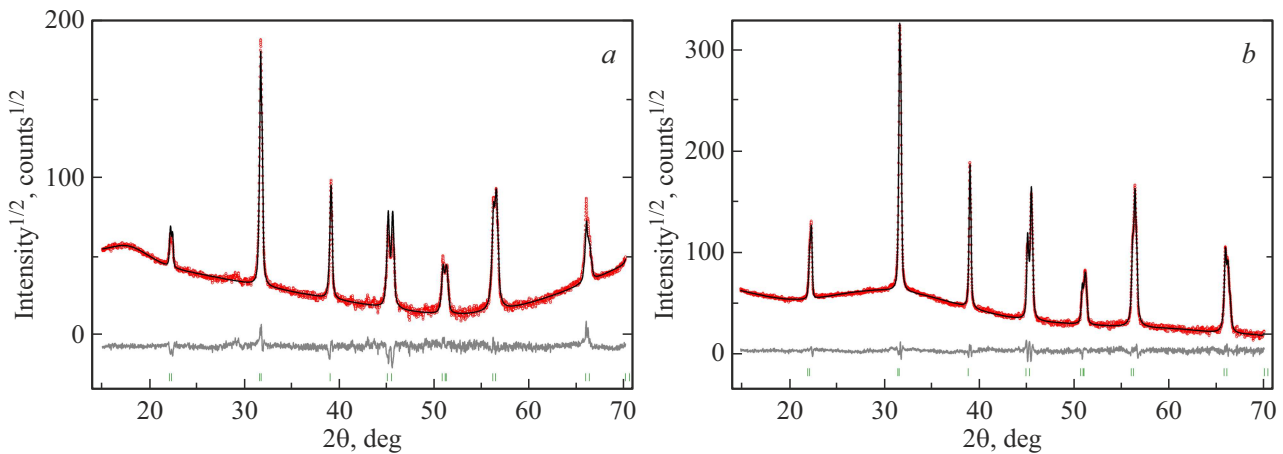


Рис. 1. Разностная рентгенограмма уточнения структуры в фазе $P4mm$ ВТ (а) и ВВТ (b) при 300 К.

Таблица 1. Основные параметры уточнения структуры керамических образцов $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3$ ($x = 0; 0.03$) при 300 К

Соединение	$BaTiO_3$	$Ba_{0.97}Bi_{0.02}TiO_3$
Пространственная группа	$P4mm$	$P4mm$
a (Å)	3.99117(40)	3.99612(17)
c (Å)	4.03015(49)	4.02771(17)
V (Å ³)	64.198(15)	64.318(6)
Z	1	1
2θ -interval, °	15–70	15–70
R_{wp} , %	11.015	6.45
R_p , %	7.694	4.53
χ^2	4.279	3.61
R_B , %	8.96	0.98

ному уменьшению его максимальной величины по сравнению с ВТ. В то же время температуры максимумов C_p , T_1 , интерпретируемые как температуры структурного превращения, оказались достаточно близки 397 К (ВТ) и 402 К (ВВТ).

Для определения интегральной термодинамической характеристики, а именно изменения энтропии за счет изменения симметрии кристаллической решетки, приводящего к появлению поляризации, необходимо было разделить полную молярную теплоемкость на составляющие, соответствующие решеточному $C_{Lat}(T)$ и аномальному, связанному с поляризацией $\Delta C_p(T) \sim \partial P^2/\partial T$, вкладам. Участки на кривой $C_p(T)$ вне области существования аномалии теплоемкости рассматривались как соответствующие $C_{Lat}(T)$ и аппроксимировались комбинацией функций Дебая и Эйнштейна

$C_{Lat}(T) = K_D C_D(T, \theta_D) + K_E C_E(T, \Theta_E)$, где K_D , K_E , Θ_D , Θ_E — подгоночные параметры.

Интегрирование температурных зависимостей $\Delta C_p/T$ позволило определить для обоих исследуемых керамических образцов изменения энтропии при фазовом переходе $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$: $\Delta S_1 = (1.3 \pm 0.1) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (ВТ) и $\Delta S_1 = (0.9 \pm 0.1) \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ (ВВТ). Из температурных зависимостей $\Delta S_1(T)$, представленных на рис. 2, следует, что изменение химического давления за счет частичного катионного замещения привело не только к уменьшению энтропии перехода в ВВТ, но и к изменению характера ее поведения: отсутствует значительный рост C_p в окрестностях T_1 , связанный со скрытой теплотой. Эти результаты позволяют считать, что незначительное изменение химического давления привело к изменению рода фазового перехода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$ с первого на второй.

