

УДК 537.31

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ТИТАНАТА БАРИЯ, ТИТАНАТА СТРОНЦИЯ И СМЕСЕВОГО НАНОКОМПОЗИТА НА ИХ ОСНОВЕ

© 2019 г. Н. А. Толстых<sup>1</sup>, Т. Н. Короткова<sup>2, \*</sup>, Ф. Д. Аль Джаафари<sup>1</sup>, М. А. Каширин<sup>1</sup>,  
Ю. А. Федотова<sup>3</sup>, Н. А. Емельянов<sup>4</sup>, Л. Н. Коротков<sup>1</sup>, Ю. В. Касюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский государственный технический университет”, Воронеж, Россия

<sup>2</sup>Федеральное государственное казенное образовательное учреждение высшего образования  
“Воронежский институт Министерства внутренних дел Российской Федерации”, Воронеж, Россия

<sup>3</sup>Научно-исследовательское учреждение “Институт ядерных проблем”  
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
“Курский государственный университет”, Курск, Россия

\*E-mail: l\_korotkov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.11.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 27.05.2019 г.

В интервале температур 100–470 К изучены температурные зависимости диэлектрической проницаемости и интенсивности третьей гармоники для образцов титаната бария, титаната стронция и смешанного композита  $0.5\text{BaTiO}_3-0.5\text{SrTiO}_3$ , со средним размером кристаллитов около 100 нм. Получены петли магнитного гистерезиса для образцов  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  демонстрирующих при комнатной температуре сопоставимые значения спонтанной намагниченности. Обсуждается влияние термической обработки на магнитные свойства образцов нанокристаллического титаната стронция. Показано, что их спонтанная намагниченность уменьшается в результате термообработки.

DOI: 10.1134/S0367676519090278

Наноструктурированные сегнетоэлектрики обладают отличными от объемных структур свойствами, которые позволили активно применять их в различных приборах и устройствах электроники и техники СВЧ [1, 2].

К числу наиболее востребованных наноматериалов относятся сегнетоэлектрик — сегнетоэластик титанат бария ( $\text{BaTiO}_3$ ), виртуальный сегнетоэлектрик — сегнетоэластик титанат стронция ( $\text{SrTiO}_3$ ), их твердые растворы и композиты на их основе. К примеру, композитные материалы на основе наночастиц титаната бария в полимерной матрице являются перспективными материалами для создания конденсаторов, поскольку одновременно обладают высокими значениями диэлектрической проницаемости и напряжения пробоя, а также хорошими механическими свойствами.

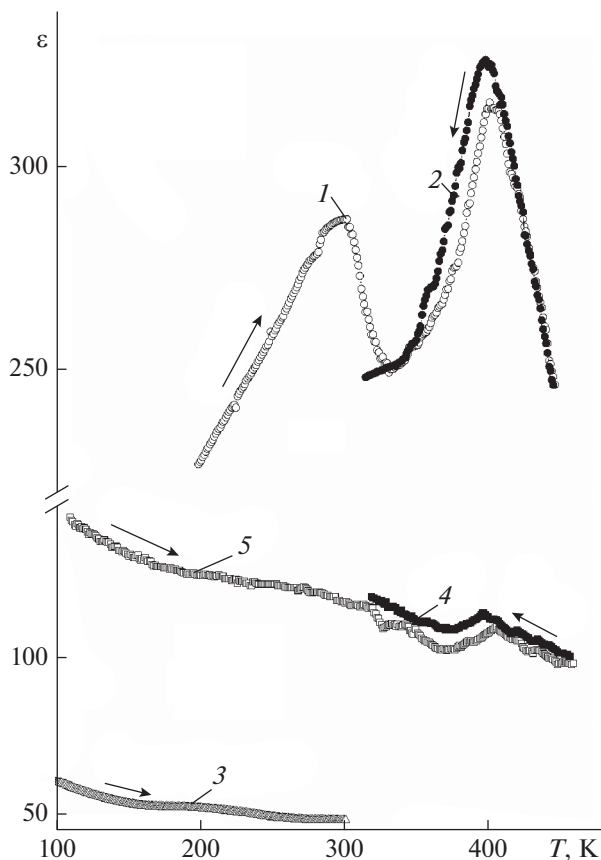
Наряду с уникальными электрофизическими свойствами, присущими наноструктурированным  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ , недавно было обнаружено, что наночастицы этих соединений обладают свойствами,

совершенно не типичными для его объемного состояния. Экспериментально было показано [3–5], что ультрадисперсный титанат бария является ферромагнетиком несмотря на то, что в его составе отсутствуют так называемые “магнитные атомы”.

