

**Еськов А.В.¹, Анохин А.С.¹, Пахомов О.В.¹,
Семенов А.А.², Золотарева Т.А.²**

¹Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет
информационных технологий, механики и оптики

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»

Исследование электрофизических и магнитных свойств керамики на основе твердого раствора ниобата бария- стронция, легированного гадолинием

Представлены результаты экспериментальных исследований электрофизических свойств и намагниченности керамических материалов на основе твердого раствора ниобата бария-стронция, легированного гадолинием.

Ключевые слова: Электрокалорический эффект, мультиферроники, ниобат бария-стронция, гадолиний, сегнетокерамика.

Одним из актуальных направлений развития современной техники является разработка и широкое внедрение в промышленность компактных малошумящих охлаждающих устройств и тепловых насосов, способных работать как при комнатных, так и при криогенных температурах. Среди многих альтернативных технологий преобразователей тепла большой интерес исследователей и разработчиков во всем мире привлекает возможность использования калорических эффектов в твердотельных структурах [1,2]. Наиболее исследованным на данный момент является магнитокалорический эффект, проявляющийся в основном в ферромагнитных материалах, он обеспечивает достаточно большие по величине изменения температуры при изменении индукции внешнего магнитного поля. Основные трудности применения магнитокалорического эффекта на практике связаны с трудностью осуществления резких изменений магнитной индукции, магнитная система, обеспечивающая изменение магнитного поля, оказывается достаточно громоздкой. С точки зрения практического применения большой интерес привлекает электрокалорический эффект, наиболее ярко выраженный в сегнетоэлектрических материалах. К преимуществам электрокалорического эффекта можно отнести простоту изменения внешнего электрического поля и большое разнообразие материалов, обладающих большим по величине адиабатным изменением температуры. Основным недостатком электрокалорического эффекта является недостаточно высокая электрическая прочность объемных сегнетоэлектрических материалов, в результате чего величина ЭКЭ в них недостаточно велика, кроме того, сегнетоэлектрическая керамика обладает сравнительно низкой теплопроводностью. В то же время пленочные структуры на основе тех же материалов обладают высокой электрической прочностью и обладают существенным электрокалорическим эффектом, однако ввиду их малой толщины малым оказывается поглощаемое ими количество тепла. Существуют различные подходы к решению вышеперечисленных проблем. В случае

электрокалорического эффекта одним из методов оптимизации охлаждающих устройств является использование многослойных пленочных структур с достаточно большой толщиной пленок (1-50 мкм). Другим перспективным методом улучшения работы калорических охладителей является совместное использование электро- и магнитокалорического эффектов в одном материале. Эффект, возникающий в результате наложения электро- и магнитокалорического эффектом в одной структуре называется мультикалорическим эффектом. Мультикалорический эффект мало изучен, так как он способен заметно проявляться лишь в материалах, обладающих несколькими системами упорядочения одновременно (электрическое упорядочение, магнитное упорядочение, механическое упорядочение), то есть в мультиферроидных материалах. С физической точки зрения наибольший интерес представляют материалы, обладающие одновременно электрическим и магнитным порядком. Мультиферроидные материалы активно изучаются в последние 20 лет, однако задача поиска новых мультиферроидных материалов и задача разработки технологии их создания по-прежнему остаются крайне актуальными. Одним из методов создания мультиферроидных материалов является использование твердых растворов сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалов. В данной работе исследованы свойства сегнетоэлектрической керамики на основе твердого раствора ниобата бария-стронция, легированной гадолинием, как потенциального мультиферроидного материала.

Для исследования был выбран ниобат бария-стронция, содержащий 70% стронция, выбор данной стехиометрии обусловлен высокими значениями диэлектрической проницаемости и положением температуры Кюри вблизи комнатной температуры. Высокотемпературный синтез керамики производился реакционным методом, исходные компоненты BaCO₃ и Nb₂O₅, а так же SrCO₃ и Nb₂O₅ были измельчены в планетарной шаровой мельнице с помощью шаров диаметром 3мм, изготовленных из оксида циркония, помол проводился на скорости 800 об./мин. в течение 20 минут в дистиллированной воде. Полученная шихта была обожжена при температуре 1200 °С в течение 2 часов. в кислородной среде, получившиеся порошки BaNb₂O₆ и SrNb₂O₆ были вновь смешаны и размолоты, при этом в них был добавлен оксид гадолиния Gd₂O₃ в различных пропорциях. Стехиометрии полученных материалов и их обозначения приведены в таблице 1.

