УДК

Тепловые и электрофизические свойства композитных керамик со структурой перовскита, легированных магнитными ионами

А.И. Дедык1, Ю.В. Павлова1, А.П. Буровихин1, И.Л. Мыльников2

1Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

2Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет ИТМО

**Аннотация:** в данной работе исследовалась керамика чистого титаната бария и титаната бария, легированного магнитными ионами. Измерялись температурные зависимости емкости и теплоемкости. Проведено сравнение положений температурных максимумов. Определена избыточная теплота и энтропия фазовых переходов. Определены типы фазовых переходов для разных образцов. По результатам калориметрических измерений получена оценка спонтанной поляризации образцов.

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

1. Введение

В последнее время проявляется повышенный интерес к исследованию мультиферроиков – материалов, в которых одновременно существуют электрическое, магнитное и электромеханическое упорядочение. Если в материале сосуществуют хотя бы два из трёх типов упорядочения, его принято относить к мультиферроикам. Легирование керамики из титаната бария (BaTiO3 - BTO) высокой концентрацией марганца (5 – 30) мол.% открывает новые возможности применения этого классического сегнетоэлектрика [1 – 3] благодаря ферромагнитным свойствам марганца (Mn). При определенной концентрации Mn в BTO или BSTO исследуемые структуры могут проявлять не только сегнетоэлектрические свойства, но и давать отклик на воздействие магнитного поля, т.е. проявлять свойства мультиферроиков [3]. Теплофизические свойства ВTO с большой концентрацией ионов Mn до сих пор не исследовались. Сведений о диэлектрических характеристиках, в частности о поляризации высоколегированного марганцем титаната бария также недостаточно.

В работе проведено совместное исследование тепловых и диэлектрических свойств плоскопараллельных конденсаторных структур на основе керамики титаната бария (BTO), легированной магнитными ионами марганца с большой концентрацией.

2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Керамика была получена по обычной керамической технологии [4] путём твердофазного синтеза с последующим спеканием без приложения давления в воздушной атмосфере. Состав и содержание (таблица 1) марганецсодержащей примеси выбирались таким образом, чтобы при температуре спекания обеспечить слабое взаимодействие компонент друг с другом и сохранить как сегнетоэлектрические свойства BTO, так и ферромагнитные свойства примеси. Синтез осуществлялся в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием образцов. Полученные керамические образцы чистого BTO обладали значением относительных плотностей (84 – 94) % – близкими к предельно достижимым (90 – 95) %. Относительные плотности легированных марганцем образцов были существенно ниже – (77 – 83) %. Для измерения диэлектрических характеристик на плоскопараллельные поверхности керамических дисков наносились серебряные электроды, толщина пластин варьировалась в пределах *h* = 0,25 – 1,35 мм.

Температурные измерения ёмкости проводились с помощью прецизионного измерителя LCR Agilent E4980A. Образец закреплялся в специальном держателе, помещенном в климатическую камеру. Измерения проводились в температурном диапазоне от -60 °С до 250 °С при скоростях изменения температуры 0,001 – 200 К/мин. Точность измерения ёмкости составляла 0,05% пФ. Измерения теплоёмкости проводились в алюминиевых тиглях с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 204 Phoenix F1 при скорости нагрева и охлаждения 10 K/мин в диапазоне температур (-30 – 18 °С). Погрешность измерения теплоёмкости составляла ± 3%.

На рисунке1 представлены температурные зависимости электрической ёмкости *С*(*Т*) образцов BTO c различной концентрацией Mn.

|  |
| --- |
|  |

**Рисунок 1.** Температурные зависимости ёмкости керамических образцов на основе титаната бария, легированного ферромагнитными ионами Mn: 1 – керамика номинально чистого BTO; 2 – керамика BTO + 5 мол. % Mn; 3 – керамика BTO + 10 мол. % Mn.

