05

Влияние интенсивной механической обработки на диэлектрические и магнитные свойства титаната бария

© Н.А. Толстых[1], Е.В. Иевлева[1], Л.Н. Коротков[1], Ч. Ли[2], А.А. Александров[2], К.Г. Абдулвахидов[2]

[1] Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия
[2] Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия
E-mail: l_korotkov@mail.ru

Поступило в Редакцию 25 ноября 2024 г.
В окончательной редакции 5 января 2025 г.
Принято к публикации 22 января 2025 г.

Изучено влияние силового воздействия в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) на диэлектрическую проницаемость (ε) и магнитный отклик нанокристаллического титаната бария. Обнаружено заметное увеличение намагниченности насыщения $BaTiO_3$ в результате СВСД, что связывается с повышением в нем плотности дислокаций. Отжиг при температуре 1300 °C исходного и подвергшегося СВСД образцов приводит к существенному увеличению ε. Вместе с тем диэлектрическая проницаемость подвергшегося обработке образца ниже, чем для исходного, что указывает на более высокое содержание в нем дефектов решетки.

Ключевые слова: сдвиговые деформации, дефекты решетки, слабый магнетизм, диэлектрические свойства.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60234.20198

Сегнетоэлектрики в виде монокристаллов, тонких пленок и керамик широко применяются в приборах СВЧ, устройствах акустоэлектроники, приборах электронной памяти и др. [1,2]. Одним из наиболее востребованных в практическом отношении сегнетоэлектриков является титанат бария ($BaTiO_3$) и твердые растворы на его основе. Выше температуры Кюри $T_C \approx 120$ °C $BaTiO_3$ имеет простую кубическую решетку $Pm\bar{3}m$. Ниже T_C он переходит в сегнетоэлектрическую фазу с тетрагональной кристаллической решеткой ($P4mm$). С дальнейшим понижением температуры реализуется переход в орторомбическую фазу $Amm2$ при температуре $T_1 \approx 5$ °C, а затем (около -90 °C) в ромбоэдрическую фазу $R3m$ [1].

Физические свойства $BaTiO_3$ зависят от технологии его получения. В частности, объемный титанат бария является диамагнетиком, но в нанокристаллическом состоянии он приобретает свойства слабого ферромагнетика [3–5]. Магнетизм ультрадисперсного $BaTiO_3$ связан с кислородными вакансиями (V_O), локализованными преимущественно на поверхности частиц. Они формируют комплексы $Ti^{3+}-V_O$ и $Ti^{3+}-O$ в частицах $BaTiO_3$, в которых ионы Ti^{3+} обладают нецелочисленным спином в состоянии d^1 [3–5].

Заметное влияние на физические свойства материалов оказывает силовое воздействие в сочетании со сдвиговой деформацией (СВСД) [6,7]. Эффект связан с формированием в образце механических напряжений, релаксация которых приводит к различного рода дефектам: дислокациям, пластической деформации и распаду частиц вещества на множество более мелких.

Цель настоящей работы — экспериментально исследовать влияние сдвиговых деформаций на структуру, диэлектрические и магнитные свойства титаната бария.

Порошок $BaTiO_3$ был синтезирован по керамической технологии. В качестве исходных компонентов использовали $BaCO_3$ и TiO_2 марки чда. Твердофазный синтез осуществляли на воздухе при температуре 1300 °C в течение 2 h. Синтезированный материал подвергли предварительному четырехчасовому помолу в планетарной мельнице „DECO-PBM-V-OUL“ с использованием стаканов и шаров из оксида циркония.

Часть полученного порошка подвергли дополнительной механической обработке, сочетающей силовое воздействие со сдвиговой деформацией, с использованием наковален Бриджмена из карбида вольфрама под давлением 175 MPa в течение 40 min.