Таблица 1. Стехиометрия изготовленной керамики.

Обозначение	Состав
0.7SBN	Sr _{0.7} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₆
0.7SBN – 1%Gd	~ Sr _{0.69} Gd _{0.01} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₆
0.7SBN – 5%Gd	~ Sr _{0.65} Gd _{0.05} Ba _{0.3} Nb ₂ O ₆

После помола полученная шихта была спрессована в дискообразные образцы диаметром 12 мм, в качестве пластификатора использовался лак на основе акрила, давление составляло 8 МПа. Получившиеся образцы были обожжены в печи при температуре 1350 °С в течение 90 минут. Спеченные образцы были сточены с обеих сторон до толщины ~ 500 мкм, после чего на их поверхности методом термического вакуумного распыления были нанесены электроды из хрома толщиной ~500 нм.

В первую очередь была измерена температурная зависимость диэлектрической проницаемости полученных образцов. Измерения проводились с помощью измерителя L,C,R Agilent E4980A. на частоте 1 кГц. Полученные температурные зависимости диэлектрической проницаемости показаны на рисунке 1.

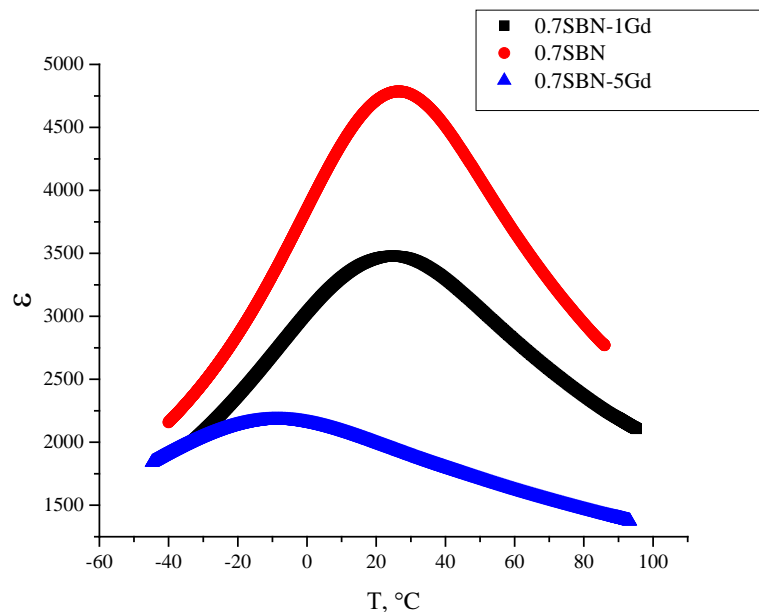


Рис. 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости сегнетоэлектрической керамики на основе SBN, легированного гадолинием.

Из приведенных результатов следует что добавление в твердый раствор 1% гадолиния приводит к незначительному изменению температуры Кюри и величины диэлектрической проницаемости. Добавление 5% гадолиния приводит к существенному размытию фазового перехода по температуре и к значительному снижению диэлектрической проницаемости, так же при этом заметно снижается температура Кюри.

Затем была измерена полевая и температурная зависимости поляризации исследуемых материалов. Измерение поляризации производилось с помощью схемы Сойера-Тауэра, при этом образце помещался в термостат и зависимости $P(E)$ были измерены при различных температурах. Напряжение на образцах менялось по синусоидальному закону с частотой 10 Гц, амплитуда напряжения выбиралась исходя из того, чтобы напряженность на всех исследованных образцах при этом составляла 2 В/мкм.

Полученные зависимости $P(E)$ показаны на рисунке 2. На основании этих зависимостей с помощью интерполяции была получена зависимость $P(T,E)$, рассчитанные на ее основе зависимости $P(T)$ приведены на рисунке 3.

