

*Дедык А.И., Мыльников И.Л., Павлова Ю.В.,
Буровихин А.П.
Санкт-Петербургский государственный электротехнический
университет «ЛЭТИ»*

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

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.

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 (BaTiO_3 - ВТО) 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 ВТО или ВSTO исследуемые структуры могут проявлять не только сегнетоэлектрические свойства, но и давать отклик на воздействие магнитного поля, т.е. проявлять свойства мультиферроиков [3]. Теплофизические свойства ВТО 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 (ВТО), легированной магнитными ионами марганца с большой концентрацией.

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 ВТО, так и ферромагнитные свойства примеси. Синтез осуществлялся в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием образцов. Полученные керамические образцы чистого ВТО 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 $0,001 \dots 200$ 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 К/мин в диапазоне температур (-30 °С – 18 °С). Погрешность измерения теплоёмкости составляла $\pm 3\%$.

На рис.1 представлены температурные зависимости электрической ёмкости $C(T)$ образцов ВТО с различной концентрацией Mn.

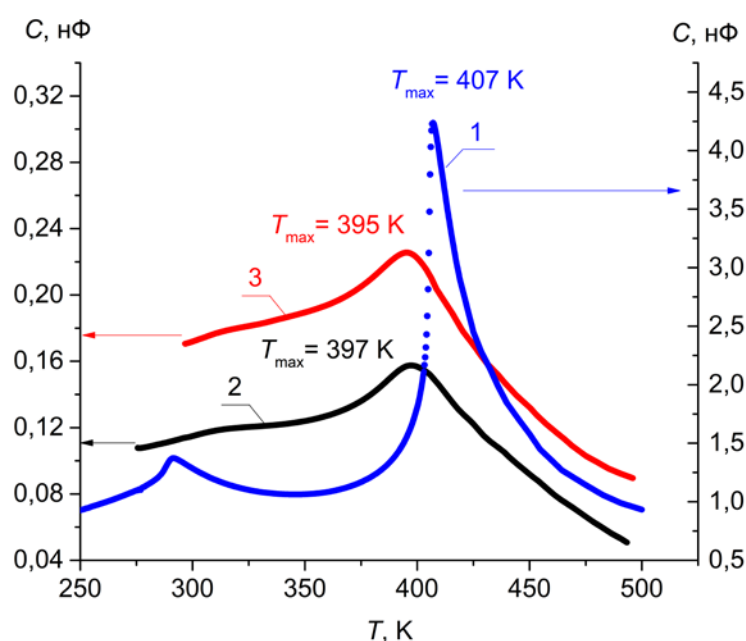


Рис.1. Температурные зависимости ёмкости керамических образцов на основе титаната бария, легированного ферромагнитными ионами Mn: 1 – керамика номинально чистого ВТО; 2 – керамика ВТО + 5 мол. % Mn; 3 – керамика ВТО + 10 мол. % Mn.

Характерный скачок диэлектрической проницаемости чистого титаната бария при $T_m = T_c = 407$ К однозначно указывает на фазовый переход первого рода. При более низкой температуре $\sim 287,6$ 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 T_m 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 $\epsilon(T_m) = 400 - 4400$.

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

Таблица 1.

Структура	Состав Мол.% Mn	Синтез °С	h , мм	s , м ²	T_m , К	$\varepsilon(T_m)$
Ag/BTO/Ag	чистый	1400 ⁰ С	1,27	$7,85 \cdot 10^{-5}$	407	4400
Ag/BTO5M/Ag	5% Mn	1350 ⁰ С	1,85	$7,85 \cdot 10^{-5}$	397	421
Ag/BTO+10M/Ag	10% Mn	1350 ⁰ С	1,35	$7,85 \cdot 10^{-5}$	395	436

На рис.2 приведены температурные зависимости теплоёмкости образцов $C_p(T)$.

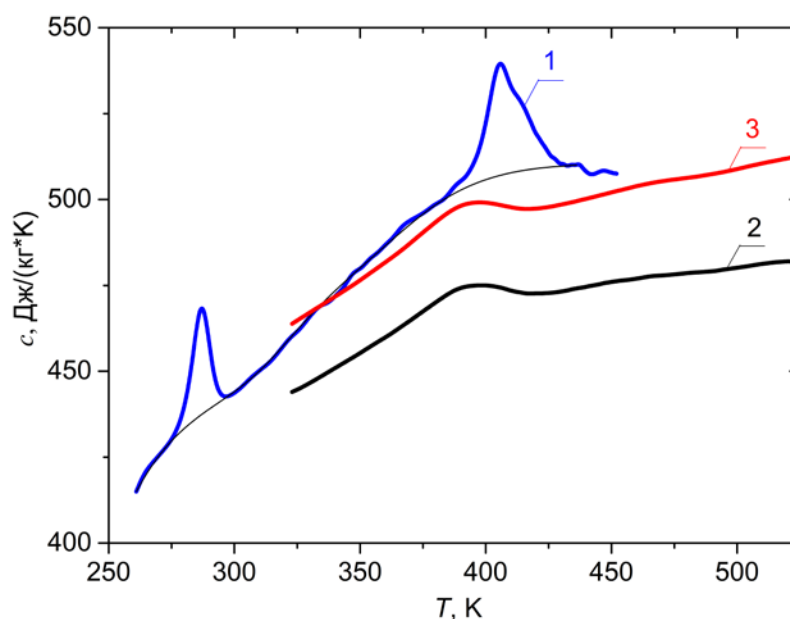


Рис.2. Температурные зависимости теплоёмкости керамических образцов на основе титаната бария, легированного ферромагнитными ионами Mn: 1 – керамика номинально чистого ВТО (тонкой сплошной линией показана аппроксимирующая зависимость $C_p(T)$); 2 – керамика ВТО + 5 мол. % Mn; 3 – керамика ВТО + 10 мол. % Mn.

