

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Александрова Инга Андреевна

**МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ОКСИДНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ
МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМАХ КАК КРИТЕРИЙ
ЭФФЕКТИВНОСТИ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ**

1.4.1. Неорганическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, заведующий кафедрой
общей и неорганической химии ЮФУ Лисневская И. В.

Ростов-на-Дону – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Классификация мультиферроичных систем.....	14
1.2 Общие принципы конструирования активных композитов.....	16
1.3 Механизм реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных мультиферроичных системах и критерии их эффективности	20
1.4 Характеристика строения, свойств и способов получения прекурсоров для изготовления магнитоэлектрической композиционной керамики.....	22
1.4.1 Магнитострикционные оксидные магнетики (ферриты)	23
1.4.1.1 Кристаллическая и магнитная структура	23
1.4.1.2 Низкотемпературные способы получения и применение ферритов.....	37
1.4.2 Кислородсодержащие пьезоэлектрики.....	40
1.4.2.1 Кристаллическая структура	40
1.4.2.2 Керамические материалы на основе цирконата-титаната свинца	42
1.4.2.3 Титанат-цирконат бария-кальция.....	44
1.4.2.4 Ниобат лития-натрия-калия	49
1.4.2.5 Титанат натрия-висмута	51
1.5 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе оксидных пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов	53
1.5.1 Композиционные материалы на основе гексаферритов.....	53
1.5.2 Композиционные материалы на основе железо-иттриевого граната	55
1.5.3 Композиционные материалы на основе ферритов-шпинелей	56
1.6 Состояние границы между фазами как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования в гетерогенных мультиферроичных системах.....	67
1.6.1 Межфазные химические взаимодействия в МЭ композитах с образованием посторонних фаз.....	67
1.6.2 Межфазное легирование компонентов МЭ композитов	71
ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	74
2.1 Объекты исследования.....	74
2.2 Методы исследования	75

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	79
3.1 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе железо-иттриевого граната и бессвинцовых пьезоэлектриков	79
3.1.1 Подготовка образцов.....	79
3.1.2 Анализ результатов	80
3.1.3 Выводы к разделу 3.1	92
3.2 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе титаната-цирконата бария-кальция и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели ...	93
3.2.1 Подготовка образцов.....	94
3.2.2 Анализ результатов	96
3.2.2.1 Композиционная керамика x масс.% BCZT + (100- x) масс.% NCCMF, полученная способом 1	96
3.2.2.2 Композиционная керамика x масс.% BCZT + (100- x) масс.% NCCMF, полученная способами 2-3.....	103
3.2.2.3 Исследование влияния ряда факторов (добавки оксида кремния, изготовления пресс-заготовок при приложении магнитного поля, размеров частиц пьезоэлектрика) на свойства композитов	112
3.2.3 Выводы к разделу 3.2	115
3.3. Композиционная керамика на основе обогащенного железом пьезоэлектрика титаната-феррониобата свинца и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели	117
3.3.1 Подготовка образцов.....	118
3.3.2 Анализ результатов	119
3.3.3 Выводы к разделу 3.3	132
3.4. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе модифицированного гексаферрита свинца и пьезоматериала цирконата-титаната свинца промышленной марки ЦТСНВ-1	133
3.4.1 Подготовка образцов.....	133
3.4.2 Анализ результатов	134
3.4.2.1 Исследование фазообразования при синтезе гексаферритов $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ гель-методом	134
3.4.2.2 Композиционная керамика 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$	138

3.4.2.3 Выводы к разделу 3.4	144
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	146
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.....	149
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (Акт о внедрении в учебный процесс)	170
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (Акт испытаний магнитоэлектрических композитов, полученных в диссертационной работе, в ООО «ГалОмедТех».....	172

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы диссертационного исследования

Начало изучения мультиферроиков восходит к 1950-м годам, когда возникновение магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в Cr_2O_3 было предсказано по симметричным соображениям, а вскоре последовало экспериментальное подтверждение намагниченности, индуцированной электрическим полем, и индуцированной магнитным полем электрической поляризации¹. Сегодня мультиферроики вызывают возрастающий научный интерес вследствие принципиально новых возможностей их применения в различных устройствах, принцип действия которых заключается во взаимном преобразовании магнитной и электрической энергии, которые могут стать платформой для принципиально нового энергоэкономичного поколения приборов и устройств вычислительной техники, энергетики, сенсорики, экологии, интеллектуальных систем мониторинга в инженерных, технологических, транспортных, биомедицинских и других областях². Таким образом, актуальной материаловедческой задачей является разработка высокоэффективных мультиферроиков различного назначения.

Мультиферроики можно разделить на две большие группы – однофазные соединения или твердые растворы на их основе и магнитоэлектрические композиционные материалы, представляющие собой гетерогенные мультиферроичные системы, состоящие из пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов. Магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композитах возникает в результате коллективного взаимодействия входящих в их состав фаз путем передачи механических деформаций, возникающих под действием электрического поля, от пьезоэлектрической фазы к магнитострикционной, и наоборот, при этом ни одна из фаз композита по отдельности МЭ эффектом не обладает. Отсюда видно, что актуальным является всестороннее изучение вопросов, связанных с состоянием границ раздела фаз

¹ D.N. Astrov // Soviet Physics JETP. – 1961. – Vol. 13. – № 4. – P. 729-733.

² J. Ma [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. № 9. – P. 1062-1087.

композитов и межфазными взаимодействиями пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов между собой, чему в литературе уделяется недостаточное внимание.

Степень разработанности темы исследования

Межфазные взаимодействия пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов между собой, возникающие в процессе изготовления МЭ композитов вследствие высокотемпературного обжига, можно разделить на два принципиально различных типа: (1) взаимное легирование компонентов композиционного материала и (2) химическое взаимодействие с образованием новой (посторонней) фазы.

Уже в первых работах по МЭ композитам CoFe_2O_4 - BaTiO_3 , несмотря на эвтектический характер взаимодействия между компонентами, указывалось на образование примесных фаз со структурой гексаферрита³, что подтверждается и в более поздних работах⁴. На кафедре общей и неорганической химии ЮФУ, на базе которой выполнена и настоящая работа, накоплен обширный фактический материал по межфазным взаимодействиям в оксидных системах пьезоэлектрик феррит. Показано, что в композитах на основе модифицированного феррита никеля и материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) взаимодействие протекает на уровне легирования, последствия которого можно существенно снизить путем перехода к системам со связностью 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита) и снижения температуры спекания за счет использования порошка феррита, синтезированного гель-методом⁵. В системах на основе железо-иттриевого граната (YIG) и свинецсодержащих пьезоэлектриков (материалов ЦТС, титаната свинца, титаната бария-свинца с высоким содержанием последнего) образуются примесные фазы на основе флюоритоподобного ZrO_2 ⁶ или $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со

³ Van den Boomgaard J. [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 1974. – V. 9. – P. 1705-1709.

⁴ H. Wu [et al.] // *Advanced Engineering Materials*. – 2021. – Vol. 23. – № 10. – P. 2100410.

⁵ I.V. Lisnevskaya // *Inorganic Materials*. – 2018. – Vol. 54. – № 12. – P. 1277-1290.

⁶ I.V. Lisnevskaya [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2006. – Vol. 42. – № 10. – P. 1147-1151.

структурой пироклора⁷. Предложен ряд подходов, позволяющих подавлять или сводить к минимуму нежелательные межфазные реакции в системах пьезоэлектрик – феррит. Помимо уже упомянутого способа получения МЭ керамики при пониженных температурах спекания за счет применения тонкодисперсных порошков компонентов, полученных золь-гель-методами⁸ эффективным оказался метод варьирования состава компонентов композита⁷⁻⁸: так, показано, что композиты без посторонних фаз могут быть получены на основе титаната бария-свинца с малым содержанием последнего (не более 10 мол.%). Настоящая работа является продолжением проводимых на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ исследований в области межфазных взаимодействий в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах.

Цель работы - исследование межфазных взаимодействий в двухфазных мультиферроичных свинецсодержащих и бессвинцовых системах, состоящих из высокоэффективных пьезоэлектрических и магнитострикционных оксидных фаз, и комплексном изучении их электрофизических, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных и МЭ свойств для установления их взаимосвязи с состоянием межфазных границ композитов.

Задачи:

1. Исследование межфазных взаимодействий и их влияния на свойства фаз и эффективность МЭ преобразования в МЭ смесевых композитах:

- на основе железо-иттриевого граната и известных из литературы высокоэффективных бессвинцовых пьезоэлектриков с большими величинами пьезоконстант (ниобата лития-натрия-калия **(1)**⁹, титаната натрия-висмута **(2)**, цирконата-титаната бария-кальция **(3)**),

⁷ I.V. Lisnevskaya [et al.] // Ferroelectrics. – 2018. – Vol. 531. – № 1. – P. 131-142.

⁸ I.V. Lisnevskaya [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 405. – P. 62-65.