На рис. 3, а представлены результаты измерений теплового расширения ВТ и ВВТ. В обоих соединениях

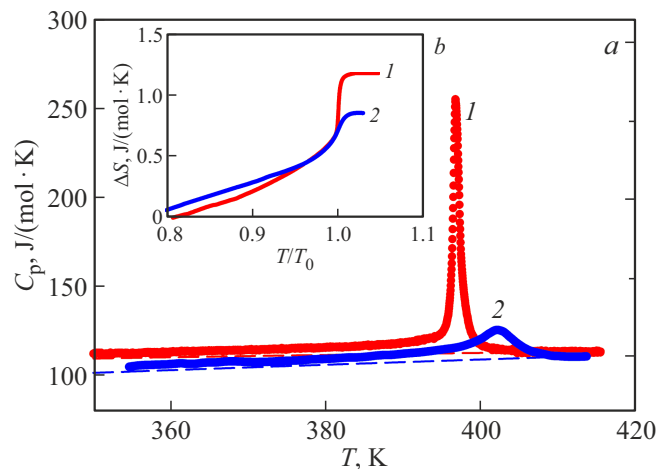


Рис. 2. Температурные зависимости изобарной молярной теплоемкости (а) и аномальной энтропии (b) керамик ВТ (1) и ВВТ (2). Штриховые линии — решеточные теплоемкости.

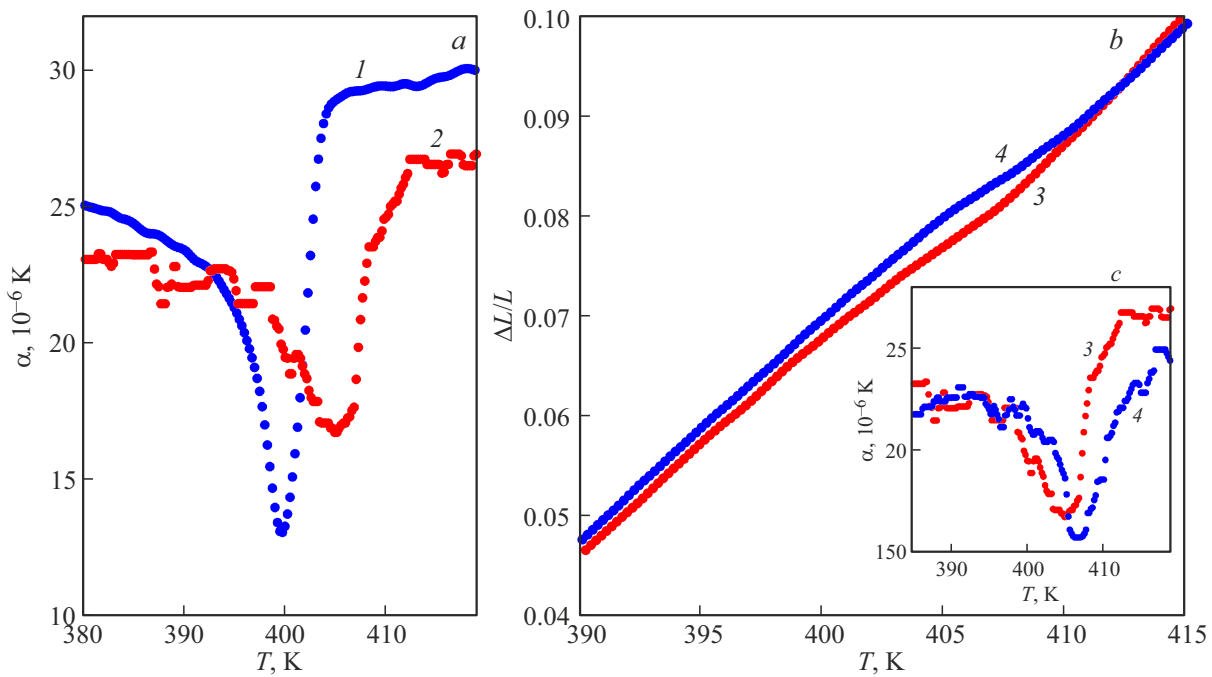


Рис. 3. Температурное поведение коэффициента линейного теплового расширения керамик ВТ (1) и ВВТ (2) в окрестностях фазового перехода $Pm\text{-}3m \leftrightarrow P4mm$ (a). Температурные зависимости деформации $\Delta L/L$ (b) и α (c) для керамики ВВТ при $E = 0$ (3) и $E = 5.45 \text{ kV/cm}$ (4).