Температуры максимумов теплоёмкости с точностью до 1-2 градусов соответствовали температурам максимумов электрической ёмкости (T_m). Значения теплоёмкости и её температурная зависимость для чистого ВТО соответствовали известным для этого материала литературным данным, приведённым в [1, 5, 6]. Теплоёмкости легированных марганцем образцов были существенно ниже, чем для чистого ВТО. 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 (рис.2) в таблице 2 приведены: C – постоянная Кюри-Вейса (рассчитывалась по диэлектрическим измерениям рис.1); T_c – температура Кюри, которая совпадала с T_m при диэлектрических измерениях; ρ – плотность образцов; ΔQ – избыточная теплота перехода; ΔS – избыточная энтропия перехода; P – значение спонтанной поляризации.

Таблица 2.

Состав керамических образцов	C, (К)	T _c , (К)	ρ, (кг/м ³)	ΔQ, (Дж/кг)	ΔS, (Дж/кг·К)	P, (Кл/см ²)
ВТО	0,88·10 ⁵	407,7	5,65·10 ³	584	1,434	11,2·10 ⁻⁶
ВТО5М	0,8·10 ⁴	397	5,05·10 ³	246	0,620	2,1·10 ⁻⁶
ВТО10М	0,15·10 ⁵	395	4,65·10 ³	258	0,653	2,83·10 ⁻⁶

Постоянная Кюри – Вейса для чистого ВТО 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 C в легированных марганцем образцах отсутствуют.

Избыточная энергия (ΔQ) и избыточная энтропия (ΔS) фазового перехода для исследованных керамики были определены с помощью графического интегрирования между двумя значениями температуры T₁ и T₂ как:

$$\Delta S = \int_{T_2}^{T_1} \frac{\Delta C}{T} dT.$$

В соответствии с термодинамической теорией сегнетоэлектричества приращение энтропии связано с изменением поляризации [10, 13]:

$$\Delta S = \frac{\Delta P^2}{2C\rho\varepsilon_0}, \quad (1)$$

$$\Delta P^2 = P(T_1)^2 - P(T_2)^2. \quad (2)$$

Поскольку T₂>T₁, то P(T₂)=0 и выражение (2) равно квадрату поляризации при температуре T₁. Т.о., используя соотношение (1) в виде:

$$\Delta S = \frac{P^2}{2C\rho\varepsilon_0}, \quad (3)$$

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 пирозлектрического эффекта и диэлектрических измерений наблюдалось для других сегнетоэлектрических и материалов [6 - 8].

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 ВТО.

Калориметрические измерения образцов ВТО, легированных большой концентрацией магнитных ионов проведены впервые. Для них определены избыточные теплота (ΔQ) и энтропия (ΔS) фазовых переходов (табл.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 ВТО. 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 ВТО 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 ВТО совпадает с результатами других авторов [1, 5, 7]. Оценка поляризации для легированных образцов ВТО5М и ВТО10М получена впервые, она в 3-5 раз меньше, чем в чистом ВТО (табл.2), однако такое значение поляризации достаточно для применения высоколегированной керамики в качестве элементов электрокалорического или мультикалорического охлаждения [9].

Сравнение диэлектрических (табл.1) и тепловых (табл.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 ВТО10М более предпочтительны для практического использования.

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

Библиографический список

1. M. Acosta, N. Novak, V. Rojas, S. Patel at all. BaTiO₃ – based piezoelectrics Fundamentals, current status, and perspectives // *Appl. Phys. Rev.* – 2017. – Vol.4 – pp. 041305(1-53).
2. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ. Под.ред. О.Г. Вендик, Москва, Советское радио, 1979.
3. Alexander A. Semtnov, Antonina I. Dedyk, Andrey A. Nikitin at all. Artifical multiferroic structures based on barium-strontium titanate // *J. of Materials Science* – 2016. – Vol.51 – pp. 7803 – 7813.
4. E.A. Nenasheva, A.D. Kanareikin, A.I. Dedyk, Y.V. Pavlova. Electrically Controlled BST – Mg Ceramic Components for Applications in Accelerator Technology. *Fys.Stat.Sol. (ФТТ)* 51, № 8, pp. 1468—1471 (2009).
5. Ф. Иона, Д. Ширане. Сегнетоэлектрические кристаллы. Москва. «Мир», 1965, 555 с.
6. А.В. Ржанов. Титанат бария – новый сегнетоэлектрик. УФН, т. XXXVIII, вып.4, с. 461 – 489, 1949.
7. Б.А.Струков, А. Онодера, Е.П. Рагула и др. Сегнетоэлектрический фазовый переход в кристаллах LaBSiO₅, по данным тепловых и диэлектрических измерений, ФТТ, т.40, № 7, с. 1310-1312, 1998.
8. Б.А.Струков, А.П. Леванюк. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах, М., изд. «Наука», главн. Редакция физ. - мат. литературы, 1983, с.240.
9. А.С. Старков, О.В. Пахомов, В.В. Родионов и др. Оценка термодинамической эффективности твердотельного охладителя на основе мультикалорического эффекта. Письма в ЖТФ, 2018, т.44, вып.6, с. 42 – 49.