⁹ **(1)** (100- x) масс.% $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{1.04}]\text{NbO}_3$ (KLNN) + x масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG),
 $x = 30-70$

(2) (100- x) масс.% $[\text{96 мол.}\% \text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 4 \text{ мол.}\% \text{SrTiO}_3 + 0.2 \text{ масс.}\% \text{La}_2\text{O}_3]$ (BNT) + x масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), $x = 30-70$

(3) (100- x) масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + x масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), $x = 30-70$

- на основе модифицированного феррита никеля со структурой шпинели и высокоэффективных пьезоэлектриков цирконата-титаната бария-кальция (4) и феррониобата-титаната свинца (5),

- на основе гексаферрита свинца, модифицированного ионами цинка и лантана, и одного из промышленных материалов системы цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1 (6).

2. Поиск способов уменьшения или (в идеале) устранения нежелательных межфазных взаимодействий путем варьирования технологических регламентов получения композиционной керамики (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и др.).

3. Комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных и МЭ свойств композитов всех перечисленных типов, выявление взаимосвязей между технологическими регламентами изготовления, свойствами композитов и имеющими место межфазными взаимодействиями, выделение композиций с наибольшей эффективностью МЭ преобразования.

Научная новизна:

1) Впервые получены и комплексно охарактеризованы двухфазные МЭ смесевые композиты на основе известных высокоэффективных свинецсодержащих и бессвинцовых пьезоэлектриков (ниобат лития-натрия-калия, титанат натрия-висмута, цирконат-титанат бария-кальция, цирконат-титанат свинца) и железиттриевого граната (системы (1), (2), (3)); модифицированного феррита никеля (системы (4) и (5)) и модифицированного гексаферрита свинца (система (6)).

(4) $(100-x)$ масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + x масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF), $x = 10-90$

(5) $(100-x)$ масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.945}\text{Ti}_{0.055}\text{O}_3$ (PFNPT) + x масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF); , $x = 10-90$

(6) 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, $x = 0-0.5$.

2) На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в системах (1) и (2) высокотемпературный обжиг приводит к образованию по границам зерен новых термодинамически более стабильных продуктов – соответственно $YNbO_4$ со структурой фергюссонита и $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора; определены кинетические особенности имеющих место межфазных реакций и на основе анализа свойств композитов показано, что в системе (1) взаимодействие фаз имеет признаки встречного, двухстороннего процесса, а образование посторонних фаз в системе (2) можно рассматривать как преимущественно односторонний процесс, от фазы феррита к пьезоэлектрику; в обоих случаях образование посторонних фаз по границам зерен приводит к резкому снижению эффективности МЭ преобразования вследствие ухудшения механического межфазного контакта.

3) В системах (3), (4) и (5) фазы композитов в процессе высокотемпературного обжига в оптимизированных условиях не взаимодействуют между собой даже на уровне легирования, при этом, однако, в системе (5) повышение температуры спекания приводит к деградации пьезокомпонента и образованию примесной фазы со структурой пирохлора, структурно идентичной $Pb_2Nb_2O_7$.

4) В системе (6) наблюдается неожиданный эффект резкого улучшения пьезопараметров композитов вследствие легирования пьезофазы составляющими феррита; предложен механизм, описывающий данное явление.

5) В системах (3)-(6) оптимизированы составы и технологические регламенты получения смесевых МЭ композитов, по эффективности МЭ преобразования не уступающих (каждый в своем классе), а по пьезопараметрам в ряде случаев даже несколько превосходящих описанные в литературе наиболее высокоэффективные МЭ двухфазные аналоги.

6) На примере системы (4) исследовано и обосновано влияние ряда факторов (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, синтезированных специально

разработанными для этого гель-методами, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и нек. др.) на свойства МЭ керамики.

Теоретическая значимость работы обусловлена выявленными зависимостями изменения электрофизических, магнитных и МЭ свойств композитов и входящих в их состав индивидуальных фаз от процессов межфазного взаимодействия, протекающих по границам раздела и имеющих заранее труднопрогнозируемые, диссинергетические или синергетические, последствия; получена новая информация о природе межфазных взаимодействий в не описанных ранее МЭ композиционных материалах на основе оксидных магнетиков и пьезоэлектриков и их свойствах.

Практическая значимость работы. В рамках диссертационного исследования разработан комплекс химико-технологических мер, обеспечивающих получение МЭ композиционных бессвинцовых и свинецсодержащих оксидных гетероструктур с высокой эффективностью МЭ преобразования и улучшенными пьезохарактеристиками, перспективных для изготовления на их основе МЭ преобразователей различного назначения, что подтверждено двумя объектами ноу-хау. Получена новая информация о межфазных взаимодействиях в феррит-пьезоэлектрических оксидных системах и их комплексном влиянии на свойства композитов, которая позволяет оптимизировать технологические регламенты получения композиционной керамики с наибольшей эффективностью МЭ преобразования. Перспективность применения разработанных композитов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальном устройстве, разработанном в ООО «Галомедтех» (г. Ростов-на-Дону). Экспериментальные разработки использованы на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ при обучении студентов бакалавриата и специалитета, что отражено в рабочих программах дисциплин «Неорганические материалы», «Магнитные материалы и

мультиферроики» и нек. др., а также применены в проектных и выпускных квалификационных работах студентов химического факультета ЮФУ.

Методология и методы исследования. Методологической основой исследования послужили теоретические представления о принципах конструирования и функциональных свойствах активных композитов и межфазных взаимодействиях в них. Работа выполнена с использованием современных измерительных приборов и физико-химических методов исследования: рентгенофазовый анализ, гравиметрический анализ, микроструктурный анализ, электрофизические, диэлектрические и пьезоэлектрические измерения, термогравиметрические исследования, дифференциальная сканирующая калориметрия, магнитные и магнитоэлектрические измерения.

Положения, выносимые на защиту:

1) Охарактеризованы процессы, протекающие на границах раздела фаз в двухфазных мультиферроичных системах (1)-(6) в ходе высокотемпературного обжига, идентифицированы продукты межфазных взаимодействий и выявлены кинетические особенности их формирования.

2) Установлена взаимосвязь и взаимозависимость между процессами, происходящими на границах раздела фаз, и свойствами МЭ керамик, проявляющаяся в синергетических и диссинергетических эффектах взаимного межфазного влияния, определены механизмы этого влияния.

3) Выявлены особенности микроструктуры и закономерности изменения электрофизических, диэлектрических, пьезоэлектрических, магнитных, МЭ свойств от состава композитов, принадлежащих двухфазным системам (1)-(6).

4) В системах (3)-(6) выявлены оптимальные керамические композиции, по эффективности МЭ преобразования не уступающие (каждый в своем классе), а по пьезопараметрам даже несколько превосходящие известные из литературы аналоги, и определены технологические регламенты их получения.

5) Выявлено и обосновано влияние различных факторов (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков

компонентов, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и нек. др.) на электрофизические, диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные, МЭ свойства бессвинцовых композитов системы (4).

Достоверность полученных результатов и выводов обусловлена согласованием полученных экспериментальных данных с представленными ранее в различных литературных источниках. Все данные являются воспроизводимыми, получены с использованием комплексных физико-химических методов на высокотехнологическом оборудовании.

Личный вклад соискателя. Соискателем обобщены литературные данные по тематике исследования, выполнены синтезы прекурсоров, изготовлена композиционная керамика, проведены рентгенофазовые исследования полученных материалов, измерены их диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ параметры. Формулировка целей и задач исследования, интерпретация экспериментальных данных, систематизация результатов исследования и публикации выполнены в соавторстве с научным руководителем. Магнитные свойства материалов изучены на оборудовании Международного института интеллектуальных материалов ЮФУ; исследования микроструктуры образцов осуществлены в Центре коллективного пользования Института наук о земле ЮФУ.

Апробация результатов. Материалы диссертационного исследования докладывались на следующих конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня: Международный междисциплинарный молодежный симпозиум «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Анализ современного состояния и перспективы развития (LFPM)» (Россия, 2017, 2018, 2019, 2020, 2022, 2023), XIX Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии.» (2020), VIII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука Юга России: Достижения и Перспективы» 2022, XIX Ежегодная Всероссийская молодежная научная конференция с международным

участием «Угрозы и риски на Юге России в условиях геополитического кризиса. Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России», Ростов-на-Дону, 2023.

Публикации. По материалам работы опубликовано 15 работ, из которых 4 статьи опубликованы в журналах, цитируемых в международных наукометрических базах данных Scopus и Web of Science, 2 объекта ноу-хау.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, литературного обзора и экспериментальной части, заключения, списка цитируемой литературы, 2 приложений, изложена на 173 страницах машинописного текста, содержит 5 таблиц, 56 рисунков. Библиография включает 236 наименования работ отечественных и зарубежных авторов.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Классификация мультиферроичных систем

Начало изучения мультиферроиков восходит к 1950-м годам [1], когда возникновение магнитоэлектрического эффекта в Cr_2O_3 было предсказано по симметричным соображениям. Вскоре последовало экспериментальное подтверждение [2; 3] намагниченности, индуцированной электрическим полем, и индуцированной магнитным полем электрической поляризации. В последние же годы ключевые открытия в теории, методах синтеза и характеристиках привели к новому всплеску интереса к этим материалам. Различные механизмы, такие как эффекты неподеленной пары, геометрические, зарядовые и спиновые эффекты, могут способствовать улучшению мультиферроичности материала.

