

Электрофизические свойства мультиферроидных керамик на основе титаната-феррита бария, легированных ионами магния и марганца

М.А. Мишнёв¹, А.В. Еськов¹, А.С. Анохин²

¹Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ»

²Университет ИТМО

Аннотация: в работе исследовались диэлектрические свойства керамических структур титаната-феррита бария, легированных магнитными ионами магния и марганца. Проведены измерения вольт-амперных и вольт-фарадных характеристик образцов. Обнаружено, что легирование ионами магния и марганца приводит к снижению проводимости. Проведены сравнения температурных зависимостей диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

Ключевые слова: мультиферроики, керамика, титанат-феррит бария

1. Введение

В последние годы мультиферроикам уделяется всё большее внимание из-за их особых физических свойств и широкого спектра применений в различных областях, таких как хранение данных, датчики, приводы и т. д. [1], [2]. Мультиферроиками являются материалы, в которых присутствуют в как минимум два упорядочивания, а именно электрическое, магнитное и электромеханическое. Одним из распространенных подходов получение мультиферроидных свойств является введение магнитных примесей в сегнетоэлектрический материал [3]. Широко известный сегнетоэлектрический материал BaTiO_3 со структурой перовскита, является хорошим кандидатом для этих целей, поскольку позиция Ti^{4+} может быть легко замещена ионами других металлов с магнитными свойствами.

В данной работе проведено исследование диэлектрических свойств твердых растворов титаната-феррита бария, легированных магнитными ионами магния и марганца.

2. Подготовка образцов

Исследуемые образцы мультиферроидных керамик были изготовлены методом высокотемпературного твердофазного синтеза. Для изготовления титаната-феррита бария (BFT10 , $\text{BaTi}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$) порошки карбоната бария (BaCO_3), оксида железа (III) (Fe_2O_3) и оксида титана (IV) (TiO_2) взвешивались в стехиометрической пропорции, перемешивались, перемалывались и отжигались в воздушной среде при 1200°C в течении 2 ч. Для изготовления титаната-феррита бария, легированного марганцем 2 мол. % ($\text{BaTi}_{0.88}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_3$) порошки карбоната бария (BaCO_3), оксида железа (III) (Fe_2O_3), оксида титана (IV) (TiO_2) и оксида марганца (IV) (MnO_2) взвешивались в стехиометрической пропорции, перемешивались, перемалывались и отжигались в воздушной среде при 1200°C в течении 2 часов. Помол и перемешивание производились в планетарной шаровой мельнице Fritsch “PULVERISETTE 7 premium line” в течении 10 минут в дистиллированной воде мелющими телами из диоксида циркония диаметром 3мм на скорости 800 об/мин. Для изготовления титаната-феррита бария-магния ($\text{Ba}_{0.98}\text{Mg}_{0.02}\text{Ti}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_3$) брались готовые порошки титаната-феррита бария и титаната магния (Mg_2TiO_4) в стехиометрическом мольном соотношении 98%

BFT10 и 2% Mg_2TiO_4 . Затем смесь перемалывалась и отжигались в воздушной среде при 1200 °C в течении 2 ч.

После отжига повторялся мокрый помол полученных керамических порошков и производилась сушка полученной суспензии при 180 °C в течении 5 часов. Полученный сухой порошок прессовался в цилиндрической прессформе при усилии 5 тонн. В качестве связки использовался 4% водный раствор метиллцеллюлозы. На выходе получались образцы в виде дисков диаметром 12 мм и толщиной 2 мм. Полученные образцы отжигались в воздушной среде при температуре 1350 °C в течении 2 часов. Затем производилось двустороннее утонение образцов, полировка и нанесение с обеих сторон электродов из вжигаемой серебро-палладиевой пасты. Обозначения и параметры полученных образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1. Параметры изготовленной керамики.

