

# Исследование мультиферроидных свойств керамики на основе твердых растворов титаната бария-стронция, легированных гадолинием и железом

А.С. Анохин<sup>1</sup>, А.В. Еськов<sup>1</sup>, О.В. Пахомов<sup>1</sup>, А.А. Семенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет ИТМО

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

**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

Под мультиферроидными материалами понимается класс материалов, сочетающих в себе несколько видов упорядочения (электрическое, магнитное, механическое). Мультиферроидные материалы активно исследуются в последние годы в связи с широкими возможностями их практического применения в различных областях электроники. Среди наиболее широко известных применений мультиферроиков можно выделить их использование в качестве сенсоров магнитного поля [1], переключаемых постоянных магнитов [2], в устройствах магнитной памяти [3] и в устройствах СВЧ электроники [4].

Наиболее детально исследованным мультиферроиком является феррит висмута [5], этот материал был синтезирован еще в 1957-м году и исследуется до сих пор. Тем не менее, ни феррит висмута, ни прочие известные мультиферроики не обладают характеристиками, позволяющими конструировать конкурентоспособные устройства на их основе. В связи с этим задача поиска новых мультиферроидных материалов, проявляющих сильную связь электрической и магнитной подсистем, является достаточно актуальной. Существуют различные подходы к разработке новых мультиферроидных материалов и сред, среди них можно выделить достаточно перспективный метод, основанный на создании слоистых феррит-сегнетоэлектрических структур. В данной работе используется подход, основанный на создании композитных керамических материалов, основанных на твердых растворах сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалов.

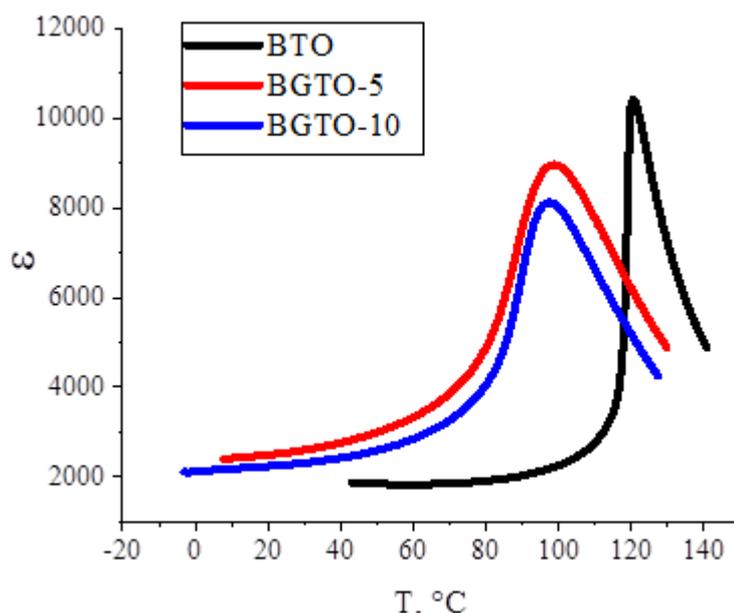
## 2. Подготовка образцов и экспериментальные результаты

Образцы исследованных керамических материалов были изготовлены по стандартной технологии высокотемпературного реактивного синтеза. Смешивание исходных сырых компонентов осуществлялось с помощью планетарной шаровой мельницы. Сырые заготовки, смешанные с пластификатором, прессовались при давлении 6 МПа и обжигались при температуре 1350 °С в течение 2-х часов. Полученные керамические образцы утонялись до толщины 500 мкм и полировались, после чего на их поверхность методом вжигания были нанесены серебряные электроды. Обозначения изготовленных образцов приведены в таблице 1.