переход в тетрагональную фазу сопровождается ярко выраженным аномальным поведением коэффициента линейного теплового расширения $\alpha(T)$. При этом величина пика $\alpha(T)$ в ВВТ оказалась меньше и более сглаженной. Температуры фазовых переходов: 400 К (ВТ) и 404 К (ВВТ), соответствующие минимумам $\alpha(T)$, хотя и незначительно, но все же выше аналогичных, определенных в калориметрических измерениях. Несовпадение величин T_1 , определенных двумя теплофизическими методами, объясняется различными экспериментальными условиями, а именно разными скоростями изменения температуры. По сравнению с процессом измерения теплового расширения, $dT/dt = 2 \text{ K/min}$, условия осуществления процесса измерений теплоемкости $dT/dt \leq 0.4 \text{ K/min}$ являются более близкими к равновесным термодинамическим условиям.

Характер влияния электрического поля на температуру сегнетоэлектрического превращения $Pm\text{-}3m \leftrightarrow P4mm$ и поведение ряда физических свойств ВТ был известен [27,28]. Поэтому нами экспериментально определялась устойчивость кубической фазы к изменению электрического поля, то есть зависимость $T_1(E)$, только для ВВТ. Эксперименты по исследованиям теплового расширения на одном образце были выполнены в условиях $E = 0$ и $E \neq 0$. Результаты исследования оказались воспроизводимыми в нескольких сериях повторных измерений и представлены на рисунках 3, b и 3, c. Наиболее наглядно смещение температуры фазового перехода при $E \neq 0$ проявляется на зависимости $\alpha(T, E)$ (рис. 3, c). Оказалось, что поле напряженно-

стью $E = 5.45 \text{ kV/cm}$ вызывает повышение температуры фазового перехода $Pm\text{-}3m \rightarrow P4mm$, соответствующей минимуму пика $\alpha(T)$, на $\sim 2 \text{ K}$. Конструкционные особенности измерительной камеры dilatометра не позволяли проведение измерений в полях большей напряженности. Получение надежных данных при меньших величинах E было затруднено в силу малой величины изменения T_1 . Поэтому коэффициент, характеризующий чувствительность твердого раствора ВВТ к электрическому полю, был определен по двум экспериментальным точкам и составил $dT_1/dE = 0.37 \text{ K/(kV/cm)}$. В связи с выше отмеченной высокой воспроизводимостью результатов измерений теплового расширения при термоциклировании нет оснований сомневаться в достоверности величины коэффициента. Более того, значение dT_1/dE оказалось несколько меньше, но все же близким к величинам, установленным ранее для монокристаллического BaTiO_3 в экспериментах по исследованию влияния электрического поля на двулучепреломление, $dT_1/dE = 0.75 \text{ K/(kV/cm)}$ [28], и теплоемкость, $dT_1/dE = 0.55 \text{ K/(kV/cm)}$ [27]. Отличие величин, полученных разными методами, вполне вероятно, обусловлено, во-первых, разными интервалами электрического поля: $\Delta n_{[100]}(T, -E) - (0-1.5-3.2) \text{ kV/cm}$ и $C_p(T, E) - (0-3.5-5.9) \text{ kV/cm}$, а во-вторых, разными граничными условиями экспериментов: $(\Delta n_{[100]})_{T=\text{const}}(E)$ и $(C_p)_{E=\text{const}}(T)$.

Величина скорости изменения температуры перехода под действием электрического поля для ВТ была также определена нами из уравнения Клапейрона–Клаузиуса:

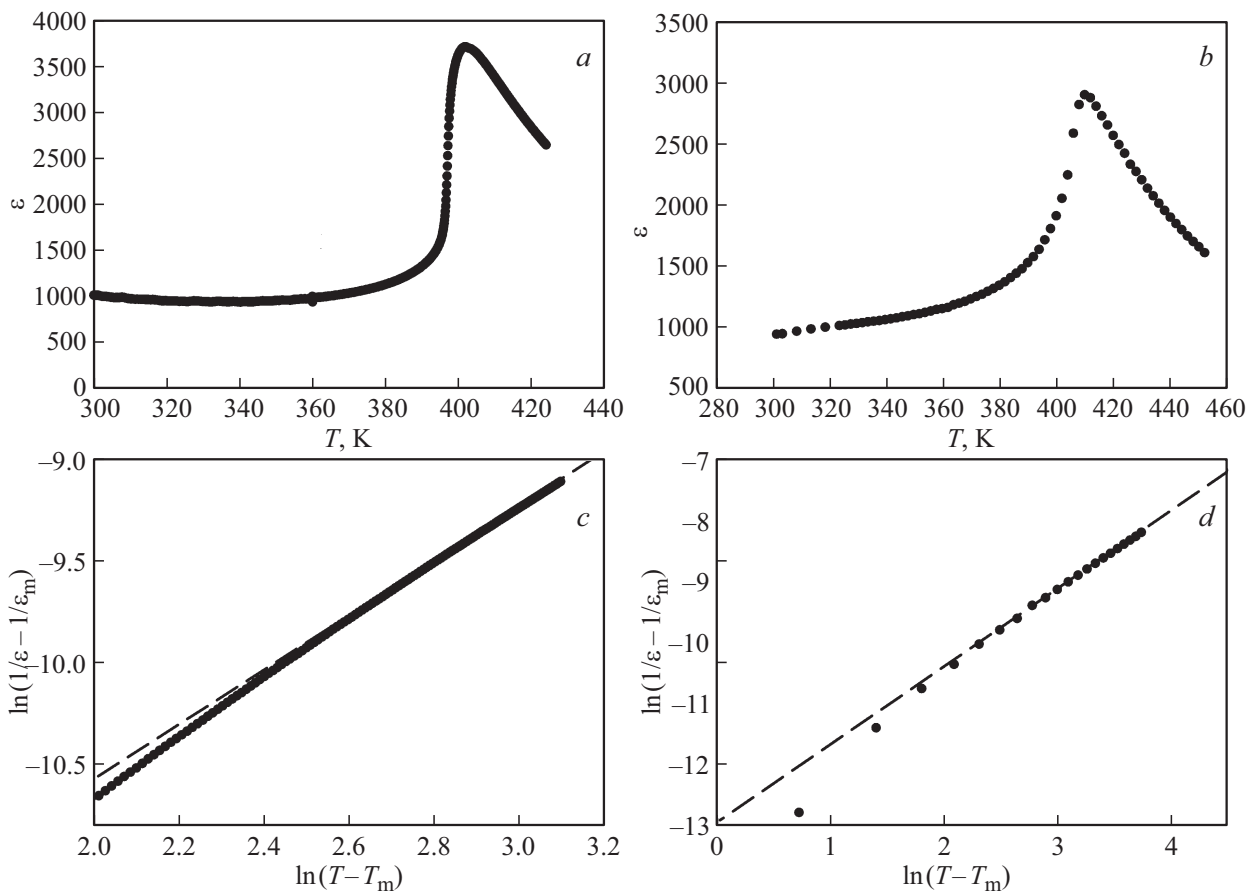


Рис. 4. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ВТ (а) и ВВТ (b) при $f = 1$ kHz. Поведение величины $\ln(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m)$ как функции $\ln(T - T_m)$ для ВТ (c) и ВВТ (d).

$dT_1/dE = \delta P/\delta S$. Однако, так как для этого сегнетоэлектрика скачки поляризации δP и энтропии δS при T_1 близки к полным их изменениям, вычисления были выполнены с использованием более точно определяемых величин ΔP [29] и ΔS [26]. Рассчитанный коэффициент, $dT_1/dE = 0.77$ K/(kV/cm), хорошо согласуется с величинами, определенными экспериментально.

Таким образом, характер влияния изменения химического давления и напряженности электрического поля на фазовый переход $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$ в ВТ идентичен по ряду позиций. Во-первых, в обоих случаях растет температура T_1 . Нельзя исключить, что это может быть связано с увеличением объема элементарной ячейки, так как гидростатическое давление, вызывающее уменьшение объема элементарной ячейки ВТ, приводит к снижению температуры T_1 [30].

Во-вторых, ранее обнаружено [27], что с ростом напряженности электрического поля переход первого рода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$ в ВТ приближается к трикритической точке, а о подобном явлении в твердом растворе ВВТ свидетельствует сглаживание аномалии теплоемкости по сравнению с ВТ.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости ВТ и ВВТ представлены на рис. 4, а и 4, b.

В окрестностях комнатной температуры значения диэлектрической проницаемости обоих соединений близки, порядка $\sim 10^3$. Однако присутствие в структуре перовскита трехвалентного Vi привело к расширению пика $\varepsilon(T)$ при фазовом переходе $Pm-3m \rightarrow P4mm$ и уменьшению его максимальной величины с 3700 для титаната бария до 2900 в твердом растворе.