Мультиферроики - это класс уникальных функциональных материалов, которые обладают двумя или более параметрами порядка, такими как сегнетоэлектричество, ферромагнетизм, сегнетоэластичность и ферротороидальность. Взаимосвязь различных параметров порядка может вызывать новые физические эффекты, такие как управление намагниченностью электрическим полем или наоборот. Таким образом, мультиферроичные материалы, обладающие одновременно сегнетоэлектрическими и магнитными свойствами, а также эффектом магнитоэлектрической (МЭ) связи, вызывают интерес в связи с их потенциальным применением в логических запоминающих устройствах, магнитоэлектрической оперативной памяти, датчиках магнитного поля, энергоэффективных аккумулирующих устройствах, резонаторах, считывающих головках, устройствах спинтроники и мн. др. [4–7]. Более того, применение МЭ композитов в биологии и медицине также потенциально возможно. Для диагностики и лечения заболеваний на внутриклеточном уровне необходима разработка максимально неинвазивного способа локальной стимуляции отдельных нейронов, навигации и распределения биомолекул в поврежденных клетках с достаточно высокой эффективностью и адекватным

пространственным и временным разрешением. Было показано [8], что разработанные МЭ материалы, сочетающие упруго связанные пьезоэлектрическую и магнитострикционную фазы, являются перспективным инструментом для решения многих задач современной медицины.

Мультиферроичные материалы можно разделить на два типа - однофазные (раньше их называли сегнетомагнетиками [9], в настоящее время устоявшийся термин – мультиферроики) и двухфазные (они носят название магнитоэлектрические (МЭ) композиционные материалы, по-другому, мультиферроичные гетерофазные системы). На сегодняшний день известно более десятка различных семейств однофазных мультиферроиков, однако низкие критические температуры фазовых переходов подавляющего большинства из них серьезно ограничивает практическое применение.

Альтернативой однофазным мультиферроикам, предоставляющей большую свободу в моделировании свойств, являются двухфазные мультиферроичные системы - МЭ композиционные материалы, получаемые путем комбинирования сегнетоэлектрических и ферромагнитных фаз. В МЭ композите ни одна из составляющих его фаз по отдельности не проявляет МЭ свойств, но их перекрестным взаимодействием путем механического контакта может быть вызван значительный МЭ отклик. Иными словами, одновременное присутствие магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз в композите приводит к появлению магнитоэлектрического (МЭ) эффекта, который заключается в появлении спонтанной намагниченности во внешнем электрическом поле и электрической поляризации под действием внешнего магнитного поля. Композиты демонстрируют хорошую взаимосвязь и взаимозависимость ферро(ферри)магнитных и сегнетоэлектрических свойств, что делает их потенциально пригодными для использования в многофункциональных устройствах. Таким образом, МЭ эффект в композите является тензорным свойством продукта. В композитах может быть достигнут значительно больший МЭ эффект, на несколько порядков превышающий наблюдаемый в однофазных

мультиферроиках, что делает возможным практическое применение, благодаря чему МЭ композиты различных конфигураций активно исследуются в настоящие дни.

1.2 Общие принципы конструирования активных композитов

Итак, композитный материал — это неоднородный твердый материал, состоящий из двух и более фаз. Важно отметить, что композиты разделяют на «конструкционные» и «активные». К первой группе относят материалы, широко используемые в строительстве. Их эффективность и эксплуатационные характеристики зависят прежде всего от механических свойств и, как следствие, от правильного подбора исходных компонентов и технологии их соединения, которая призвана обеспечить прочное соединение между компонентами при сохранении их исходных свойств. Свойства матрицы определяют технологические приемы получения композитов и такие характеристики, как рабочая температура, сопротивление усталостному разрушению, атмосферостойкость, плотность КМ и удельная прочность.

Так называемые «активные» композиционные материалы составляют особую группу композитных систем, весьма разнообразную по совокупности присущих им свойств и областям применения, поэтому зачастую для них механические характеристики не являются главенствующими. Особенностью многих активных композитов является то, что в результате сочетания фаз различной природы у композита создается комплекс свойств, который не только отражает исходные свойства его компонентов, но и включает в себя свойства, которыми не обладают фазы по отдельности. Таким свойством, в частности, является упомянутый выше МЭ эффект в гетерофазных мультиферроичных системах, который проявляется как коллективное свойство магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз композита посредством передачи деформаций между ними.

Принципам конструирования активных композиционных материалов специфического назначения посвящено множество исследовательских работ

[10–14]. Наиболее значимыми являются связность, симметричные представления, перколяция и ряд других.

Связность - базовый принцип конструирования многофазных композиционных систем. Каждая фаза может распределяться вдоль одного, двух или трех единичных ортогональных векторов в матрице других компонентов или же ее зерна могут быть вовсе обособлены. При разном типе соединения фаз композита значительно меняются его физические свойства. В композитах, состоящих из двух фаз, реализуется десять типов связности, которые изображены на Рисунке 1. Их число рассчитывают по формуле:

$$N = \frac{(n+3)!}{3!n!},$$

где n – число фаз композита.

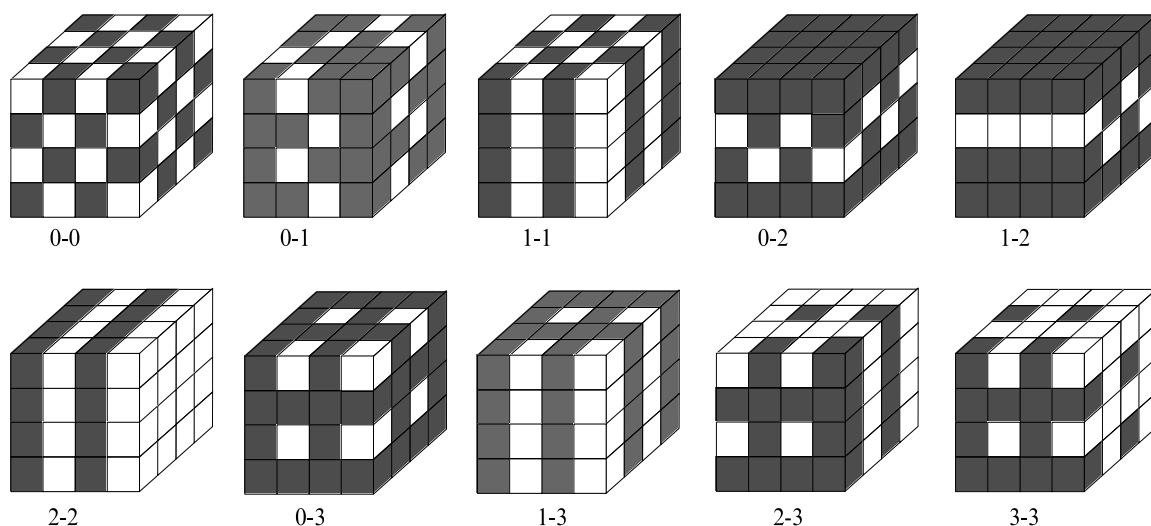


Рисунок 1 – Типы связности в двухфазных композитах

Свойства композитов делятся на три категории: аддитивные, комбинационные и новые. Коэффициенты аддитивных свойств композитов определяются суммой коэффициентов фаз в составе материала. Например, диэлектрическая проницаемость при одном и том же объемном содержании фаз, но при параллельном или последовательном их соединении, принимает разные значения.

Комбинационные свойства – это такие, вклад в изменение которых дают другие параметры композитов, изменяющиеся по своим законам. Скорость звука, зависящая от плотностей фаз, входящих в состав материала, и от модулей Юнга, является типичным примером комбинационного свойства. В стержневых композитах с типом связности 1-1 скорость звука в продольном и в поперечном направлении стержней имеет разные значения.

«Новое» свойство возникает путем взаимодействия различных свойств отдельных фаз композита. Например, если некоторая фаза α имеет свойство собственное свойство, выраженное $dA=nCdX$, а фаза β – свойство, выраженное как $dV=nHdQ$, то из комбинации свойств отдельных фаз α и β в композиционном материале рождается третье $dM=nCnHdX$, не характерное для фаз по отдельности, но для образованного ими композита. В композитах типа «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит» реализуется магнитоэлектрический (МЭ) эффект, впервые исследованный в 70-х годах XX века учеными научно-исследовательской лаборатории фирмы Philips (Нидерланды) [15–19]. МЭ эффект - важнейший пример «нового» свойства материала, которым не обладает ни пьезоматериал, ни феррит сами по себе.