**Таблица 1.** Состав и обозначение синтезированных материалов

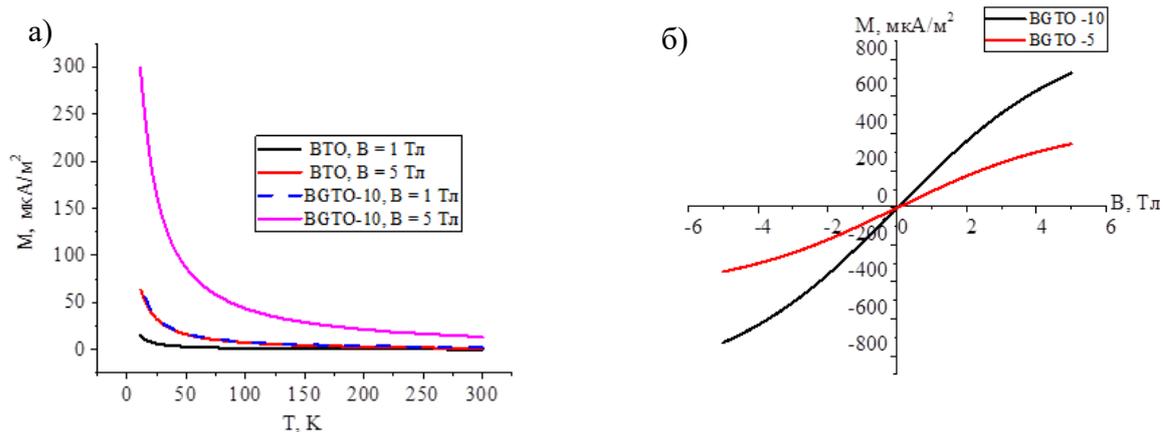
Название	Стехиометрия
ВТО	$\text{BaTiO}_3$
ВТО-5G	$\text{Ba}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{TiO}_3$
ВТО-10G	$\text{Ba}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{TiO}_3$
ВFTO	$\text{Ba}_{0,9}\text{Fe}_{0,1}\text{TiO}_3$
BGFTO	$\text{Ba}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$
BSGFTO	$\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,05}\text{Gd}_{0,05}\text{Fe}_{0,05}\text{Ti}_{0,95}\text{O}_3$

В полученных образцах были исследованы температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь. Измерения производились четырехзондовым методом с помощью прецизионного измерителя иммитанса Agilent E4980A на частоте, равной 1 кГц. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов ВТО, ВТО-5G и ВТО-10G показаны на рисунке 1.



**Рисунок 1.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов на основе ВТО, ВТО-5G и ВТО-10G (на частоте 1 кГц).

Из приведенных зависимостей можно заключить, что повышение дозы гадолиния в твердом растворе приводит к незначительному снижению диэлектрической проницаемости, но вместе с тем вызывает понижение температуры фазового перехода. Так же образцы демонстрировали сравнительно невысокие значения тангенса угла диэлектрических потерь (не более 0.05 вблизи фазового перехода) и малые токи утечки. Так же были исследованы магнитные свойства этих образцов. Измерения намагниченности производились в широком диапазоне температур (10-400 К) при магнитных полях индукцией до 5 Тл. Величина намагниченности измерялась с помощью СКВИД-магнитометра. Полученные температурные и полевые зависимости намагниченности для некоторых образцов приведены на рисунке 2.