Для описания зависимостей $\varepsilon(T)$ было использовано универсальное уравнение, известное как модифицированный закон Кюри–Вейсса и полученное на основе анализа как микроскопической модели флуктуации состава [31,32], так и эмпирических данных для размытых фазовых переходов [33], $(1/\varepsilon - 1/\varepsilon_m) = (T - T_m)^\gamma/C''$, где ε_m — максимальная величина диэлектрической проницаемости при соответствующей температуре T_m , C'' — модифицированная константа Кюри–Вейсса, а показатель γ равен 1 для классических сегнетоэлектриков и 2 для релаксоров. Промежуточные значения γ характеризуют степень диффузности (размытости) фазового перехода.

На рис. 4, c и d можно видеть зависимость логарифма обратной диэлектрической проницаемости. Величины γ для „чистого“ титаната бария и твердого раствора составили соответственно 1.34 и 1.27, что свидетельствует

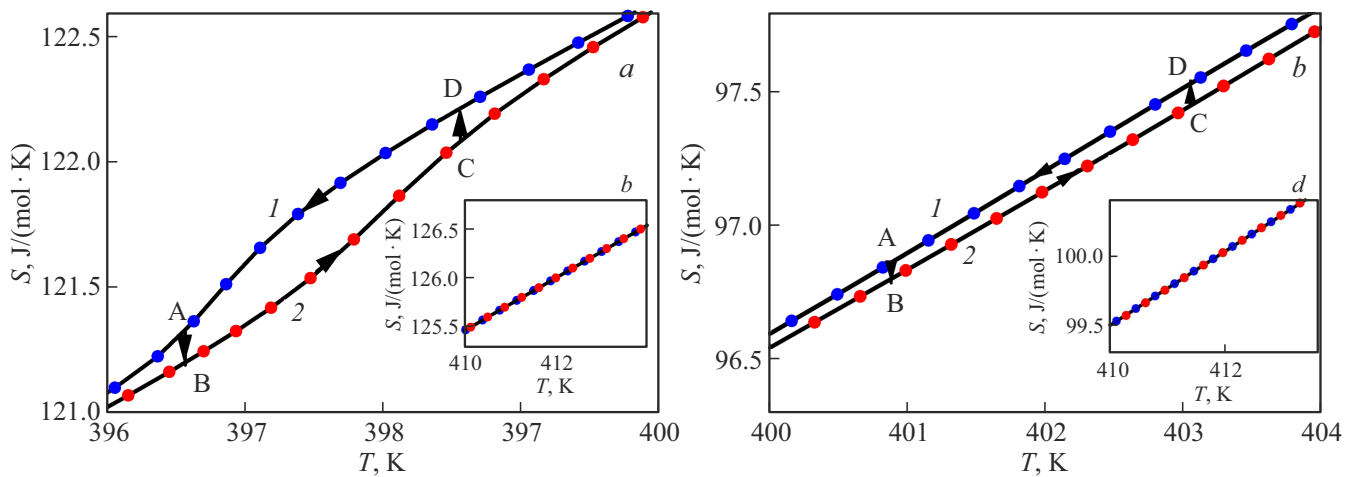


Рис. 5. Температурные зависимости молярной энтропии керамик ВТ (a, b) и ВВТ (c, d) при $E_{\text{low}} = 0$ (1) и $E_{\text{high}} = 5.45 \text{ kV/cm}$ (2) в окрестностях фазового перехода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$ (a, c) и в параэлектрической фазе (b, d).

о достаточно небольшой степени размытия сегнетоэлектрического перехода. Величина показателя $\gamma > 1$ связана с керамической природой исследованного образца. Вследствие размерной неоднородности и случайной ориентированности кристаллических зерен в керамике неизбежно появление внутренних механических напряжений, приводящих к некоторому размытию аномалий физических свойств. Полученные результаты согласуются с данными о том, что твердые растворы ВВТ в интервале концентраций висмута $0 < x < 0.09$ претерпевают сегнетоэлектрические переходы $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$, а при $0.09 < x < 0.15$ переходы носят релаксорный характер [34].

Вследствие достаточно высокой электрической проводимости керамических образцов ВТ и ВВТ невозможно было получить надежную информацию о петлях диэлектрического гистерезиса. Однако, как нами недавно было показано, для определения параметров сбора энергии наряду с изотермами в диаграмме $P-E$ могут быть использованы изополевые зависимости энтропии в диаграмме $S-T$: величины плотности энергии N_D , рассчитанные двумя способами, удовлетворительно, согласовывались между собой [19].