Свойства композитов, как правило, согласуются с кристаллографическим принципом Неймана, который позволяет вывести правила отбора физических свойств на основе симметрии рассматриваемого объекта [20; 21]. При этом устанавливается взаимосвязь симметрий макроскопических физических свойств объекта и его внешней формы. Физическое свойство может обладать более высокой симметрией, чем точечная группа кристалла, так как группа симметрии физического свойства включает в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла. Принцип Неймана - необходимое, но недостаточное условие существования конкретного физического свойства у кристалла, так как утверждает только возможность наличия какой-либо качественной характеристики, удовлетворяющей указанному условию, не требуя ее обязательного наличия. Принцип Неймана дан для полностью симметричного представления точечной

группы и, следовательно, для статических свойств объекта, тогда как принцип Кюри позволяет определить симметрию кристалла, находящегося под внешним воздействием. Рисунок 2 иллюстрирует получение группы симметрии поликристаллического МЭ композиционного материала типа пьезоэлектрик-магнитострикционный компонент, который находится под воздействием параллельных магнитного и электрического полей.

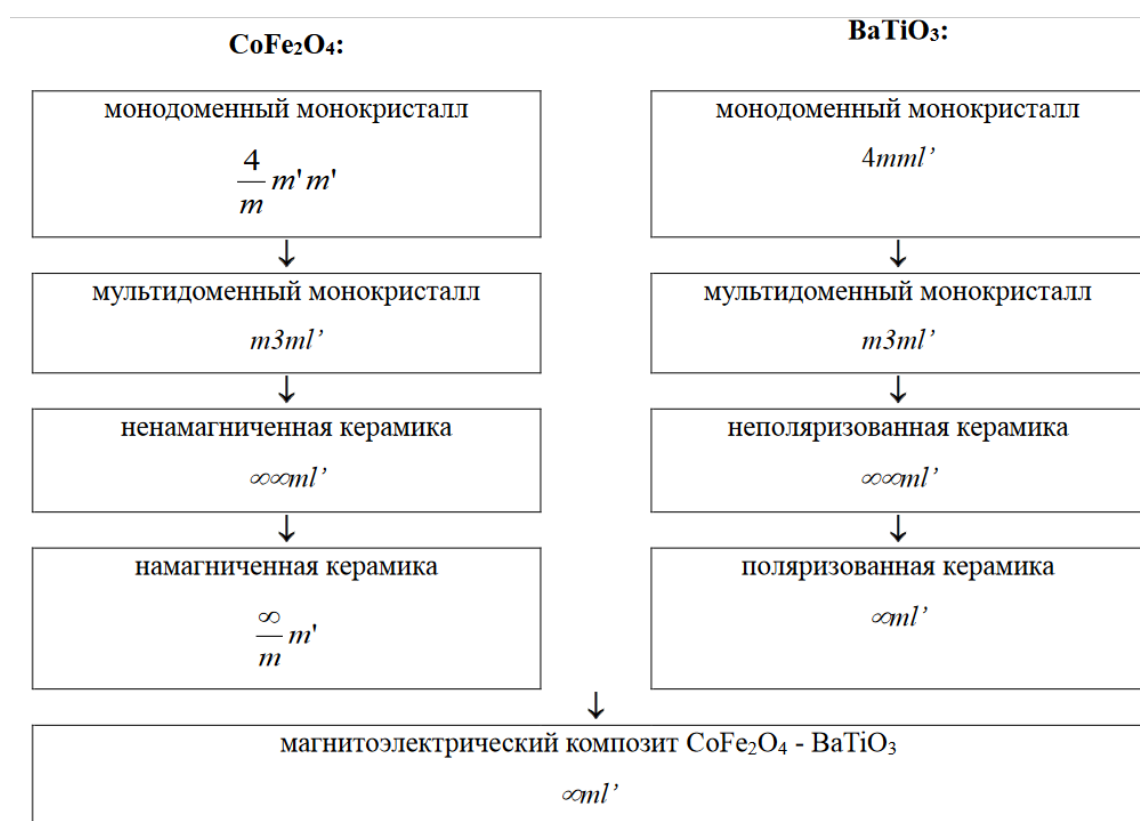


Рисунок 2 – Вывод группы симметрии для поликристаллического МЭ композита CoFe₂O₄ – BaTiO₃ в параллельных магнитном и электрических полях

Перколяция представляет собой вероятностную модель, которая иллюстрирует переход фаз между собой. Например, в геологии явление перколяции наблюдается при фильтрации воды через почву и проницаемые породы. Перколяция в композиционных материалах - соединение между зернами одного компонента, распределенного в матрице двух- и многокомпонентной системы, которые обеспечивают транспортные свойства. Пределом перколяции

называется некоторая минимальная концентрация компонента, ниже которой вероятность существования бесконечного кластера всегда равна 0, а выше - всегда равна 1. Например, в композиционном материале, состоящем из токопроводящей фазы и диэлектрической, при низкой концентрации проводящего компонента отсутствуют контакты между его зернами, и, следовательно, электропроводность материала минимальная. При достижении предела перколяции ток идет по пути соединенных зерен токопроводящей фазы «сквозь» материал, и проводимость резко возрастает, выходя на плато, определяемое природной электропроводностью токопроводящего компонента.

1.3 Механизм реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных мультиферроичных системах и критерии их эффективности

Мультиферроики интересны главным образом по двум причинам. С одной стороны, они позволяют использовать функциональные возможности обоих упорядочений; например, магнитный бит может быть дополнен электрическим битом для создания элемента памяти с четырьмя состояниями. С другой стороны, связь между ферромагнитным и сегнетоэлектрическим состояниями может индуцировать новые функциональные возможности, которых нет ни в одном из состояний по отдельности. Управление магнитными свойствами электрическими полями вместо магнитных полей является примером преимуществ, которые могут предложить мультиферроичные материалы. При чтении и записи магнитного бита, если вместо электрического тока, генерирующего магнитное поле, можно использовать импульс напряжения, можно избежать потерь тепла и относительно длительного времени нарастания, связанных с электрическими токами. Таким образом, мультиферроики могут привести к более быстрым, компактным и энергоэффективным технологиям хранения данных.

На основе механизмов, индуцирующих мультиферроичность, выделяют четыре основных класса материалов. Сегнетоэлектричество может быть обусловлено электронными неподеленными парами, геометрическими эффектами,

порядком заряда или магнетизмом. В первых трех классах магнитное и сегнетоэлектрическое упорядочения возникают независимо, и мультиферроик обозначается как тип I. В последнем классе, к которому относятся композиционные мультиферроики, сегнетоэлектрический и магнитный переходы возникают совместно, и в этом случае мультиферроик относится к типу II.

МЭ эффект в композите является тензорным свойством продукта. Сущность МЭ эффекта в композитах заключается в том, что ферромагнитная магнитострикционная и сегнетоэлектрическая пьезоэлектрическая составляющие объединены в зернистом или слоистом виде. В компоненте 1 магнитострикция порождает деформацию магнитным полем; которая передается через деформационную связь между составляющими композита на компонент 2, где она преобразуется в напряжение посредством пьезоэлектрического эффекта [22]. Результирующая магнитоэлектрическая связь может быть в 10^8 раз больше, чем у однофазных мультиферроиков [23].

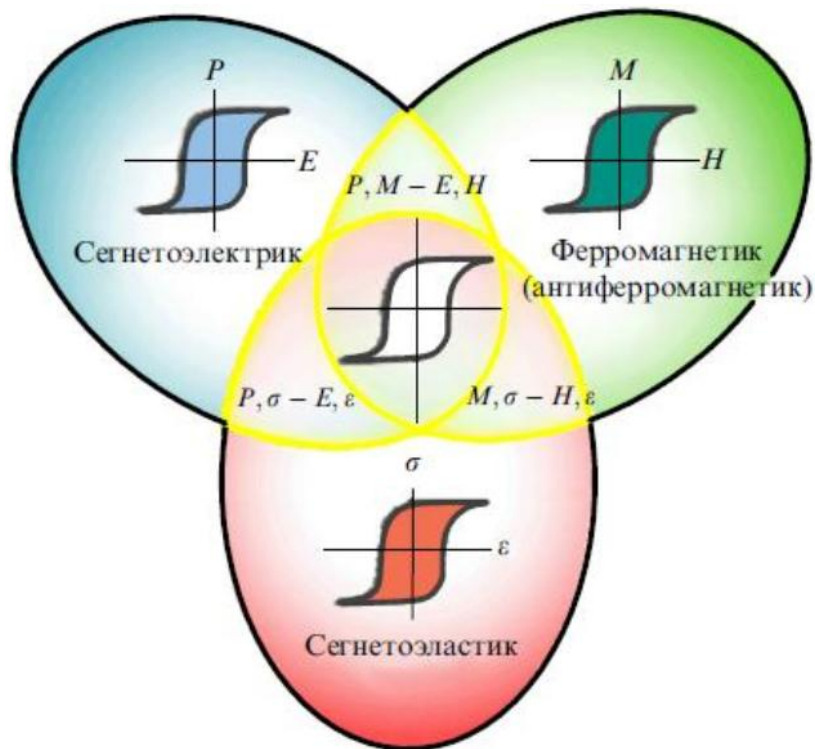


Рисунок 3 – Схема возникновения МЭ эффекта в композитах

Итак, МЭ эффект в композите является совместным результатом магнитострикции в фазе магнетика и пьезоэффекта в сегнетоэлектрике, что

достигается за счет передачи упругих деформаций от одной фазы к другой. Более того, под действием переменного электрического поля в материале возникает намагниченность, то есть имеет место обратный МЭ эффект.