Предполагается, что магнетизм является универсальным свойством наночастиц, связанным с высокой концентрацией дефектов на их поверхности, создающих электронные состояния, обладающие нескомпенсированным магнитным моментом [3]. Однако природа этого явления к настоящему времени изучена слабо.

Значительное влияние на свойства наночастиц сегнетоэлектрических материалов оказывают их геометрические размеры, форма, дефекты кристаллической решетки и многие другие факторы, существенно зависящие от технологии получения материала.

Цель настоящей работы заключается в получении совокупности экспериментальных данных о диэлектрических и магнитных свойствах



**Рис. 1.** Температурные зависимости  $\epsilon$  для нанокристаллических образцов  $\text{BaTiO}_3$  (1 и 2),  $\text{SrTiO}_3$  (3) и нанокompозита  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  (4 и 5), полученные в ходе нагрева (1, 3 и 5) и охлаждения (2 и 4).

наноструктурированной керамики титаната бария, титаната стронция и смешанного композита на их основе.

Для проведения эксперимента использовали порошки титаната бария, и титаната стронция, произведенные фирмой “Sigma-Aldrich” со средним размером частиц около 100 нм. Наряду с этим по керамической технологии были синтезированы соединения  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$ . Их помол в планетарной мельнице позволил получить ультрадисперсные порошки со средним размером частиц  $\approx 100$  нм. Из них были спрессованы образцы  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  и смешанного композита  $0.5\text{BaTiO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$  в виде дисков диаметром 10 и толщиной 1 мм. Образцы подвергались термическому отжигу при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

Анализ дифрактограмм, полученных при комнатной температуре с использованием рентгеновского дифрактометра “Bruker D2 Phaser” ( $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение), показал формирование кубической фазы  $m3m$  в образцах титаната стронция и тетрагональной фазы  $4mm$  в образцах титаната бария. Для композита  $0.5\text{BaTiO}_3\text{--}0.5\text{SrTiO}_3$  обнару-

жено присутствие фаз обоих компонентов, в то же время каких-либо признаков образования твердого раствора  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  не выявлено. Оценки размеров области некогерентности, сделанные по методу Дебая–Шерера, показали, что во всех случаях она колеблется в пределах  $100 \pm 15$  нм.

Измерения диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  осуществляли с помощью измерителя иммитанса E7-20 в ходе нагрева (охлаждения) образца.

Изучение диэлектрической нелинейности проводили методом параллельного гармонического анализа. Измеряли напряжения третьей гармоники  $U_3$ , выделяемой из спектра сигнала с помощью селективного вольтметра типа В6-9.

Зависимости намагниченности  $M$  материала от напряженности  $H$  магнитного поля были получены с использованием вибрационного магнетометра в полях напряженностью до  $\pm 10000$  Э.

На температурной зависимости диэлектрической проницаемости для нанокристаллического  $\text{BaTiO}_3$  (рис. 1), полученной в ходе нагрева, присутствуют два характерных максимума. Один – вблизи  $T_C \approx 402$  К – соответствует фазовому переходу между параэлектрической кубической ( $m3m$ ) и тетрагональной сегнетоэлектрической ( $4mm$ ) фазами. Второй – регистрируемый около температуры  $T_2 \approx 300$  К, связан с переходом между сегнетоэлектрическими ( $4mm$ ) и ромбической ( $mm2$ ) фазами. В ходе охлаждения образца максимум  $\epsilon$ , соответствующий  $T_C$ , смещается приблизительно на 4 К вниз по оси температур, что свидетельствует о том, что сегнетоэлектрический фазовый переход является переходом первого рода, так же, как и в каноническом (объемном)  $\text{BaTiO}_3$ .

В отличие от канонического титаната бария, зависимость  $\epsilon(T)$  для которого изображена на вставке к рис. 2, температуры  $T_C$  и  $T_2$  смещены в направлении высоких температур приблизительно на 4 К, а соответствующие им максимумы  $\epsilon$  размыты. При этом величина  $\epsilon$  для исследуемого материала заметно ниже, чем в случае объемного  $\text{BaTiO}_3$  [6].

Диэлектрическая проницаемость нанокристаллического  $\text{SrTiO}_3$  (кривая 3 на рис. 1) в условиях эксперимента монотонно убывает с повышением температуры, не испытывая каких-либо аномалий.