Рентгенофазный анализ, проведенный при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра D2 Phaser (Bruker, Germany) (излучение CuK_α, $K_{\alpha1} = 1.54060$ Å, $K_{\alpha2} = 1.54443$ Å, шаг $\Delta 2\theta = 0.01°$, время сбора данных $\tau = 0.1$ s), показал, что полученный материал обладает тетрагональной кристаллической решеткой ($P4mm$). Размер области когерентного рассеяния, определенный по методу Вильямсона–Холла, для исходного и подвергшегося СВСД образцов составил около 27 nm, параметры тетрагональной ячейки $a \approx 3.995$ Å и $c \approx 4.027$ Å.

Измерения диэлектрической проницаемости (ε) и тангенса угла диэлектрических потерь (tgδ) проводили на образцах в форме диска диаметром 10 mm и толщиной около 0.7 mm в интервале температур 20–500 °C на частоте 10 kHz.

Для измерений зависимости намагниченности M от напряженности магнитного поля H около 6 mg порошка $BaTiO_3$ насыпали на специальную пленку PARAFILM „M“, заворачивали и формировали сферу (шарик). Шарик фиксировали в цилиндрической кюве-

те, которая привинчивалась к стержню вибрационного магнитометра LakeShore 7404. Чувствительность магнитометра составляла 0.1 μemu, что позволяло уверенно принимать сигнал от образца.

Измерения проводили при комнатной температуре с использованием вибрационного магнитометра LakeShore 7404 в полях напряженностью до ± 10 kOe.

Кривые намагничивания $M(H)$ для исследуемых материалов показаны на вставке к рис. 1. Зависимости $M(H)$ можно представить как суперпозицию вкладов ферромагнитной и диамагнитной составляющих намагниченности. Петли $M(H)$, полученные после выделения диамагнитного вклада, для всех исследованных образцов изображены на рис. 1. Они имеют типичную форму петель ферромагнитного гистерезиса, наблюдавшихся ранее для наночастиц титаната бария [3–5].

Полученные петли магнитного гистерезиса свидетельствуют о наличии как в исходном, так и в подвергшемся СВСД образце дефектов, содержащих комплексы $Ti^{3+}-V_O$ и $Ti^{3+}-O$.

Коэрцитивная сила (H_c) для обоих образцов практически одинакова (см. рис. 1 и таблицу). Однако намагниченность насыщения (M_s) и остаточная намагниченность (M_r) титаната бария, подвергшегося СВСД, вдвое больше, чем у исходного порошка, что указывает на более высокую концентрацию в нем „магнитных ионов“, при том что по данным рентгенодифракционного эксперимента средние размеры области когерентного рассеяния приблизительно совпадают. Это позволяет предположить, что в ходе СВСД комплексы типа $Ti^{3+}-V_O$ и $Ti^{3+}-O$ формируются не только на поверхностях нанокристаллитов, но и внутри них, вероятно на дислокациях [5], существенное возрастание плотности которых происходит при СВСД-обработке [6].

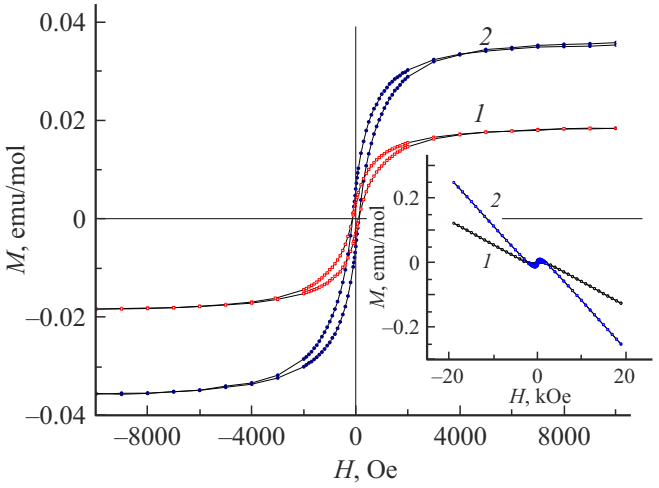


Рис. 1. Зависимости $M(H)$ для исходного (*1*) и подвергшегося СВСД (*2*) порошка $BaTiO_3$ после вычитания диамагнитного отклика. На вставке — полные зависимости $M(H)$.