Из принципа работы МЭ преобразователя вытекает ряд критериев его эффективности, очевидных априори. Во-первых, МЭ свойства композитов сильно зависят и могут быть оптимизированы путем выбора подходящих сегнетоэлектрической и магнитной фаз, то есть для получения сильной МЭ связи желательны сегнетоэлектрический материал с большим пьезоэлектрическим откликом и магнитный материал с большим коэффициентом магнитострикции. Во-вторых, МЭ эффект композиционных материалов будет зависеть от микроструктуры и особенностей контакта поверхностей фаз, т.к. он реализуется за счет передачи деформаций от одной фазы к другой. В-третьих, в магнитострикционно-пьезоэлектрической системе должны отсутствовать межфазные взаимодействия, приводящие к деградации одной или обеих фаз композитов. В-четвертых, композит должен находиться одновременно в электрически поляризованном и намагниченном состоянии. Электрически поляризованное состояние достигается путем выдержки материала в постоянном электрическом поле, а намагниченность поддерживается действием внешнего постоянного магнитного поля. В-пятых, максимум коэффициента МЭ преобразования достигается при оптимальном соотношении фаз композита. В-шестых, композит должен обладать достаточно высоким удельным электрическим сопротивлением, т.к. пониженное удельное сопротивление делает невозможным достаточную поляризацию керамики.

1.4 Характеристика строения, свойств и способов получения прекурсоров для изготовления магнитоэлектрической композиционной керамики

В качестве магнитострикционных и пьезоэлектрических компонентов композитов могут быть использованы самые разнообразные оксидные и

неоксидные сегнетоэлектрики и магнетики. В настоящей работе в качестве магнитострикционных компонентов МЭ композитов использовались модифицированный гексаферрит свинца, железо-иттриевый гранат, а также легированный феррит никеля со структурой шпинели. В качестве пьезоэлектрических составляющих композитов применялся один из промышленных материалов на основе цирконата-титаната свинца, материал на основе титаната-феррониобата свинца, однако наибольшее внимание было уделено композитам на основе бессвинцовых пьезоэлектриков – цирконат-титанат бария-кальция, ниобат лития-натрия-калия, а также титанат натрия-висмута. В данной главе дана краткая характеристика особенностей структуры и свойств названных пьезоэлектриков и магнетиков, а также уделено особое внимание низкотемпературным способам их получения.

1.4.1 Магнитострикционные оксидные магнетики (ферриты)

1.4.1.1 Кристаллическая и магнитная структура

1.4.1.1.а Гексаферриты представляют собой обширное семейство разнообразных оксидных магнетиков. Все гексаферриты являются ферромагнитными материалами, и их магнитные свойства неразрывно связаны с их кристаллической структурой. Все они обладают значительной магнитокристаллической анизотропией (МКА), то есть наведенная намагниченность имеет преимущественную ориентацию внутри кристаллической структуры. Сложные кристаллические структуры гексаферритов можно интерпретировать как комбинации нескольких более простых структурных типов – ферритов, обозначаемых как S (шпинель, MeFe_2O_4), M (магнетоплюмбит, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) и Y ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$). Например, W-феррит, $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, можно рассматривать как комбинацию M+2S, X-феррит $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ - $W + M = 2M + 2S$ и т.д.

В настоящей работе исследовались МЭ композиты, в которых в качестве магнитострикционной фазы были использованы гексаферриты со структурой

магнетоплюмбита (гексаферриты типа М с общей формулой $MeFe_{12}O_{19}$), на которых здесь остановимся особо. Существует природный магнитный минерал магнетоплюмбит $PbFe_{7.5}Mn_{3.5}Al_{0.5}Ti_{0.5}O_{19}$, встречающийся в гидротермальных жилах в ассоциациях с гематитом, Mn-флогопитом, кентролитом; в скарнах, связанных с метаморфизованными Fe-Mn рудными телами. Впервые он был обнаружен в 1925 году на территории Швеции и подробно описан в 1938 гг. [24] [25]. Позже были получены изоструктурные синтетические гексаферриты - $PbFe_{12}O_{19}$, $BaFe_{12}O_{19}$ и др. Исследования системы $BaO - Fe_2O_3$ позволили получить более сложные гексагональные соединения (в частности, $BaFe_{18}O_{27}$) [26] [27], другие соединения были обнаружены сотрудниками лаборатории фирмы Philips в 1950-х годах в тройных системах $BaO - Fe_2O_3 - MeO$, где Me - небольшой по размерам двухвалентный катион [28].

Подробнее рассмотрим структуру магнетоплюмбита (Рисунки 4, 5). В одной элементарной ячейке гексаферрита со структурой магнетоплюмбита содержится две формульных единицы $MeFe_{12}O_{19}$ (где Me – крупный двухзарядный катион, например, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} и др.). Двухзарядные катионы имеют окружение в форме скрученного кубооктаэдра, а катионы железа находятся в пяти неэквивалентных кристаллографических позициях: Fe_1 (2a), Fe_4 (4f) и Fe_5 (12k) в октаэдрическом, Fe_2 (2b) и Fe_3 (4f) – соответственно в тригонально-бипирамидальном и тетраэдрическом кислородном окружении. Структура магнетоплюмбита может быть представлена комбинацией шпинельных и гексагональных блоков. В структурах типа магнетоплюмбита анионы кислорода вместе с более крупными катионами образуют плотнейшую упаковку с последовательностью чередования десяти слоев АВАВАСВСВС вдоль оси с, где 3-й и 8-ой слои содержат катионы.

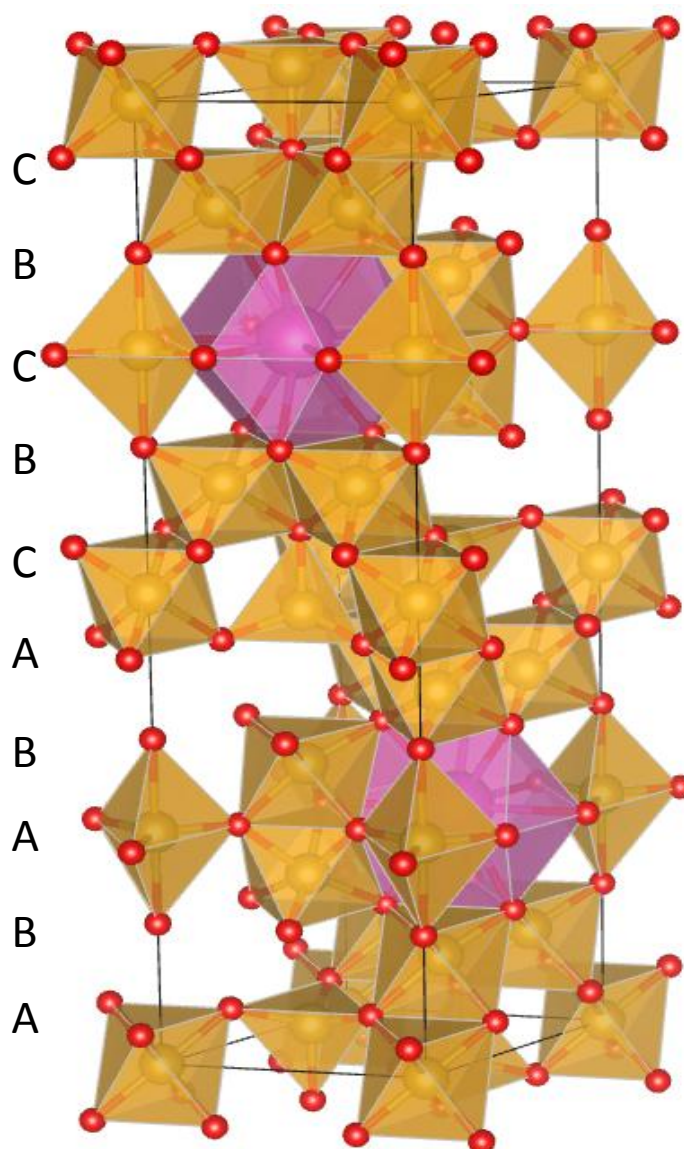
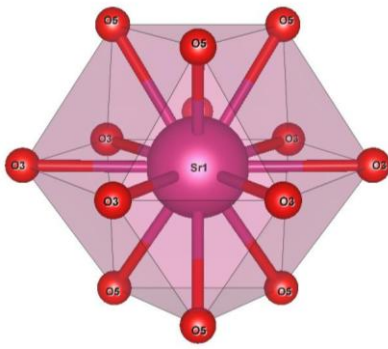


Рисунок 4 – Полиэдрическая модель $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ (Желтым и фиолетовым цветом обозначены координационные полиэдры Fe^{3+} и Me^{2+} соответственно. Красные шары – атомы O $hhcsc$, $\%h = 60$)