В случае композиционного материала на фоне спадающей зависимости  $\epsilon(T)$  наблюдается отчетливый максимум  $\epsilon$  в окрестностях 400 К, соответствующий температуре сегнетоэлектрического фазового перехода в частицах  $\text{BaTiO}_3$ . Это обстоятельство указывает на то, что формирование композита  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  произошло без образования твердого раствора между его компонентами. При циклическом изменении температуры имеет место характерный для фазового перехода перво-

го рода гистерезис  $T_C$ . Аномалий  $\epsilon$ , обусловленных переходом между фазами  $4mm$  и  $mm2$ , в ходе эксперимента не обнаружено.

Характерное свойство сегнетоэлектриков – их диэлектрическая нелинейность, приводящая к появлению высших гармоник в спектре сигнала при подаче на образец гармонического напряжения. В случае исследуемого титаната стронция высшие гармоники в спектре сигнала не наблюдались, что позволяет заключить, что при доступных в эксперименте температурах данный материал представляет собой линейный диэлектрик.

В отличие от титаната стронция, нанокристаллический  $BaTiO_3$  переходит в сегнетоэлектрическую фазу ниже  $T_C \approx 400$  К. В этой области температур регистрируется появление третьей гармоники  $U_3$ , интенсивность которой существенно зависит от температуры (рис. 2).

Вблизи  $T_C$  кривая  $U_3(T)$  проходит через выраженный, почти симметричный максимум, выше которого интенсивность сигнала падает. Вид зависимостей  $U_3(T)$ , полученных в ходе нагрева и охлаждения образца существенно не отличается, однако можно отметить наличие температурного гистерезиса  $U_3$ , аналогичного гистерезису  $\epsilon$ . В отличие от объемного  $BaTiO_3$ , где третья гармоника уже чуть выше  $T_C$  приближается к нулю (вставка к рис. 2), для нанокристаллического образца интенсивность  $U_3$  остается высокой и при температурах существенно превышающих температуру Кюри. Это, так же, как и широкий пик  $\epsilon$ , указывает на сильное размытие сегнетоэлектрического фазового перехода.

Поскольку исследуемый образец  $BaTiO_3$  химически однороден, можно предположить, что причиной размытия перехода стали неоднородные упругие напряжения и дефекты, появившиеся вследствие помола синтезированного порошка в планетарной мельнице. Уместно заметить, что в случае образцов приготовленных из порошков с размерами частиц около 100 нм, синтезированных гидротермальным способом (фирма Sigma Aldrich), размытия сегнетоэлектрического фазового перехода не наблюдалось [7].

Аномалия, связанная с фазовым переходом  $mm2 \rightarrow 4mm$  вблизи 300 К, проявляется в виде небольшого излома на зависимости  $U_3(T)$ , полученной в ходе нагрева образца.

В случае композита  $BaTiO_3-SrTiO_3$  интенсивность третьей гармоники существенно меньше (рис. 2). На зависимостях  $U_3(T)$ , наблюдаемых как при нагреве, так и при охлаждении образца, отчетливо виден размытый максимум, соответствующий сегнетоэлектрическому фазовому переходу в частицах  $BaTiO_3$ . Вместе с тем, в отличие от номинально чистого  $BaTiO_3$ , каких-либо отчетливых аномалий, которые можно было бы од-