Так как прямые измерения теплоемкости в условиях $E \neq 0$ были невозможны из-за выделения Джоулева тепла вследствие высокой проводимости керамик, выполнена следующая процедура для восстановления функции $S(T, E \neq 0)$. Во-первых, предполагалось, что энтропия фазового перехода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$, ΔS_1 , не зависит от электрического поля, по крайней мере, при использованной в работе невысокой его напряженности $E_{\text{high}} = 5.45 \text{ kV/cm}$. Во-вторых, положение аномальной энтропии на решеточной составляющей при $E_{\text{high}} \neq 0$, $\Delta S_1(T, E)$, определялось сдвигом функции $\Delta S_1(T, E = 0)$ вдоль температурной шкалы в соответствии с коэффициентом dT_1/dE : $\Delta S_1(T, E_{\text{high}}) = \Delta S_1(T + E_{\text{high}} \cdot dT_1/dE, 0)$.

На рис. 5 представлены температурные зависимости полной энтропии $S(T) = \int (CP/T)_E dT$ обеих исследованных керамик в области фазового перехода при T_1 , соответствующие условиям $E_{\text{low}} = 0$ и $E_{\text{high}} = 5.45 \text{ kV/cm}$. В соответствии с данными, приведенными на рис. 2, b, и c отличающимися в полтора раза коэффициентами dT_1/dE , более наглядно влияние электрического поля проявляется для ВТ. В то же время, в параэлектрической фазе, то есть там, где отсутствует поляризация и связанная с ней аномальная энтропия, кривые $S(T, E_{\text{low}} = 0)$ и $S(T, E_{\text{high}} \neq 0)$ совпадают (рис. 5, b и d).

Циклы сбора энергии А-В-С-D-А в координатах $S-T$ показаны на рис. 5, a и c. Процесс А-В является изотермическим, связанным с увеличением напряженности внешнего поля от $E_{\text{low}} = 0$ до $E_{\text{high}} = 5.45 \text{ kV/cm}$. Далее в процессе В-С осуществляется нагрев рабочего тела от T_{cold} до T_{hot} при $E_{\text{high}} = \text{const}$ за счет подвода „бросового“ тепла от внешнего источника. В изотермическом процессе С-D электрическое поле уменьшается до нуля. И наконец, в процессе D-A керамическое рабочее тело возвращается в условиях $E_{\text{low}} = 0$ к первоначальной температуре T_{cold} . Площадь построенного таким образом цикла будет равна плотности энергии, собранной за один цикл.

На рис. 5, a и c циклы А-В-С-D-А представлены в узком интервале температур. Практический интерес с точки зрения утилизации „бросового“ низкопотенциального тепла представляет интервал температур, как минимум, 70–100 К. Поэтому оценки плотности собираемой энергии, $N_D = \oint T dS$ выполнены нами для обоих образцов при осуществлении цикла в интервале температур от $T_{\text{cold}} = 310 \text{ K}$ до $T_{\text{hot}} = 410 \text{ K}$ и представлены в табл. 2, где для сравнения приведены также сведения о параметрах сбора энергии родственных сегнетоэлектрических материалов на основе PbTiO_3 и BaTiO_3 . Видно, что исследованные нами сегнетоэлектрики ВТ и ВВТ

Таблица 2. Сравнение абсолютной N_D и относительной N_D^* плотностей энергии для различных объемных и толстопленочных (BTSn) сегнетоэлектрических материалов. (& — данные настоящих исследований)

Материал	N_D , J/cm ³	T_{cold} , К	T_{hot} , К	E_{low} , kV/cm	E_{high} , kV/cm	$N_D^* \cdot 10^5$, J/(cm ² ·kV·К)	Лит-ра
PMN-10PT	0.19	303	353	0	35	10.9	[35]
8/65/35PLZT	0.89	298	433	2	75	9.0	[36]
BCT-BZT-Fe	0.30	303	483	0	30	5.5	[37]
BTSn (P-E)	0.127	220	320	0	18.5	6.8	[19]
BTSn (S-T)	0.168	220	320	0	15.4	10.9	[19]
BT (S-T)	0.032	310	410	0	5.5	5.9	&
BBT (S-T)	0.043	310	410	0	5.5	7.8	&

значительно уступают в величине плотности энергии N_D всем приведенным в табл. 2 материалам.