Параметры петель магнитного гистерезиса $BaTiO_3$

Образец	H_c, Oe	M_r, emu/mol	M_s, emu/mol
Исходный	127.2	0.0032	0.019
Подвергшийся СВСД	122.2	0.006	0.036

Для проведения диэлектрических исследований было проведено спекание при температурах 1000 и 1300 °C порошковых материалов в форме диска диаметром 10 mm и толщиной 0.7 mm. Измерения диэлектрической проницаемости (ε) осуществляли с помощью измерителя иммитанса E7-20 на частоте 10 kHz в режиме нагрева в интервале 20–500 °C.

Зависимости $\varepsilon(T)$ имеют характерный для $BaTiO_3$ вид (рис. 2). С понижением температуры наблюдается быстрый рост диэлектрической проницаемости, которая достигает максимума в окрестностях T_C, ниже которой в некотором интервале температур происходит спад ε вплоть до температур, близких к $T_1 \approx 5$ °C.

Кривые $\varepsilon(T)$, полученные для образцов, спеченных при температуре 1000 °C, в значительной степени совпадают. Оба образца характеризуются относительно невысокой диэлектрической проницаемостью и слабовыраженным, размытым максимумом ε в окрестностях $T_C \approx 133$ °C. Сравнительно низкую диэлектрическую

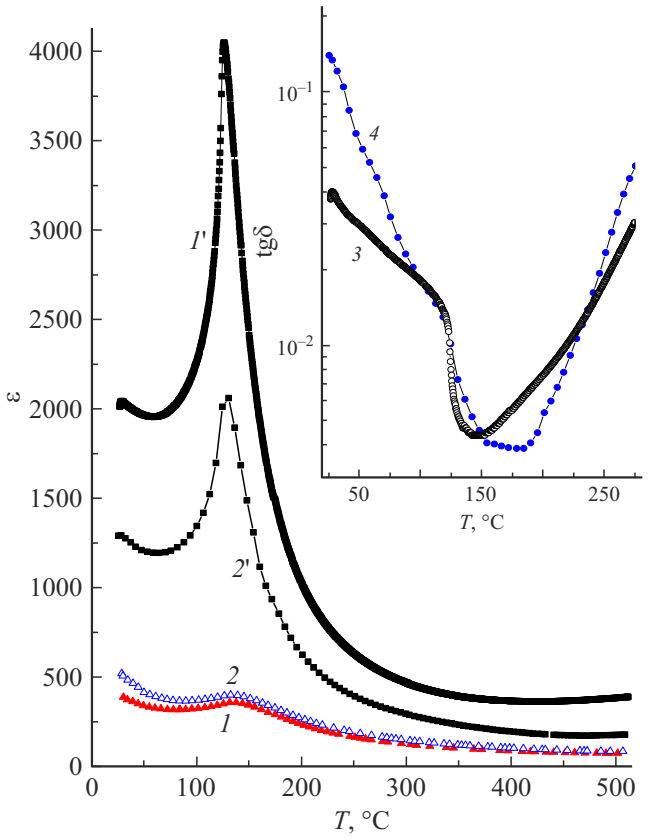


Рис. 2. Температурные зависимости ε для исходного (*1*, *1′*) и подвергшегося СВСД (*2*, *2′*) керамических образцов $BaTiO_3$, спеченных при температурах 1000 (*1*, *2*) и 1300°C (*1′*, *2′*). На вставке — температурные зависимости tgδ для исходного (*3*) и подвергшегося СВСД (*4*) образцов, спеченных при температуре 1300 °C.

проницаемость обоих образцов естественно связать с их значительной пористостью, а также высокой степенью дефектности и остаточными механическими напряжениями. На наличие последних указывают существенно размытые максимумы ε вблизи T_C, которые несколько смещены в сторону высоких температур по сравнению с наблюдаемыми для обычной керамики $BaTiO_3$ [1]. Причины такого смещения пока не выяснены, однако можно предположить, что оно может быть вызвано остаточными упругими напряжениями подобно тому, как это происходит в эпитаксиальных сегнетоэлектрических пленках [8].