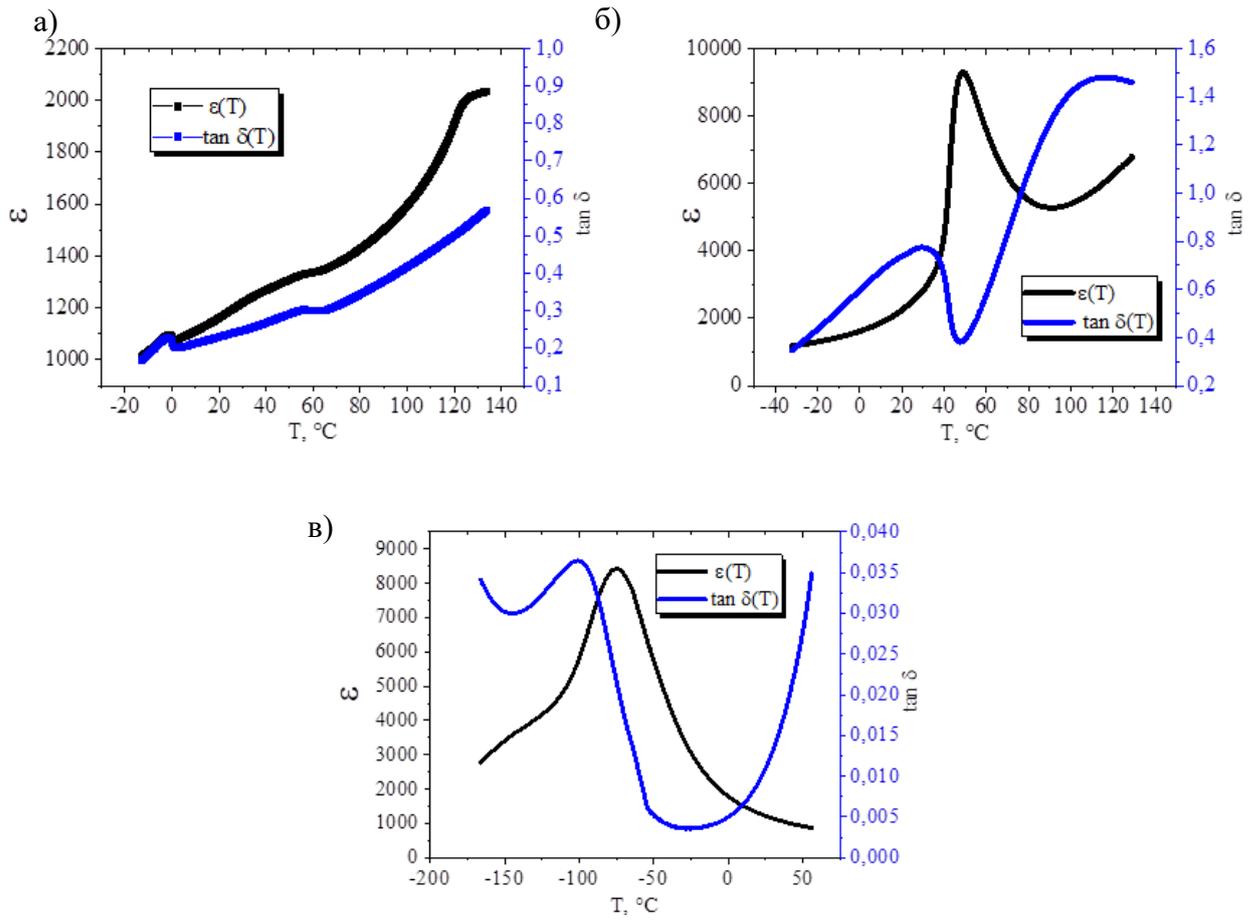
**Рисунок 2.** Температурные зависимости намагниченности образцов на основе ВТО и ВГТО-10 при индукции 1 и 5 Тл (а), полевые зависимости намагниченности образцов на основе ВГТО-5 и ВГТО-10 при температуре 10 К (б).

Таким образом, легирование титаната бария гадолинием приводит к появлению ярко выраженных парамагнитных свойств, что проявляется в существенном увеличении намагниченности, особенно в области низких температур. Вполне возможно, что при температурах менее 10 К образцы ВТО-5Г и ВТО-5Г могут перейти в ферромагнитное состояние, что характерно для солей гадолиния и гадолинатов, однако на данный момент подобные измерения не проводились. Так же данные образцы демонстрируют типичное для сегнетоэлектриков поведение, в них наблюдается низкая проводимость и полевой гистерезис поляризации.