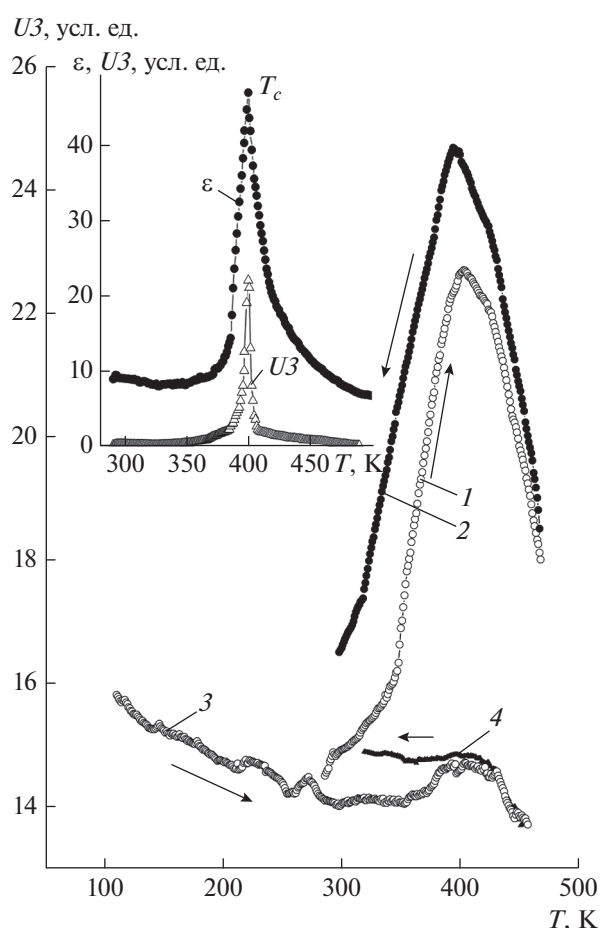


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности третьей гармоники для нанокристаллического  $BaTiO_3$  (1 и 2) и нанокompозита  $BaTiO_3-SrTiO_3$  (3 и 4), полученные в ходе нагрева (1 и 3) и охлаждения (2 и 4). На вставке – температурные зависимости  $\epsilon$  и  $U_3$  для микрокристаллического  $BaTiO_3$ .

нозначно связать с низкотемпературными фазовыми переходами во включениях титаната бария, не выявлено.

С понижением температуры происходит рост  $U_3$ , который, по-видимому, обусловлен повышением диэлектрической проницаемости частиц титаната стронция.

Это связано с тем, что в смесевом композите частицы разных сортов можно представить в виде цепочек последовательно соединенных конденсаторов с большой и маленькой емкостью,  $BaTiO_3$  и  $SrTiO_3$  соответственно. Приложенное электрическое напряжение распределяется обратно пропорционально емкости конденсаторов (частиц), которая определяется их  $\epsilon$ . Поэтому рост диэлектрической проницаемости частиц титаната стронция приводит к увеличению напряженности электрического поля в частицах титаната бария и, сле-

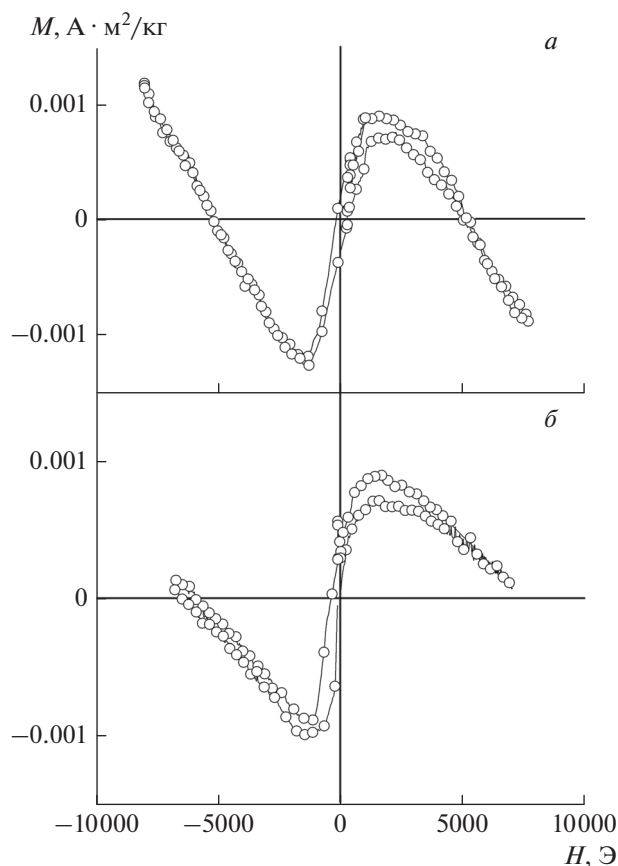


Рис. 3. Зависимости  $M(H)$  для керамического нанокристаллического образца титаната стронция, полученные до (а) и после (б) его отжига в атмосфере водорода при  $700^\circ\text{C}$ .

довательно, интенсивности генерируемой ими гармоники  $U_3$ .

Известно, что наноструктурированные  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  обладают слабым ферромагнетизмом [3–5]. В работах [3, 8] высказывалось мнение о том, что ответственными за появление магнитного взаимодействия в сложных оксидах со структурой перовскита являются вакансии атомов кислорода, локализованные преимущественно на поверхности наночастиц. В исследуемых материалах кислородные вакансии могут быть созданы путем их отжига в атмосфере водорода. Действительно, ранее было обнаружено, что отжиг в водороде нанокристаллического  $\text{BaTiO}_3$  приводит к заметному повышению его намагниченности [8].