С другой стороны, табл. 2 показывает, что очень сложно сравнивать результаты различных исследований, проведенных на родственных соединениях из-за очень разных диапазонов как температур $T_{hot} - T_{cold}$, так и электрических полей $E_{high} - E_{low}$, используемых для определения параметров сбора энергии. Можно считать, что существует, по крайней мере, две основные причины такой ситуации. Во-первых, температурный диапазон сильно связан с температурой „нормального“, T_1 , или диффузного, T_m , фазового перехода. Во-вторых, максимальное значение используемого поля E_{high} , безусловно, ограничено напряжением пробоя, которое индивидуально для каждого из образцов и редко приводится в статьях.

Поэтому, основываясь на результатах [19], сравнение относительных величин следующего вида, $N_D^* = N_D / (\Delta T \cdot \Delta E)$, на наш взгляд, является более корректным и информативным. Конечно, в этом случае зависимости $N_D(T)$ и $N_D(E)$ для фиксированных интервалов $E_{high} - E_{low}$ и $T_{hot} - T_{cold}$ должны быть близки к линейным. Однако эти условия не являются экзотическими, так как подобные зависимости наблюдались в широких диапазонах внешних параметров как для твердого раствора BTSn [19], так и для керамик BCT-BZT-Fe [37].

Из табл. 2 видно, что по относительному параметру эффективности N_D^* оба исследованных образца, BT и BBT, как и другие бессвинцовые перовскиты, практически не уступают свинецсодержащим соединениям. Можно с уверенностью предполагать, что соответствие плотностей энергии, полученных для разных материалов при одинаково высоких значениях E_{high} , E_{low} и T_{hot} , T_{cold} , окажется еще более удовлетворительным. Что касается исследованных керамик BT и BBT, то очевидной задачей на дальнейшее является совершенствование технологии их приготовления, которая позволила бы добиться существенного уменьшения проводимости образцов.

4. Заключение

Выполнены исследования температурных зависимостей теплоемкости, теплового расширения и диэлектрической проницаемости керамических образцов $Ba_{1-x}Bi_{2x/3}TiO_3$ ($x = 0; 0.03$) в области сегнетоэлектрического фазового перехода $Pm-3m \leftrightarrow P4mm$. Небольшое процентное замещение катиона Ba^{2+} на Bi^{3+} в структуре $BaTiO_3$ привело к следующим последствиям, ряд которых согласуется с эффектами, наблюдаемыми в условиях приложения давления и/или электрического поля.

Во-первых, несмотря на соотношение ионных радиусов, $R_{Bi^{3+}} < R_{Ba^{2+}}$ (CN=12), произошло небольшое увеличение объема элементарной ячейки в фазе $P4mm$ твердого раствора BT (табл. 1), что, по-видимому, можно объяснить нетривиальным изменением межатомных взаимодействий вследствие гетеровалентного катионного замещения.

Во-вторых, обнаружен рост температуры фазового перехода в BBT, что, возможно, является следствием указанного увеличения объема элементарной ячейки, так как внешнее гидростатическое давление, вызывающее уменьшение объема, приводит к понижению температуры T_1 [30].

В-третьих, катионное замещение не вызвало изменения поведения диэлектрической проницаемости, о чем свидетельствует неизменность показателя $\gamma \approx 1.3$ в модифицированном уравнении Кюри–Вейса.

В-четвертых, понизилась чувствительность температуры перехода к изменению электрического поля, о чем свидетельствует уменьшение в полтора-два раза коэффициента dT_1/dE для BBT по сравнению с BT.

В-пятых, из поведения теплоемкости следует изменение первого рода фазового перехода в BT на второй род в BBT, что согласуется с приближением этого превращения к трикритической точке при $E \neq 0$ в BT [24].

В-шестых, анализ изополевых температурных зависимостей полной энтропии свидетельствует о небольшом отличии относительных плотностей утилизируемой энергии в циклах Ольсена с BT и BBT в качестве

рабочих тел и их близости к параметрам других перспективных сегнетоэлектрических материалов (табл. 2).