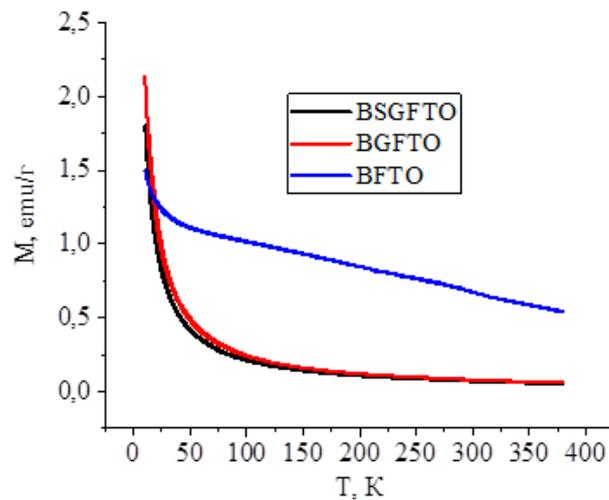
Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для образцов ВГТО, ВГГТО и ВСГГТО приведены на рисунке 3

Образцы ВГТО обладают сравнительно невысокой диэлектрической проницаемостью и диэлектрическими потерями. Образцы ВГГТО обладают достаточно высокими значениями диэлектрической проницаемости, однако потери в них слишком велики. ВСГГТО демонстрируют типичную для сегнетоэлектриков диэлектрическую проницаемость и малые потери в рабочем диапазоне температур. При этом и ВГГТО, и ВСГГТО обладают невысокой проводимостью и демонстрируют типичную петлю гистерезиса.

В образцах ВСГГТО, ВГГТО и ВГТО были измерены температурные зависимости удельной намагниченности, полученные зависимости приведены на рисунке 4. Измерение проводилось в диапазоне 10-400 К при индукции, равно 1 Тл.



**Рисунок 3.** Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь образцов на основе BFTO (а), BGFTO (б) и BSGFTO (в) (на частоте 1 кГц).



**Рисунок 4.** Температурные зависимости намагниченности образцов на основе BSGFTO, BGFTO и BFTO при индукции 1 Тл.

Как следует из приведенных зависимостей, все исследованные образцы не испытывают фазового перехода ферромагнетик-парамагнетик в исследованных температурных диапазонах. Предположительно это связано со слишком сильным влиянием низкотемпературных магнитных фаз (титанат гадолиния, феррит стронция), ввиду этого в будущем требуется корректировка стехиометрического состава. Тем не менее, все три материала демонстрируют намагниченность, более чем на порядок превосходящую намагниченность исходных шихт ВТО и ВГТО.

### 3. Заключение

Исследованные материалы за исключением ВФТО обладают выраженными сегнетоэлектрическими свойствами. Показано, что легирование титаната бария гадолинием приводит к незначительному уменьшению диэлектрической проницаемости и температуры фазового перехода, при этом величина намагниченности материала существенно вырастает (при добавлении в твердый раствор 10 мол. % гадолиния при температуре 15 К и индукции магнитного поля 5 Тл намагниченность возрастает с 60 до 300 мкА/м<sup>2</sup>). Так же показано, что твердые растворы ВГФТО и ВСГФТО демонстрируют приемлемые диэлектрические свойства, а их фазовый состав позволяет рассчитывать, что они обладают достаточно выраженными ферромагнитными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке **РФФИ**, грант № 18-32-00823 мол\_а.

#### Список литературы

1. Fetisov Y K et al. IEEE Sensor J. 6 935 (2006).
2. Ghosh A, Sheridan N K, Fischer P Small 4 1956 (2008).
3. O'Dell T H Electron. Power 11 266 (1965).
4. Inoue Met al. J. Appl. Phys. 83 6768 (1998).
5. Royen P, Swars K Angew. Chem. 69 779 (1957).