

УДК 666.653

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО
МАНГАНИТА ЛАНТАНА**

Бука А.В.¹, Дятлова Е.М.¹, Попов Р.Ю.¹, Гундилович Н.Н.¹, Колонтаева Т.В.²

¹Белорусский государственный технологический университет

²Белорусский национальный технический университет

Минск, Республика Беларусь

Аннотация. Методом высокотемпературного спекания получены материалы на основе модифицированного манганита лантана, изучены основные диэлектрические свойства (диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь); установлены зависимости состав-свойство полученных материалов.

Ключевые слова: манганит лантана, диэлектрическая проницаемость, тангенс угла диэлектрических потерь, ионы-модификаторы.

**DIELECTRIC PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON MODIFIED
LANTHANUM MANGANITE**

Buka A.¹, Dyatlova E.¹, Popov R.¹, Hundzilovich N.¹, Kolontaeva T.²

¹Belarusian State Technological University

²Belarusian National Technical University

Minsk, Republic of Belarus

Abstract. Materials based on modified lanthanum manganite were obtained by high-temperature sintering, the main dielectric properties (permittivity, tangent of the dielectric loss angle) were studied; the composition-property dependences of the obtained materials were established.

Key words: lanthanum manganite, permittivity, dielectric loss angle tangent, modifier ions.

Адрес для переписки: Колонтаева Т.В., пр. Независимости, 65, г. Минск, 220113, Республика Беларусь

e-mail: bntu@bntu.by

Целью данного исследования является синтез и исследование диэлектрических свойств (диэлектрическая проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь) керамики на основе модифицированного манганита лантана и установление зависимости указанных свойств от вида и содержания иона-модификатора. Данные материалы применяются в качестве датчиков и сенсоров магнитных полей, твердотопливных элементов питания, катализаторов доокисления, устройств спинтроники, а также для считывающих головок устройств памяти.

Для синтеза керамики на основе манганита лантана выбраны соединения ионов-модификаторов квалификации ХС: оксид лантана; оксид марганца (III) оксид церия (III), карбонат неодима, карбонат самария, оксид гольмия и оксид эрбия. Данные соединения относятся к ряду лантаноидов, они имеют близкое сродство к иону лантана. В табл. 1 приведены значения радиусов ионов РЗЭ.

Таблица 1. Значения радиусов ионов РЗЭ

Элемент	Радиус иона, пм
Ce ³⁺	103,4
La ³⁺	101,6
Nd ³⁺	99,5
Sm ³⁺	96,4
Ho ³⁺	89,4
Er ³⁺	88,1

Как видно из таблицы 1 радиус иона уменьшается с возрастанием атомного номера в периодической таблице, за исключением иона

церия (III) что связано с его электронной конфигурацией, т. к. Се имеет несколько степеней окисления. Ионы-модификаторы подбирались согласно ионным радиусам элементам для полного согласования с правилами Полинга.

Синтез керамики заключался в предварительном смешивании и сухом помоле исходных компонентов в стехиометричном соотношении с добавлением соединений ионов-модификаторов в количестве от 0 до 2 с шагом 0,5 мол. %. При расчете было учтено разложение карбонатных составляющих. Минерализаторы вводились вместо оксида лантана, чтобы беспрепятственно встраиваться в структуру манганита лантана. После помола смесь обжигалась в электрической печи при температуре 1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Затем спек повторно измельчался в микрошаровой мельнице, далее происходило формование образцов диаметром 6 мм и толщиной 2 мм, в качестве связующего применялся ПВС, давление прессования составляло 50 МПа. Прессование осуществлялось двухступенчатым методом для недопущения запрессовки воздуха внутрь материала. Образцы повторно обжигались в печи согласно заданному температурно-временному режиму, описанному выше. Образцы механически обрабатывались от «заусениц» и полировались. На опытные образцы наносился графит для улучшения контакта между поверхностью диска и измерительным устройством.

Рентгенофазовым анализом было подтверждено наличие основных характеристических

максимумов для соединения LaMnO_3 ($d = 2,84; 2,76$ и $1,98 \text{ \AA}$). Состав керамики является практически монофазным, в небольшом количестве присутствуют примесные фазы нестехиометричного состава: $\text{LaMnO}_{3,15}$ и $\text{LaMnO}_{3,08}$. С увеличением содержания иона-модификатора растет содержание стехиометричной фазы LaMnO_3 .