Обозначение	Состав	Температура синтеза, °C	h , мм	s , м ²
BFT10	$BaTi_{0.9}Fe_{0.1}O_3$	1350 °C	0.76	$91 \cdot 10^{-6}$
BFT10-2Mn	$BaTi_{0.88}Fe_{0.1}Mn_{0.02}O_3$	1350 °C	0.81	$100 \cdot 10^{-6}$
BFT10-2Mg	$BaTi_{0.88}Fe_{0.1}Mg_{0.02}O_3$	1350 °C	0.71	$90 \cdot 10^{-6}$

3. Результаты

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь для исследуемых образцов представлены на рисунке 1. Измерения проводились с помощью измерителя L,C,R Agilent E4980A. на частоте 100 кГц. Термостабилизация образцов в ходе измерений осуществлялась с помощью термостата Julabo 32 ME.

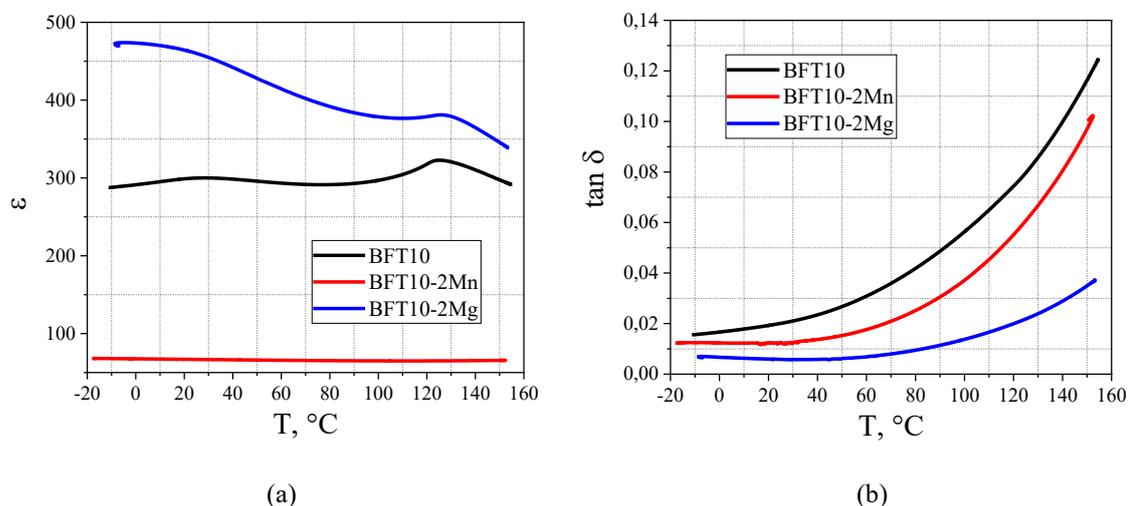


Рисунок 1. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б)

Из результатов следует, что добавление магния приводит росту диэлектрической проницаемости и снижению диэлектрических потерь. Добавление марганца также приводит снижению тангенса диэлектрических потерь, однако, при этом, диэлектрическая проницаемость образца существенно снижается.

Сравнение вольт-фарадных характеристик образцов представлено на рисунке 2. Напряжение подавалось при помощи электрометра Keysight B2987A. Емкостные

характеристики измерялась с помощью L,C,R Agilent Technologies E4980A, при комнатной температуре, на частоте 1 МГц.

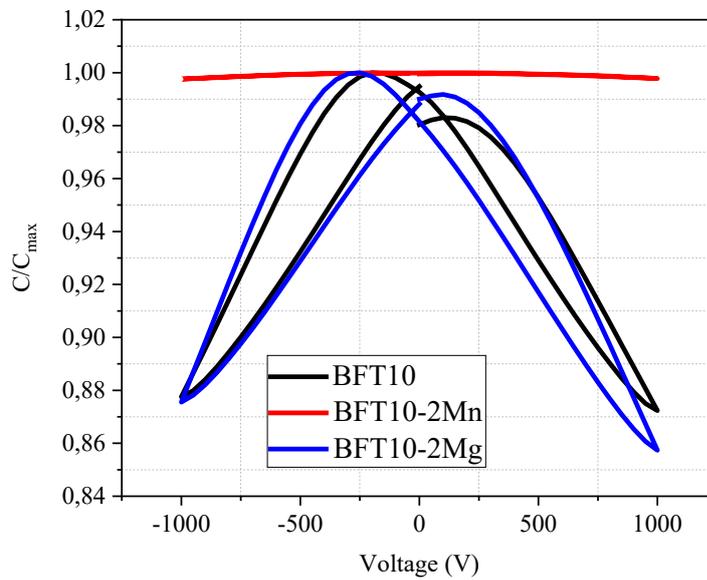


Рисунок 2. Вольт-фарадные характеристики образцов титаната-феррита бария, легированного магнитными ионами