В связи с этим представляло интерес определить влияние режима термообработки на магнитные свойства титаната стронция в сравнении с титанатом бария.

На рис. 3 показаны зависимости удельной намагниченности от напряженности магнитного поля для образца титаната стронция до (рис. 3а)

и после его отжига в атмосфере водорода в течение 2 часов при температуре  $700^\circ\text{C}$  (рис. 3б). Специфическая форма полученных кривых  $M(H)$  обусловлена совокупностью вкладов ферромагнитной и диамагнитной составляющих. После вычитания последней зависимости  $M(H)$  приобретают вид обычных петель магнитного гистерезиса (рис. 4, кривые а и б). Оценки удельной диамагнитной восприимчивости дают значения  $4.1 \cdot 10^{-7}$  и  $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}$  соответственно для исходного образца и того же образца после отжига в водороде. Можно увидеть, что отжиг обуславливает уменьшение как абсолютного значения диамагнитной восприимчивости, так и спонтанной намагниченности ( $M_s$ ), которая составила приблизительно  $0.02$  и  $0.013 \text{ А} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$  соответственно до и после отжига образца.

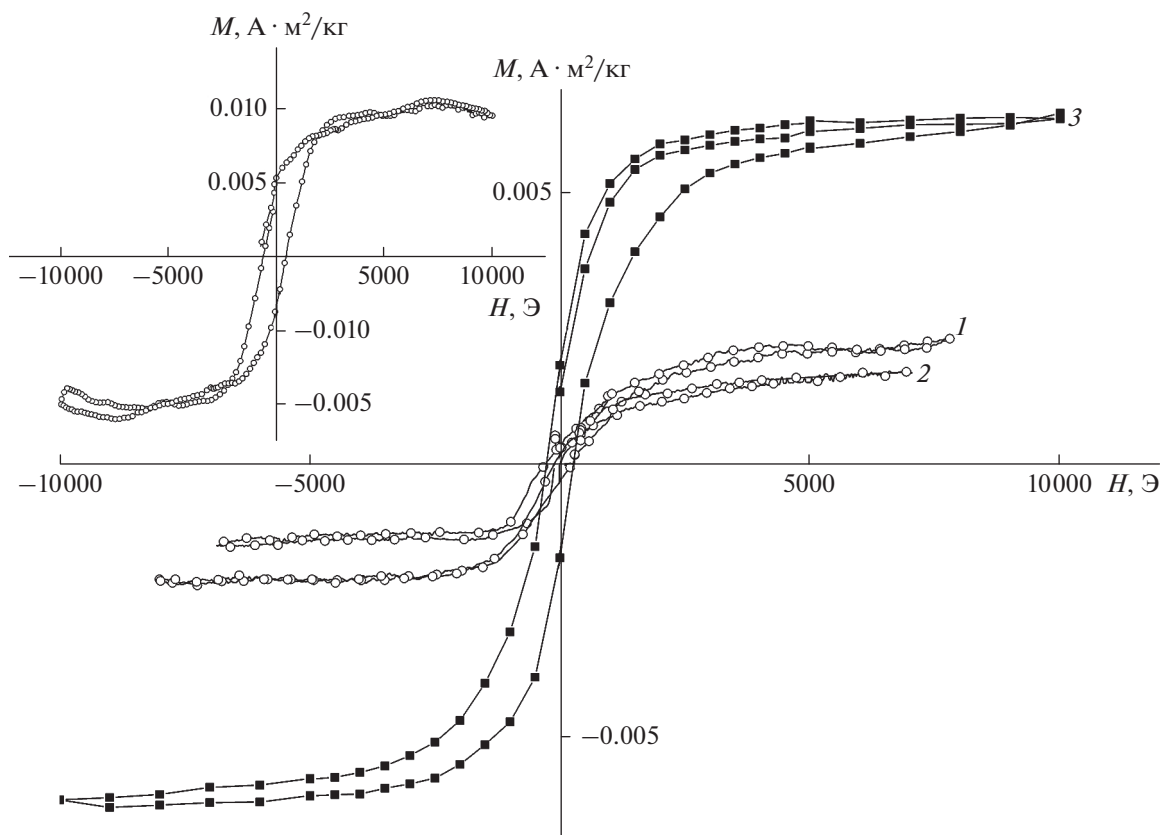
Наблюдаемое в результате термообработки изменение  $M_s$  кардинально отличается от того, что было обнаружено ранее для наноструктурированного титаната бария, для которого отжиг в атмосфере водорода приводит к заметному увеличению спонтанной намагниченности [8], что связывается с образованием вакансий атомов кислорода  $V_O^0$  [9]. По-видимому, термообработка нанокристаллического титаната стронция, проведенная в условиях эксперимента, не привела к заметному росту концентрации вакансий этого типа. Но вместе с тем она обусловила частичный отжиг дефектов, электронные состояния которых дают вклад в ферро- и диамагнитный отклики.