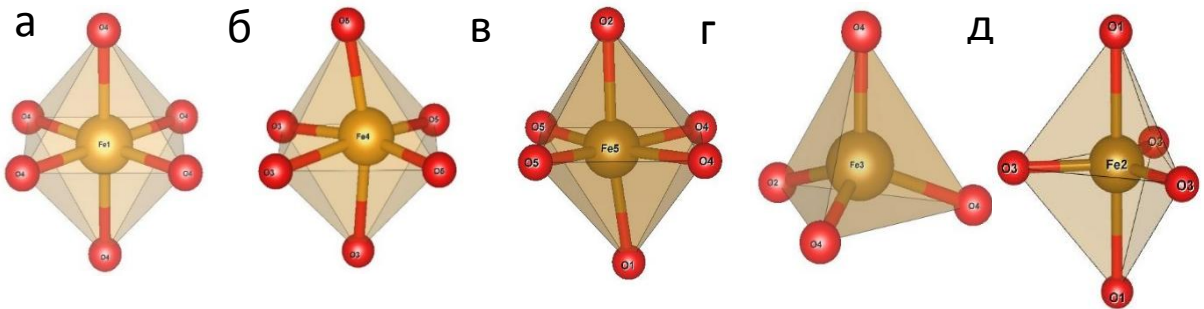
В высокоспиновом состоянии катионы железа не имеют координационных предпочтений, в поле любой симметрии энергия стабилизации кристаллическим полем ЭСКП = 0.

Ниже температуры Кюри катионы железа образуют пять магнитных подрешеток. Основной вклад в суммарную намагниченность дают магнитные моменты ионов железа, которые занимают 12k, 2a и 2b кристаллографические позиции. Характер взаимодействия – ферромагнитное или антиферромагнитное – определяется длиной и углом связи Me-O-Me.



КООРДИНАЦИОННАЯ ГРУППА Sr^{2+}

КООРДИНАЦИЯ КАТИОНОВ ЖЕЛЕЗА а – Fe1, б – Fe4, в – Fe5, г – Fe3, д – Fe2



КООРДИНАЦИЯ АНИОНОВ а – O1, б – O2, в – O3, г – O4, д – O5

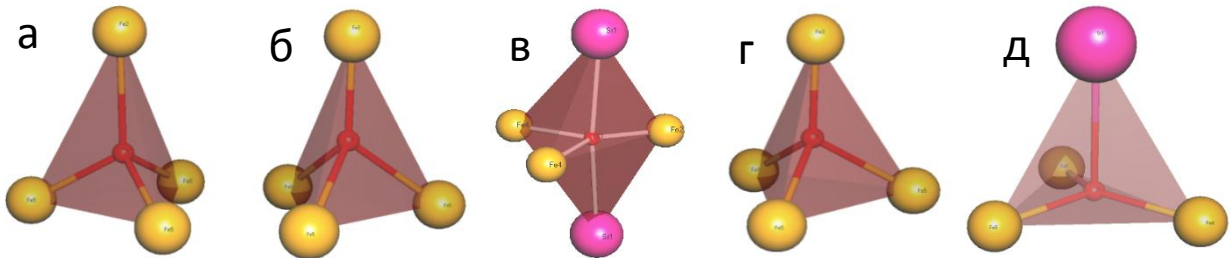


Рисунок 5 – Координационные группы катионов и анионов в структуре магнетоплюмбита

Магнитный момент формульной единицы в $\text{MeFe}_{12}\text{O}_{19}$ равен сумме магнитных моментов семи октаэдрических ионов и момента иона, занимающего бипирамидальную позицию Fe2, из которой вычитаются магнитные моменты двух октаэдрических и двух тетраэдрических ионов, находящихся соответственно в позициях Fe4 и Fe3 (см. Рисунок 5). Ферромагнитные свойства легированных гексаферритов определяются сверхобменным взаимодействием в Fe-O-Fe. Замещение ионов M^{2+} хотя и влияет на магнитные характеристики ферритов путем искажения угла и длины связей, однако, не приводит к их значительному

изменению. Замещение же ионов железа позволяет уже существенно их варьировать.

Таблица 1 – Распределение ионов железа по узлам элементарной ячейки и ориентация их спинов [29]

Кристаллографическая позиция	Количество ионов	Тип узла кристаллической решетки	Направление намагниченности
$12k$	12	Октаэдр	↑
$4f_1$	4	Тетраэдр	↓
$4f_2$	4	Октаэдр	↓
$2a$	2	Октаэдр	↑
$2b$	2	Триг. бипирамида	↑



Рисунок 6 – Заселение d-подуровня катиона Fe^{3+} в полях разной симметрии

Большой интерес представляет случай легирования катионов железа диамагнитными ионами [30–32], что может приводить к росту спонтанной намагниченности [33] и способно значительно повысить удельное электросопротивление гексаферрита [34] [35]. Подобное замещение также может способствовать конкуренции обменных взаимодействий и возникновению конусных магнитных структур [36].

Например, ионные радиусы Al^{3+} , Ga^{3+} и Cr^{3+} близки к радиусу Fe^{3+} , поэтому они могут в широких пределах замещать железо в структуре гексаферрита. Например, для $SrFe_{12-x}Al_xO_{19}$ параметры элементарной ячейки и температура Кюри

линейно уменьшаются с увеличением концентрации легирующей добавки, а коэрцитивная сила проходит через максимум 18,1 кЭ при $x=4$, а затем быстро уменьшается, что объясняется особенностями заселения подрешеток магнетоплюмбита магнитоактивными катионами железа и немагнитными ионами алюминия [37].

Легирование ионами La–Cu [38] заметно улучшает магнитные свойства гексаферрита стронция, например, остаточная намагниченность возрастает на 10% до 0,243 Тл, а коэрцитивная сила составляет 164 кА/м для образца $Sr_{1-x}La_xFe_{12-x}Cu_xO_{19}$ с $x = 0,3$. В атмосфере кислорода и в условиях высокотемпературного обжига медь может иметь переменную валентность, +1 и +2. При этом, исходя из способности различных ионов входить в октаэдрическую позицию ($Fe^{3+} < Cu^+ < Fe^{2+} < Cu^{2+}$), замещение катионов железа (III) ионами Cu^+ по мнению авторов затруднительно, так как радиус Cu^+ составляет 0,96 Å, что значительно превышает Fe^{3+} (0,67 Å). Поэтому считается, что ионы Cu^{2+} замещают Fe^{3+} в октаэдрических узлах решетки феррита, но это не относится к Cu^+ .

Исследованы магнитные и микроструктурные свойства гексаферрита бария, легированного Ti^{4+} [39]. Значения остаточной намагниченности и магнитной анизотропии легированных образцов $BaFe_{(12-(4/3)x)}Ti_xO_{19}$ меньше значений чистого феррита. Такое поведение обусловлено совместным действием двух независимых факторов: ограничением вращения магнитного домена, ориентированного вдоль предпочтительных магнитных кристаллографических осей легкости, и неодинаковым замещением Fe^{3+} ионами Ti^{4+} в октаэдрической (75%) и тетраэдрической позициях (17%).

Влияние легирования диамагнитными катионами алюминия на структурные, магнитные и динамические свойства твердых растворов $BaFe_{12-x}Al_xO_{19}$ $x = 0.1-1.2$ исследовано в работе [40]. Наблюдается снижение температуры Кюри с увеличением концентрации диамагнитных ионов из-за ослабления обменного взаимодействия Me–O–Me, что провоцирует разрушение магнитного упорядочения при более низких температурах. Это также вызывает

уменьшение удельной намагниченности с 49,6 эме/г ($x=0,1$) до 32 эме/г ($x=1,2$) при комнатной температуре с увеличением концентрации ионов алюминия [41].

Ионы марганца замещают ионы Fe^{3+} во всех пяти позициях структуры магнетоплюмбита, способствуя достижению максимальных значений намагниченности ($M_s = 61,10$ эме/г), остаточной намагниченности ($M_r = 33,16$ эме/г) и коэрцитивной способности ($H_c = 0,430$ Тл) [42].

Введение ионов La^{+3} приводит к увеличению намагниченности насыщения гексаферритов М-типа из-за усиления сверхтонкого магнитного поля в узлах 12k и 2b, и к росту коэрцитивной силы материала ввиду более высокой магнитокристаллической анизотропии [43; 44].

Широко исследуется легирование гексаферрита свинца катионами Zn^{2+} , эти ионы имеют наиболее выраженные тетраэдрические координационные предпочтения, что может оказывать сильное влияние на магнитные параметры материалов. При этом необходимо введение дополнительных катионов La^{3+} для компенсации заряда. В работах Грусковой с соавт.[45] и Кумара с соавт. [46] исследовано влияние гетеровалентных замещений катионами Zn^{2+}/La^{3+} на свойства гексаферритов, где в системе $Ba_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ в диапазоне $x = 0-0,4$ существует непрерывный ряд твердых растворов.