Характерный скачок диэлектрической проницаемости чистого титаната бария при *Тm* = *Тс* = 407 К однозначно указывает на фазовый переход первого рода. При более низкой температуре ~ 287,6 К наблюдался второй фазовый переход, положение которого соответствовало литературным данным [1, 5]. В дальнейшем мы будем рассматривать и обсуждать только тот температурный максимум, который соответствует сегнетоэлектрическому фазовому переходу, т.е. ~ 400 К. С ростом концентрации Mn температуры максимумов ёмкости образцов Тm снижалась на 10 – 12 градусов, значения ёмкости и диэлектрической проницаемости также уменьшались, температурные зависимости сглаживались. О характере фазовых переходов по температурным зависимостям ёмкости легированных образцов судить нельзя. Диэлектрические проницаемости, соответствующие температурным максимумам для различных образцов керамики лежали в пределах ε(*Тm*) = 400 – 4400.

Точные значения параметров, характеризующих образцы (рисунок 1), приведены в таблице 1, где: *h* – толщина образцов; *s* – площадь электродов; *Tm* – температура максимума ёмкости; ε – относительная диэлектрическая проницаемость.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Таблица 1.** Параметры образцов | | | | | | |
| **Структура** | **Состав мол.% Mn** | **Температура синтеза, ºС** | ***h*, мм** | ***s*, м2** | ***Tm*, K** | **ε(*Тm*)** |
| Ag/BTO/Ag | чистый | 1400 ºС | 1,27 | 7,85·10-5 | 407 | 4400 |
| Ag/BTO5М/Ag | 5% Mn | 1350 ºC | 1,85 | 7,85·10-5 | 397 | 421 |
| Ag/BTO+10М/Ag | 10% Mn | 1350 ºС | 1,35 | 7,85·10-5 | 395 | 436 |

На рисунке 2 приведены температурные зависимости теплоёмкости образцов *Сp*(*T*)*.*

|  |
| --- |
|  |

**Рисунок 2.** Температурные зависимости теплоёмкости керамических образцов на основе титаната бария, легированного ферромагнитными ионами Mn: 1 – керамика номинально чистого BTO (тонкой сплошной линией показана аппроксимирующая зависимость *Ср*(*Т*)); 2 – керамика BTO + 5 мол. % Mn; 3 – керамика BTO + 10 мол. % Mn.

Температуры максимумов теплоёмкости с точностью до 1 – 2 градусов соответствовали температурам максимумов электрической ёмкости (*Тm*). Значения теплоёмкости и её температурная зависимость для чистого BTO соответствовали известным для этого материала литературным данным, приведённым в [1, 5, 6]. Теплоёмкости легированных марганцем образцов были существенно ниже, чем для чистого BTO. Кроме того, для легированных образцов температура фазового перехода при нагревании была на 5 градусов больше, чем при охлаждении, что характерно для переходов первого рода [7]. По результатам измерения теплоёмкостей (рисунок 2) в таблице 2 приведены: *С* – постоянная Кюри-Вейса (рассчитывалась по диэлектрическим измерениям рисунок 1); *Тс* – температура Кюри, которая совпадала с *Тm* при диэлектрических измерениях; ρ – плотность образцов; Δ*Q* – избыточная теплота перехода; Δ*S* избыточная энтропия перехода; *Р* – значение спонтанной поляризации.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Таблица 2.** Параметры образцов | | | | | | |
| **Состав керамических образцов** | ***С*, К** | ***Тс*, (К)** | **ρ, кг/м3** | **Δ*Q*, Дж/кг** | **Δ*S*, Дж/кг·К** | ***P*, Кл/см2** |
| BTO | 0,88·105 | 407,7 | 5,65·103 | 584 | 1,434 | 11,2·10-6 |
| BTO5M | 0,8·104 | 397 | 5,05·103 | 246 | 0,620 | 2,1·10-6 |
| BTO10M | 0,15·105 | 395 | 4,65·103 | 258 | 0,653 | 2,83·10-6 |

Постоянная Кюри-Вейса для чистого BTO практически совпадает со значениями, приведёнными в литературе для керамических образцов [5, 6]. Для легированных образцов значение постоянной Кюри-Вейса существенно ниже. Литературные данные по оценке величины *С* в легированных марганцем образцах отсутствуют.