Керамика BFT10 показала управляемость в 13%, а BFT10-2Mg 14.5%. Образец BFT10-2Mn обладает самой низкой управляемостью, которая составила 0,03 %.

Вольт-амперные характеристики измерялись при помощи ячейки, подключенной к электрометру Keysight B2987A. На рисунке 3 представлены зависимости плотности тока от напряженности электрического поля для образцов титаната-феррита бария и титаната-феррита бария, легированных магнием и марганцем.

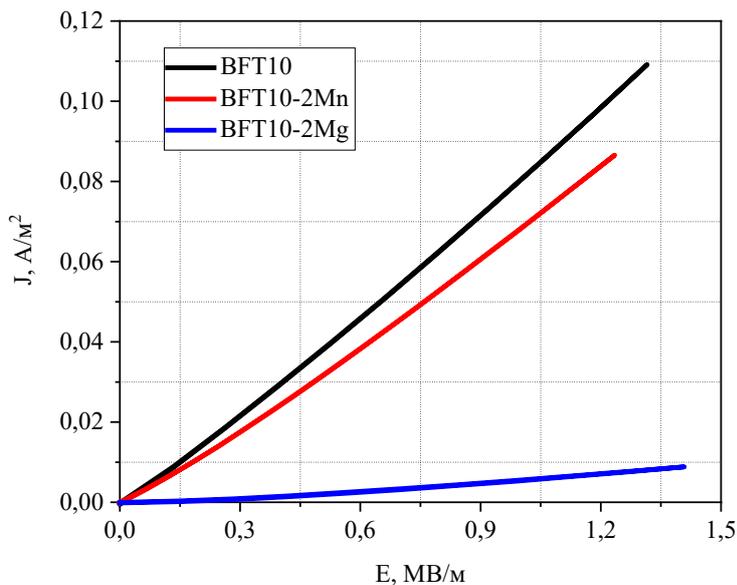


Рисунок 3. Зависимости плотности тока от напряженности электрического поля для BFT10, BFT10-Mn и BFT10-Mg

Полученные зависимости свидетельствуют о снижении проводимости в легированных образцах, при этом наибольшее снижение показал образец ВFT10-Mg.

3. Заключение

Результаты исследования показали, что использование магния, в качестве легируемой добавки для титаната-феррита бария, существенно улучшает диэлектрические свойства материала. Более высокая проводимость чистого титаната-феррита бария, в отличии от легированных аналогов, вероятнее всего, объясняется дисбалансом заряда, вызванного кислородными вакансиями. Заряженные вакансии O^{-2} , возникающие при формировании структур в воздушной среде, считаются подвижными, способными мигрировать под действием приложенного электрического поля и, таким образом, вносить вклад в электропроводность [4]. Замещение титана Ti^{4+} такими ионами как Mn^{2+} и Mg^{2+} позволяет скомпенсировать дисбаланс донорных носителей.

Список литературы

1. Eerenstein W., Mathur N. D., Scott J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials //nature. – 2006. – Т. 442. – №. 7104. – С. 759-765.
2. Vopson M. M. Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications //Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. – 2015. – Т. 40. – №. 4. – С. 223-250.
3. Singh M. P. et al. Correlation between structure and properties in multiferroic $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3/BaTiO_3$ superlattices //Journal of applied physics. – 2006. – Т. 99. – №. 2. – С. 024105.
4. Tyunina M. Conductivity in ferroelectric barium titanate: electrons versus oxygen vacancies //IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control. – 2020. – Т. 68. – №. 2. – С. 296-302.