Диэлектрическая проницаемость (ϵ) и тангенс угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) измерялись с помощью измерителя иммитанса Е7-23 при частоте 100 Гц. Диэлектрическая проницаемость для материалов, содержащих следующие ионы-модификаторы, составляет: церий от 364 до 650; неодим от 368 до 1111; самарий от 325 до 1199; гольмий от 344 до 1120; эрбий от 386 до 1311. ϵ при 100 Гц, для немодифицированного манганита лантана, составляет 96. С добавлением 0,5 мол. % ионов-модификаторов происходит рост диэлектрической проницаемости более, чем в 3 раза, вероятно это связано с деформацией перовскитовой кристаллической решетки, появляются нескомпенсированные заряды, которые вносят вклад в поляризацию и соответственно в диэлектрическую проницаемость. С увеличением содержания ионов-модификаторов происходит монотонный рост диэлектрической проницаемости, т. к. происходит большее замещение ионов лантана на ионы РЗЭ. Однако присутствуют критическая точка 1,5 мол. %, при которой наблюдается значительный рост ϵ , вероятно данное явление связано с эффектом Максвелла-Вагнера (который основан на значительном различии основных электрофизических характеристик компонентов), при этом возникает нескомпенсированный заряд, который образуется на границах раздела зерен керамики.

Тангенс угла диэлектрических потерь при 100 Гц для составов, содержащих следующие минерализаторы, составляет: церий от 0,069 до 0,084; неодим от 0,034 до 0,074; самарий от 0,032 до 0,069; гольмий от 0,027 до 0,065; эрбий от 0,02 до 0,072; у немодифицированного LaMnO_3 потери составляют 0,083. С увеличением содержания иона-модификатора и уменьшением радиуса иона снижается значение тангенса угла диэлектрических потерь, вероятно это связано с размером иона и его электротранспортными способностями, например ион церия (3+) имеет наибольший ионный радиус и наибольшие потери, в то время как ион эрбия является наименьшим по размеру и меньшие потери, радиус иона также влияет на упаковку кристаллической решетки конечного соединения.

На рисунке 1 изображены оптические снимки при 100-кратном увеличении тонкого шлифа образцов, содержащих 2 мол. % эрбия (а) и церия (б).

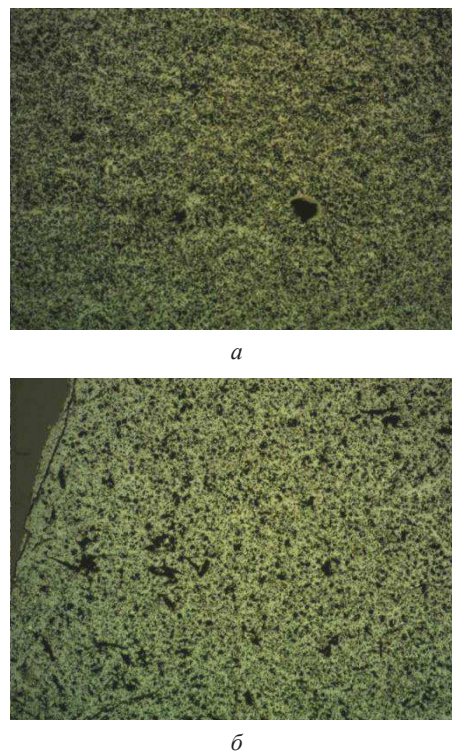


Рисунок 1 – Оптические снимки тонкого шлифа образцов, содержащих 2 мол. %: а – эрбия, б – церия

На изображениях видно, что структура полученных образцов является микропористой, однородной. Пористость – в основном закрытая, которая недоступна для прохождения влаги и газов. Также присутствуют крупные поры, вероятно образовавшиеся в процессе формования или обжига.

В данной работе исследовано влияние небольших добавок оксидов ионов-модификаторов лантаноидной подгруппы на основные диэлектрические свойства материалов. С уменьшением радиуса иона-минерализатора растут значения диэлектрической проницаемости что связано с их разной способностью (согласно правилам Полинга) искажать перовскитовую структуру и индуцировать свободные электрические заряды, тем самым изменяя диэлектрическую проницаемость и тангенс угла диэлектрических потерь.

Керамические материалы на основе модифицированного манганита лантана могут быть рекомендованы для производства магнитных сенсоров и датчиков магнитных полей, датчиков Холла, устройств и изделий спинтроники, в качестве катодов в твердопливных элементах питания и электролизеров, каталитических элементов, а также магнитных головок для устройств чтения и записи информации.