Благодарности

Рентгенографические и дилатометрические данные получены с использованием оборудования Красноярского регионального центра коллективного пользования ФИЦ КНЦ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках научной тематики Госзадания ИФ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] IRENA. RETHinking Energy 2017 (2017).
- [2] G. Sebald, D. Guyomar, A. Agbossou. *Smart Mater. Struct.* **18**, 125006 (2009).
- [3] S. Pandya1, J. Wilbur, J. Kim, R. Gao, A. Dasgupta, C. Dames, L.W. Martin. *Nature Mater.* **17**, 432 (2018)
- [4] A. Thakre, A. Kumar, H.-C. Song, D.-Y. Jeong, J. Ryu. *Sensors* **19**, 2170 (2019).
- [5] R.A. Surmenev, R.V. Chernozem, I.O. Pariy, M.A. Surmeneva. *Nano Energy* **79**, 105442 (2021).
- [6] D. Zabeck, F. Morini. *Therm. Sci. Eng. Prog.* **9**, 235 (2019).
- [7] G.H. Haertling. *J. Am. Soc.* **82**, 797 (1999).
- [8] N. Setter, R. Wasser. *Acta Mater.* **48**, 151 (2000).
- [9] G. Rijnders, D.H. Blank. *Nature* **433**, 369 (2005).
- [10] S. Choi, T.R. Shrout, S. Jang, A. Bhalla. *Mater. Lett.* **8**, 253 (1989).
- [11] X.-G. Tang, H.L.-W. Chan. *J. Appl. Phys.* **90**, 034109 (2005).
- [12] R. Yimnirun, A. Ngamjarurojana, R. Wongmaneerung, S. Wongsanmai, S. Ananta, Y. Laosiritaworn. *Appl. Phys. A* **89**, 737 (2007).
- [13] A. Chauhan, S. Patel, G. Vats, R. Vaish. *Energy Technol.* **2**, 205 (2014).
- [14] A. Chauhan, S. Patel, R. Vaish. *AIP Adv.* **4**, 087106 (2014).
- [15] S. Patel, A. Chauhan, R. Vaish. *Energy Technol.* **3**, 70 (2015).
- [16] S. Patel, A. Chauhan, A. Chauhan, R. Vaish. *Mater. Res. Express* **2**, 035501 (2015).
- [17] М.В. Горев, В.С. Бондарев, И.Н. Флёрков, Ф. Сью, Ж.-М. Саварио. *ФТТ* **47**, 12, 2212 (2005).
- [18] A.A. Instan, K.K. Mishra, R.S. Katiyar. *J. Appl. Phys.* **126**, 134101 (2019).
- [19] V.D. Fokina, V.S. Bondarev, E.I. Pogoreltsev, I.N. Flerov. *Ceramics International* **48**, 32966 (2022).
- [20] C. Lei, A.A. Bokov, Z.-G. Ye. *J. Appl. Phys.* **101**, 084105 (2007).
- [21] R.B. Olsen, D.D. Brown. *Ferroelectrics* **40**, 17 (1982).
- [22] R.B. Olsen, D.A. Bruno, J.M. Briscoe. *J. Appl. Phys.* **58**, 4709 (1985).
- [23] М.В. Горев, И.Н. Флёрков, В.С. Бондарев, М. Maglione, A. Simon. *ФТТ* **53**, 10, 1969 (2011).
- [24] A. Simon, J. Ravez, M. Maglione. *Solid State Sci.* **7**, 925 (2005).
- [25] Bruker AXS TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. — User's Manual. Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2008.
- [26] А.В. Каргашев, И.Н. Флёрков, Н.В. Волков, К.А. Саблина. *ФТТ* **50**, 11, 2027 (2008).
- [27] Б.А. Струков, А.К. Иванов-Щиц. *Кристаллография* **18**, 4, 866 (1973).
- [28] D. Meyerhofer. *Phys. Rev.* **112**, 2, 413 (1958).
- [29] Ф. Иона, Д. Ширани. *Сегнетоэлектрические кристаллы.* Мир, М. (1965). 555 с.
- [30] S.A. Hayward, E. Salje. *Journal of Physics: Condensed Matter* **14**, 599 (2002).
- [31] J. Gao, Y. Wang, Y. Liu, X. Hu, X. Ke, L. Zhong, Y. He, X. Ren. *Scientific Reports* **7**, 40916 (2017).
- [32] G.A. Smolenskii. *J. Phys. Soc. Jpn.* **28**, 26 (1970).
- [33] K. Uchino, Sh. Nomura. *Ferroelectrics* **44**, 55 (1982).
- [34] F. Bahri, A. Simon, H. Khemakhem, J. Ravez. *Phys. Stat. Sol. (a)* **184**, 2, 459 (2001).
- [35] G. Sebald, S. Pruvost, D. Guyomar. *Smart Mater. Struct.* **17**, 015012 (2008).
- [36] F.Y. Lee, S. Goljahi, I.M. McKinley, ChS. Lynch, L. Pilon. *Smart Mater. Struct.* **21**, 025021 (2012).
- [37] D. Sharma, S. Patel, A. Singh, R. Vaish. *J. Asian Ceram. Soc.* **4**, 102 (2016).

Редактор К.В. Емцев