Действительно, намагниченность порошка титаната стронция со средними размерами частиц около  $100 \text{ нм}$ , измеренная после помола и последующего отжига в течение 1 ч при температуре  $350^\circ\text{C}$ , оказалась заметно выше (рис. 4, кривая 3), чем для образца  $\text{SrTiO}_3$ , полученного спеканием при  $1000^\circ\text{C}$ .

Сравнение петель магнитного гистерезиса для нанокристаллических титаната стронция (рис. 4) и титаната бария (вставка на рис. 4) показывает, что спонтанная намагниченность нанокристаллического титаната бария в условиях нашего эксперимента несколько выше, чем намагниченность  $\text{SrTiO}_3$  с такими же размерами частиц.

Подводя итог работе, отметим основные результаты экспериментов.

Обнаружено, что сегнетоэлектрический фазовый переход в нанокристаллическом титанате бария, полученным путем спекания шихты предварительно механически помолотой до размеров частиц около  $100 \text{ нм}$ , размыт и реализуется при температуре приблизительно на  $4 \text{ К}$  выше, чем в объемном материале. Интенсивность третьей гармоники, как в параэлектрической, так и в сегнетоэлектрической фазе сравнительно медленно убывает по мере удаления от  $T_C$  в отличие от случая



**Рис. 4.** Петли магнитного гистерезиса, построенные после выделения диамагнитного вклада для керамических нанокристаллических образцов титаната стронция (1 и 2) и исходного порошка  $\text{SrTiO}_3$  (3). Кривая (2) получена после отжига керамического образца в водороде при  $700^\circ\text{C}$ . На вставке – зависимость  $M(H)$  для керамического нанокристаллического образца  $\text{BaTiO}_3$ .

микроструктурного  $\text{BaTiO}_3$ , где наблюдается узкий пик  $U\beta$  вблизи температуры Кюри.

Для нанокристаллического титаната стронция в интервале температур  $100\text{--}300\text{ K}$  имеет место монотонное повышение  $\epsilon$  с понижением температуры.

Композит  $\text{BaTiO}_3\text{--SrTiO}_3$  характеризуется максимумами диэлектрической проницаемости и интенсивности третьей гармоники вблизи температуры сегнетоэлектрического фазового перехода в частицах  $\text{BaTiO}_3$ . С понижением температуры происходит монотонное возрастание, как  $\epsilon$ , так и  $U\beta$ .

Эксперимент показал, что нанокристаллические  $\text{BaTiO}_3$  и  $\text{SrTiO}_3$  демонстрируют слабый ферромагнетизм при комнатной температуре, при этом значения  $M_s$  обоих материалов сопоставимы. Установлено, что термообработка понижает, как спонтанную намагниченность, так и диамагнитную восприимчивость титаната стронция, что естественно связать со снижением концентрации дефектов решетки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-52-00039 Бел\_а и БРФФИ, договор № Ф18Р-242.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kim P., Doss N.M., Tillotson J.P. et al. // ACS Nano. 2009. V. 3. № 9. P. 2581.
2. Bao D., Rajab K.Z., Hao Y. et al. // New J. Phys. 2011. V. 13. Art. № 103023.
3. Sundaresan A.C.N., Rao R. // Nano Today. 2009. V. 4. № 1. P. 96.
4. Phan T.-L., Zhang P., Yang D.S. et al. // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 17E305.
5. Potzger K., Osten J., Levin A.A. et al. // J. Magn. Mater. 2011. V. 323. P. 1551.
6. Иона Ф., Ширани Д. Сегнетоэлектрические кристаллы. М.: Мир, 1965. 556 с.
7. Korotkov L.N., Al Mandalawi W.M., Emelianov N.A. et al. // Eur. Phys. J. Appl Phys. 2017. V. 80. Art. № 10401.
8. Emelianov N.A., Korotkov L.N., Al Mandalawi W.M. et al. // 2018 IEEE ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conf. (IFAAP). (Hiroshima, 2018). P. 1.
9. Raeliarijaona A., Fu H. // Phys. Rev. B. 2017. V. 96. Art. № 144431.