1.4.1.1.6 Железо-иттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЖИГ или YIG)

относится к хорошо известному классу редкоземельных ферритов со структурой граната. Синтетические гранаты редкоземельных элементов и железа впервые получены Э. Ф. Леви-Берто и Ф. Форратом в 1956 г. Было показано, что они изоморфны природным гранатам, например, алюмосиликату кальция $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$, структура которых впервые определена Дж. Мензером в 1927 г.

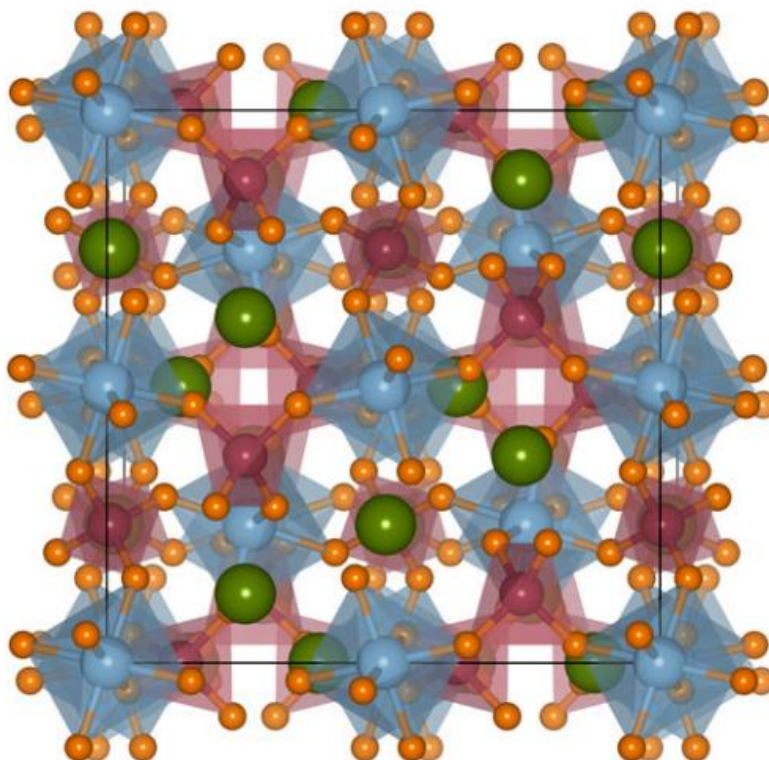


Рисунок 7 – Полиэдрическая модель $R_3Fe_5O_{12}$ (Зеленые шары – тяжёлый редкоземельный элемент (от самария до лютеция) или иттрий, розовые – катионы железа, оранжевые – анионы кислорода)

Кристаллы редкоземельных ферритов-гранатов обладают кубической объемно-центрированной решеткой, принадлежащей пространственной группе $Ia3d$ с восемью формульными единицами $R_3Fe_5O_{12}$ на элементарную ячейку. Размер ячейки составляет $12,376 \text{ \AA}$ для ЖИГ при комнатной температуре. Структура граната достаточно рыхлая, имеет объем равный $236,9 \text{ \AA}^3$ на формульную единицу. Кристаллическая структура граната стабильна при условии, когда отношение ионных радиусов $r(R^{3+})/r(Fe^{3+}) \leq 1.7$. Анионы кислорода, образующие ОЦК, занимают так называемые h-положения [47], А- и d-позиции заняты трехзарядными катионами железа, причем 16 катионов в а-положении имеют октаэдрическую, а 24 катиона в d-положении - тетраэдрическую координацию. 24 крупных катиона иттрия Y^{3+} или другого тяжёлого редкоземельного элемента от самария до лютеция расположены в с-позициях и имеют тригонально-додекаэдрическое окружение. Таким образом, структура YIG имеет три типа полиэдров: тетраэдры FeO_4 , октаэдры FeO_6 и додекаэдры YO_6 . Многогранники соединены следующим образом:

додекаэдр имеет два общих ребра с тетраэдрами, четыре с октаэдрами и четыре с другими додекаэдрами, то есть каждый октаэдр имеет шесть общих ребер, а каждый тетраэдр имеет два общих ребра с додекаэдрами, а октаэдры и тетраэдры имеют только общие узлы.

Ненулевой результирующий магнитный момент ферритов-гранатов является следствием сверхобменного антиферромагнитного взаимодействия между ионами трехвалентного железа, три из которых находятся в тетраэдрической координации, а два — в октаэдрической, с ионами кислорода. Каждый ион Fe^{3+} находится в электронной конфигурации $3d^5$ и имеет момент $5\mu_B$, так что разница моментов подрешеток железа составляет $5\mu_B$. Угол связи $\text{Fe}^{3+}_{(a)} - \text{O}^{2-}_{(h)} - \text{Fe}^{3+}_{(d)}$ равен $125,9^\circ$, тогда как длина $\text{Fe}^{3+}_{(a)} - \text{O}^{2-}_{(h)}$ равна $2,01 \text{ \AA}$, а $\text{Fe}^{3+}_{(d)} - \text{O}^{2-}_{(h)}$ равна $1,87 \text{ \AA}$. Хотя связь (a)–(d) вносит наибольший вклад в суперобменное взаимодействие, существует еще одна связь $\text{Fe}^{3+}_{(a)} - \text{O}^{2-}_{(h)} - \text{Fe}^{3+}_{(a)}$ и четыре связи $\text{Fe}^{3+}_{(d)} - \text{O}^{2-}_{(h)} - \text{Fe}^{3+}_{(d)}$, приводящие к антиферромагнитным взаимодействиям в подрешетках (a) и (d). Эти внутриподрешеточные взаимодействия становятся более значительными, когда тетраэдрическое или октаэдрическое железо замещают немагнитными ионами Ga^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} и др.

Однако, в исследовании [48] установлено, что для всех коллинеарных ферримагнитных гранатов с осью легкого намагничивания $[111]$ в кубической пространственной группе должна быть применима пространственная группа $R\bar{3}$. Авторами проведены нейтронографические эксперименты на порошковом образце $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при 10 и 295 К в нулевом поле и при 295 К в магнитном поле $B=0,2 \text{ Тл}$ для изучения магнитной структуры. Полные магнитные моменты в пространственной группе $Ia\bar{3}d$ на формульную единицу во всех случаях превышали $6\mu_B$, тогда как в пространственной группе $R\bar{3}$ имели меньшее значение. Таким образом был сделан вывод, что изменение предлагаемой пространственной группы переводит магнитные моменты из запрещенной области выше $5\mu_B$ в кубической симметрии в разрешенную область ниже $5\mu_B$ в тригональной симметрии.

В статье [49] опубликованы результаты исследования взаимозависимости кристаллической и магнитной структуры и влияния среднего размера частиц граната $Y_3Fe_5O_{12}$ на функциональные магнитотермические характеристики в диапазоне от 35 до 185 нм. Максимум коэрцитивной силы H_c и намагниченности насыщения M_s наблюдался для 83 нм в связи с изменением магнитного состояния частиц. Увеличение среднего размера частиц привело к уменьшению магнитной анизотропии поверхности, то есть имел место переход из однодоменного в многодоменное состояние. Наличие суперпарамагнитных зерен, имеющих нулевую коэрцитивную силу, способствовало уменьшению коэрцитивной силы образцов с средним размером частиц 35 нм и 51 нм, поскольку критический диаметр зерна YIG, при котором происходит переход в суперпарамагнитное состояние, равен 35 нм [50]. Другую причину видят в образовании дефицитной по кислороду структуры при высоких температурах синтеза. Немонотонное изменение намагниченности насыщения в диапазоне размеров от 80 до 200 нм происходит ввиду уменьшения доли поверхностных атомов с наклонной магнитной подрешеткой. Локальный минимум намагниченности насыщения 25.7 эме/г при среднем диаметре 138 нм объясняют наличием изменений распределения катионов между подрешетками. Увеличение намагниченности насыщения с увеличением среднего размера частиц происходит из-за уменьшения доли приповерхностных атомов по сравнению с долей атомов, содержащихся в объеме частицы.

1.4.4.1.в Ферриты-шпинели. Обширное семейство ферритов со структурой шпинели изоструктурно природному минералу шпинели, представляющему собой смешанный оксид магния и алюминия с формулой $MgAl_2O_4$. Первое упоминание минерала встречается в работах немецкого геолога и минеролога Г. Агрикола в 1546 году.