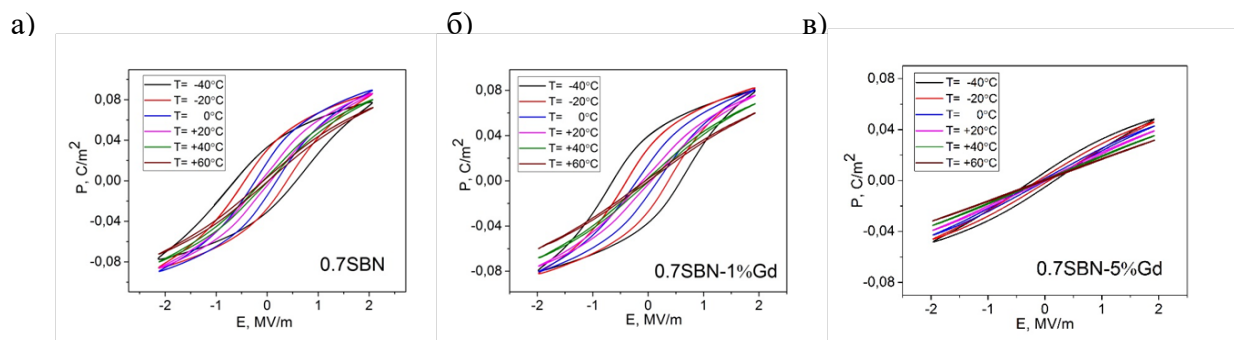


Рис. 2. Полевая зависимость поляризации при разных температурах для образцов на основе SBN70 (а), SBN70-1%Gd (б) и SBN70-5%Gd (в).

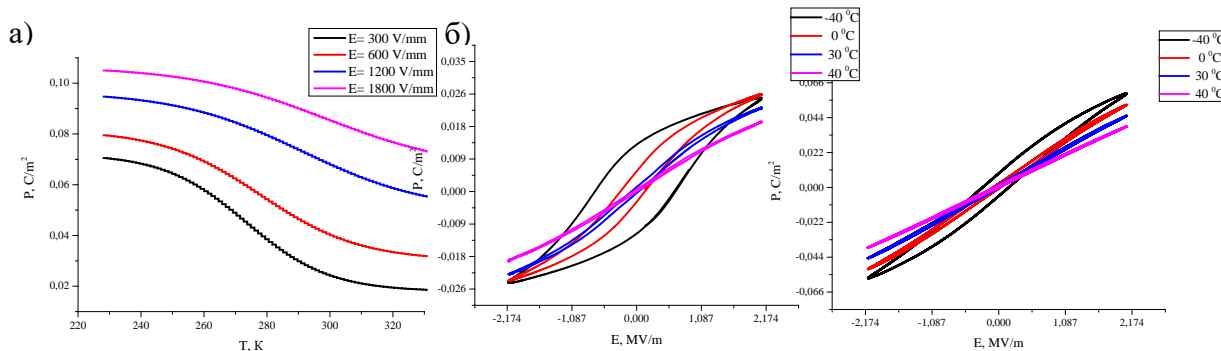


Рис. 3. Температурная зависимость спонтанной поляризации при разных напряженностях электрического поля для образцов на основе SBN70 (а), SBN70-1%Gd (б) и SBN70-5%Gd (в).

Для образца без добавления примесей (0.7SBN) была измерена температурная зависимость теплоемкости, результаты измерений приведены на рисунке 4.

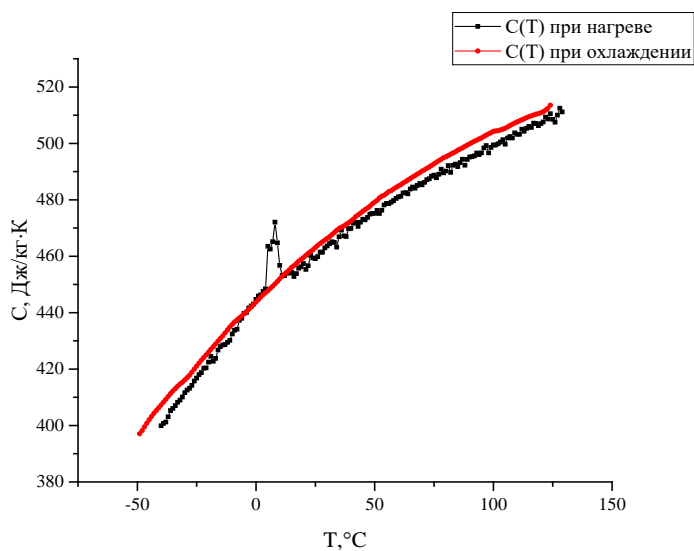


Рис. 4. Температурная зависимость теплоемкости образца на основе SBN-70.