В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что отжиг образцов при 1300 °C приводит к понижению температуры Кюри до ~ 127 °C. Наряду с этим происходит существенное возрастание ε обоих материалов и формирование четкого пика ε вблизи T_C.

Диэлектрическая проницаемость образца, подвергшегося СВСД, после отжига при температуре 1300 °C заметно меньше, чем у исходного (ср. кривые *1′* и *2′* на рис. 2), а диэлектрические потери в сегнетоэлектрической фазе, где они преимущественно обусловлены взаимодействием доменных границ с дефектами решетки [9], наоборот, больше (вставка к рис. 2). Это указывает на то, что образец, подвергшийся СВСД, содержит более высокую концентрацию дефектов, которые сохраняются даже после высокотемпературного термического отжига.

По-видимому, такими дефектами являются дислокации, которые могут быть ответственны за увеличение намагниченности насыщения в образце, подвергшемся СВСД.

Таким образом, эксперимент показал, что как исходный порошок титаната бария, так и порошок, подвергшиеся СВСД-обработке, обладают слабым магнетизмом при комнатной температуре. СВСД привело к заметному увеличению намагниченности насыщения. С учетом характера воздействия СВСД сделано предположение, что повышение M_s частиц $BaTiO_3$ связано с ростом в них плотности дислокаций, в которых из-за нарушения химических связей можно ожидать появления ионов Ti^{3+}, обладающих нескомпенсированным магнитным моментом.

Установлено, что дефекты решетки, вызванные интенсивной сдвиговой деформацией, обладают высокой устойчивостью к высокотемпературному термическому отжигу, что отражается в более слабом диэлектрическом отклике обработанного образца в сравнении с исходным после их термического отжига при температуре 1300 °C.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке РНФ (проект № 24-22-20054) и Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета („Приоритет-2030“).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] М. Лайнс, А. Гласс, *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы* (Мир, М., 1981). [M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and application of ferroelectrics and related materials* (Clarendon Press, Oxford, 1977).].
[2] К.А. Воротилов, В.М. Мухортов, А.С. Сигов, *Интегрированные сегнетоэлектрические устройства* (Энергоатомиздат, М., 2011).
[3] K. Siemek, A. Olejniczak, L.N. Korotkov, P. Konieczny, A.V. Belushkin, Appl. Surf. Sci., **578**, 151807 (2022). DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.151807
[4] T.L. Phan, P. Zhang, D.S. Yang, D. Thanh, D.A. Tuan, S.C. Yu, C. Natio, J. Appl. Phys., **113**, 17E305 (2013). DOI: 10.1063/1.4799473
[5] S.G. Bahoosh, S. Trimper, J.M. Wesselinowa, Phys. Status Solidi RRL, **5** (10-11), 382 (2011). DOI: 10.1002/pssr.201105419
[6] K.G. Abdulvakhidov, M.A. Sirota, A.P. Budnyk, T.A. Lastovina, B.K. Abdulvakhidov, S.A. Sadykov, P.S. Plyaka, A.V. Soldatov, J. Phys.: Condens. Matter, **31**, 135402 (2019). DOI: 10.1088/1361-648X/aafebe
[7] К.Г. Абдулвахидов, М.А. Витченко, И.В. Мардасова, Э.Н. Ошаева, ЖТФ, **78** (5), 131 (2008). [K.G. Abdulvakhidov, M.A. Vitchenko, I.V. Mardasova, E.N. Oshaeva, Tech. Phys., **53** (5), 661 (2008). DOI: 10.1134/S1063784208050228].
[8] K. Komatsu, I. Suzuki, T. Aoki, Y. Hamasaki, S. Yasui, M. Itoh, T. Taniyama, Appl. Phys. Lett., **117**, 072902 (2020). DOI: 10.1063/5.0013484
[9] S.A. Gridnev, Ferroelectrics, **266**, 171 (2002). DOI: 10.1080/00150190211452