Избыточная энергия (Δ*Q*) и избыточная энтропия (Δ*S*) фазового перехода для исследованных керамики были определены с помощью графического интегрирования между двумя значениями температуры *Т*1 и *Т*2 как:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (1) |

В соответствии с термодинамической теорией сегнетоэлектричества приращение энтропии связано с изменением поляризации [5, 8]:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | (2) | |
|  | | (3) | |

Поскольку *T*2 *> T*1, то *P*(*T*2)=0 и выражение (3) равно квадрату поляризации при температуре *Т*1. Т.о., использовав соотношение (2) в виде:

|  |  |
| --- | --- |
|  | (4) |

можно сделать оценку значения спонтанной поляризации, которая и приведена в таблице 2. Предварительные результаты по прямому измерению спонтанной поляризации дают значение спонтанной поляризации на порядок меньше полученного из измерений теплоёмкости. Такое же расхождение в оценке поляризации из калориметрических измерений и из измерений пироэлектрического эффекта и диэлектрических измерений наблюдалось для других сегнетоэлектрических и материалов [6 – 8].

3. Заключение

На температурных зависимостях электрической ёмкости и теплоёмкости исследованных образцов обнаружены аномалии, характерные для фазовых переходов. Положения температурных максимумов этих зависимостей совпадали с точностью до (1 – 2) К. Аномалии теплоёмкости и диэлектрических свойств легированных образцов смещались в сторону низких температур по сравнению с чистым BTO.

Калориметрические измерения образцов BTO, легированных большой концентрацией магнитных ионов проведены впервые. Для них определены избыточные теплота (Δ*Q*) и энтропия (Δ*S*) фазовых переходов (таблица 2). Для образцов с 10 мол.% Mn эти значения несколько больше, чем для образцов с 5 мол.% Mn, но существенно меньше, чем для керамики из чистого BTO. Низкие значения избыточной энтропии фазового перехода обычно связывают с переходом типа смещения [7].

Совместные измерения теплоёмкости и диэлектрических характеристик позволяют сказать, что в полученной керамике чистого BTO наблюдается фазовый переход первого рода. Учитывая, что в легированных образцах наблюдался гистерезис теплоёмкости при нагревании и охлаждении в области фазового перехода, а также низкие значения избыточной энтропии фазового перехода, можно предположить, что этот фазовый переход ближе к переходу типа смещения.

По результатам калориметрических измерений получена оценка спонтанной поляризации образцов. Значение спонтанной поляризации чистого BTO совпадает с результатами других авторов [1, 5, 7]. Оценка поляризации для легированных образцов BTO5M и BTO10M получена впервые, она в 3 – 5 раз меньше, чем в чистом BTO (таблица 2), однако такое значение поляризации достаточно для применения высоколегированной керамики в качестве элементов электрокалорического или мультикалорического охлаждения [9].

Сравнение диэлектрических (таблица 1) и тепловых (таблица 2) характеристик образцов, позволяет сказать, что значения электроёмкости, диэлектрической проницаемости, теплоёмкости и спонтанной поляризации для образцов с 10 мол.% Mn всегда несколько выше, чем для образцов с 5 мол.% Mn. Поэтому образцы BTO10M более предпочтительны для практического использования.

Исследование выполнено за счет **гранта Российского научного фонда (проект № 18-19-00512)**.

Список литературы

1. Acosta M. et al. BaTiO3-based piezoelectrics: Fundamentals, current status, and perspectives //Applied Physics Reviews. – 2017. – Т. 4. – №. 4. – С. 041305.
2. Вендик О. Г. (ред.). Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. – Сов. радио, 1979.
3. Semenov A. A. et al. Artificial multiferroic structures based on barium-strontium titanate //Journal of Materials Science. – 2016. – Т. 51. – №. 17. – С. 7803-7813.
4. Ненашева Е. А. и др. Электрически управляемые компоненты на основе керамики BST-Mg //Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – №. 8. – С. 1468-1471.
5. Иона Ф., Ширане Д. Сегнетоэлектрические кристаллы: Пер. с англ. – Мир, 1965.
6. Ржанов А. В. Титанат бария—новый сегнетоэлектрик //Успехи физических наук. – 1949. – Т. 38. – №. 8. – С. 461-489.
7. Струков Б. А. и др. Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах LaBSiO5 по данным тепловых и диэлектрических измерений //Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – №. 7.
8. Струков Б. А., Леванюк А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М. : Наука: Физматлит, 1995.
9. Старков А. С. и др. Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта // Письма в ЖТФ. – 2018. – Т. 44. – №. 6.