На рисунке 5 приведены результаты прямых измерений электрокалорического эффекта в образцах на основе SBN70 (а) и SBN70-1%Gd (б).

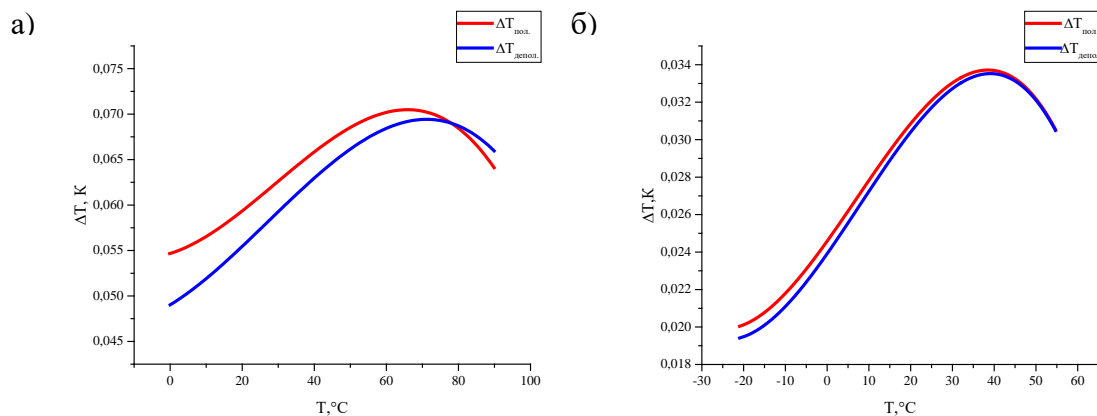


Рис. 5. Температурная зависимость величины адиабатного изменения температуры вследствие ЭКЭ в образцах на основе SBN70 (а) и SBN70-1%Gd (б).

Для оценки магнитных свойств изготовленных образцов были проведены измерения температурной зависимости намагниченности, сравнение намагниченности для всех 3-х материалов приведено на рисунке 6. Данная зависимость измерена в диапазоне температур 10-300 К с помощью СКВИД магнетометра.

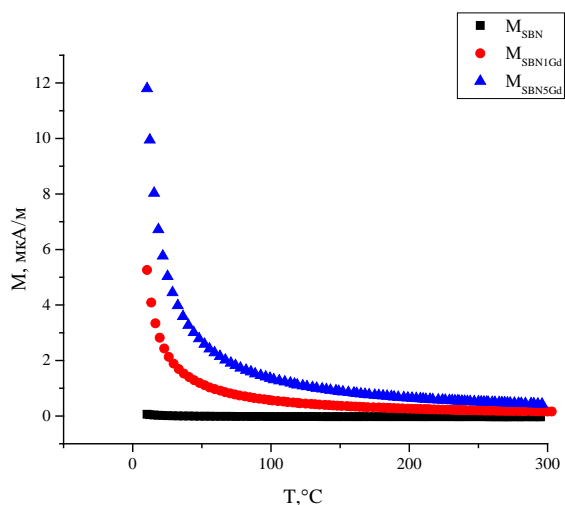


Рис. 6. Температурная зависимость намагниченности исследованных образцов.

Из приведенных зависимостей следует, что при повышении концентрации гадолия в шихте в сегнетоэлектрической керамике возникают ярко выраженные парамагнитные свойства, что свидетельствует о наличии магнитного упорядочения в легированных образцах. При этом даже в образце 0.7SBN-5%Gd наблюдаются ярко выраженные сегнетоэлектрические свойства, что позволяет считать легированные гадолинием образцы ниобата бария-стронция мультиферроиками. Возникновение намагниченности при легировании может быть объяснено возникновением в керамике таких фаз, как Gd, GdNbO₄, GdTiO₃, и, в особенности, SrGd₂O₄ и BaGd₂O₄.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 18-32-00823 мол_а.

Библиографический список

1. Valant M 2012 Prog.in Mater. Sci.57 (6) 980-1009.
2. Ozbolt M, Kitanovski A, Tusek J, Poredos A 2014 Int.J. of Refrigeration 40174-188.