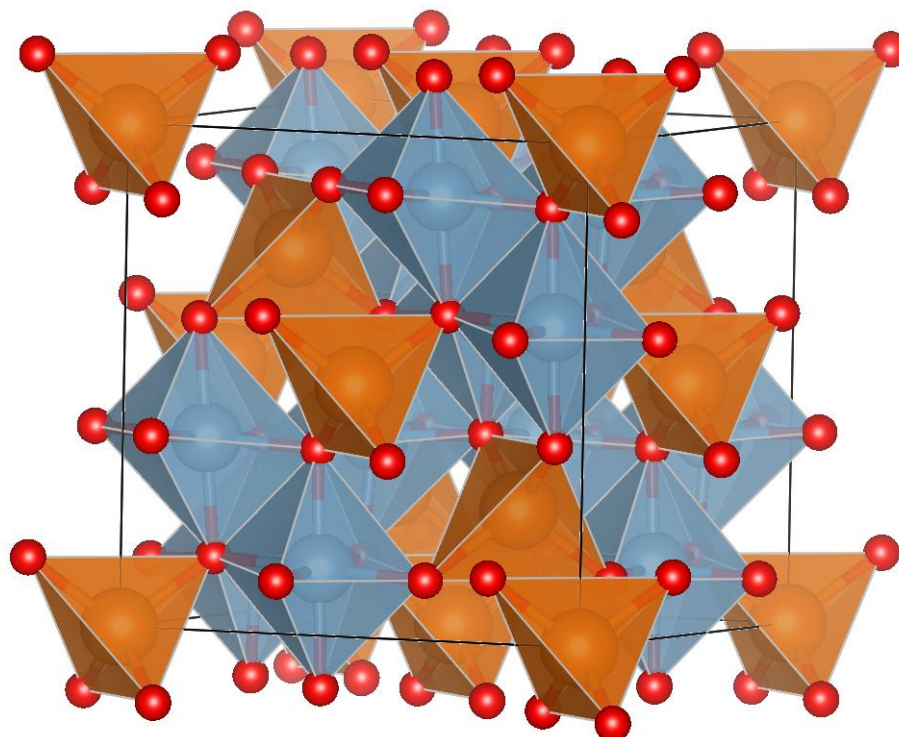


Рисунок 8 – Полиэдрическая модель MeFe_2O_4 (Голубой – октаэдрические пустоты, оранжевый – тетраэдрические пустоты, красные шары – атомы кислорода)

Ферриты-шпинели имеют общую формулу AB_2O_4 , где А – катионы Me^{2+} , В – катион Fe^{3+} . На Рисунке 8 показана полиэдрическая модель элементарной ячейки кристаллической решетки феррита-шпинели. Можно видеть, что катионы Me^{2+} и Fe^{3+} расположены в пустотах, занимая, соответственно, $1/8$ часть всех тетраэдрических и $1/2$ октаэдрических пустот, а анионы кислорода расположены в узлах гранецентрированной кристаллической решетки и образуют плотнейшую упаковку. Элементарная ячейка содержит 8 формульных единиц MeFe_2O_4 .

Известно три вида шпинелей:

- нормальные или необращенные, где катионы с зарядом $2+$ расположены в тетраэдрических, а катионы $3+$ - в октаэдрических пустотах;
- обращенные, где, наоборот, тетраэдрические заняты катионами с зарядом $3+$, а октаэдрические пустоты заняты катионами с зарядом $2+$ и оставшимися катионами $3+$;
- смешанные.

Как было показано выше, у катионов Fe^{3+} нет координационных предпочтений, т.к. ЭСКП = 0 в любой координации. Кроме того, трехзарядные катионы железа, как правило, имеют меньший радиус по сравнению с двухзарядными катионами, а тетраэдрические пустоты, соответственно, имеют меньший размер по сравнению с октаэдрическими, следовательно, у ферритов наблюдается склонность к образованию обращенных шпинелей. Однако, на практике это встречается далеко не всегда, так как катионы имеют предпочтения к определенным типам координации.

Так, например, в феррите никеля NiFe_2O_4 двухзарядные катионы расположены в октаэдрических пустотах, так как ЭСКП_{окт.} (Ni^{2+}) = 122.7 Дж/моль, а ЭСКП_{тетр.} (Ni^{2+}) = 27.2 Дж/моль [51], и, следовательно, кристаллическая решетка относится к типу обращенной шпинели. Однако, при легировании феррита никеля двухзарядными катионами цинка [52] образуется уже смешанная шпинель, в которой тетраэдрические позиции заняты ионами Zn^{2+} и Fe^{3+} , а октаэдрические позиции - ионами Ni^{2+} и Fe^{3+} , что обусловлено предпочтением катионов цинка к тетраэдрическому окружению.

Ферриты-шпинели обладают ферромагнитными свойствами, в них при температуре ниже температуры Кюри магнитные катионы образуют две магнитные подрешетки, причем между катионами в узлах каждой из подрешеток существует сильное обменное взаимодействие. Таким образом, характерные для ферритов-шпинелей ферромагнитные свойства обусловлены тем, что магнитные моменты ионов двух подрешёток ориентируются антипараллельно, как и в антиферромагнетиках, но моменты подрешёток не равны, и, тем самым, результирующий момент не равен нулю. Другими словами, результирующие магнитные свойства феррита зависят от характера распределения катионов по подрешеткам.

Например, при легировании феррита никеля катионами кобальта [53] происходит резкое увеличение остаточной намагниченности (M_r) и намагниченности насыщения (M_s), а также коэрцитивной силы, т.к. Co^{2+} - это

катион с одноионной магнитокристаллической анизотропией, которая возникает вследствие неравномерного заселения d_{γ} -подуровня в октаэдрическом поле лигандов [54]. При легировании катионы Co^{2+} заменяет Ni^{2+} в октаэдрической позиции, и постоянная решетки увеличивается с увеличением концентрации легирующей добавки из-за большего ионного радиуса Co^{2+} ($0,745 \text{ \AA}$), замещающего никель с меньшим радиусом ($0,69 \text{ \AA}$) в октаэдрических позициях.

В случае же легирования катионами цинка изменение магнитных свойств феррита происходит немонотонно. Так, в работе [55] проведено исследование магнитных свойств $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0, 0,3, 0,7, 1$). Намагниченность насыщения (M_s) нелегированного феррита составила $28,19 \text{ эме/г}$, тогда как при замещении цинком до $x=0,3$ наблюдался рост до $42,31 \text{ эме/г}$, а затем уменьшение до $6,23 \text{ эме/г}$ для чистого феррита ZnFe_2O_4 . Это явление объясняют тем, что нелегированный феррит никеля имеет структуру обращенной шпинели, в которой, как известно, ионы Fe^{3+} в равной степени занимают тетраэдрические и октаэдрические пустоты, тогда как ионы Ni^{2+} занимают октаэдрические. При замещении никеля немагнитными катионами Zn^{2+} , имеющими предпочтение к тетраэдрической координации, но занимающими октаэдрические позиции по данным рентгеноструктурного анализа и мессбауэровских исследований, происходит переход катионов Fe^{3+} в тетраэдрические позиции и снижается степень компенсации магнитных моментов катионов, находящихся в различных подрешетках. Уменьшение намагниченности насыщения при высоком содержании легирующей добавки объясняют эффектом «наклона спина» в работе [52]. По мере увеличения содержания Zn^{2+} обменные взаимодействия ослабевают, и спины тетраэдрической подрешетки больше не удерживаются жестко параллельно нескольким оставшимся спином октаэдрической подрешетки. Уменьшение момента В-подрешетки, интерпретируемое как отклонение спина от коллинеарности, вызывает эффект, известный как наклон.

При легировании катионами меди [56] в образцах ферритовой керамики, полученной золь-гель методом синтеза, наблюдается закономерное изменение магнитных свойств. Так, значения M_s и M_r демонстрируют систематическое уменьшение с увеличением концентрации Cu^{2+} . Значение H_c практически не менялось при $x \leq 0,6$, но быстро возрастало с 0,18 кЭ до 0,68 кЭ при увеличении x с 0,6 до 0,8, указывая на то, что легирование Cu^{2+} может повышать магнитотвердые свойства $Cu_xNi_{1-x}Fe_2O_4$. Причину этого авторы видят в том, что немагнитные катионы Cu^{2+} вызывают не только снижение намагниченности, но и уменьшение обменного взаимодействия. Образец $Cu_{0,2}Ni_{0,8}Fe_2O_4$, спеченный при 900 °С, имел наибольшую намагниченность насыщения (34,61 эме/г), остаточную намагниченность (17,85 эме/г) и наименьшую коэрцитивную силу (0,17 кЭ).

В работе [57] исследовали свойства керамических образцов феррита никеля, полученного твердофазным методом синтеза при температуре 900 °С. Керамику спекали при 1000, 1100, 1150 и 1200 °С в течение 4 часов. Наблюдалось увеличение среднего размера зерен от ~0,3 мкм для образцов, спеченных при 1000 °С, до ~2-3 мкм для образцов, спеченных при 1200 °С, тогда как значение коэрцитивной силы снижалось примерно на 90 %, приближаясь к суперпарамагнитным значениям. Более крупные зерна состоят из большего числа доменных стенок, а намагничивание, вызванное движением доменных стенок, затрачивает меньше энергии, чем требуется для вращения домена. Поскольку количество стенок увеличивается, то вклад движения стенок в намагниченность больше, чем вклад вращения доменов. Кроме того, намагниченность насыщения увеличивалась с 42 до 46 эме/г с увеличением температуры спекания вследствие различных степеней окисления (восстановление железа от Fe^{3+} до Fe^{2+} , вероятное образование Ni^{3+}) и перераспределения катионов по узлам кристаллической решетки, например, ионов Ni^{2+} из В- в А-позиции.

1.4.1.2 Низкотемпературные способы получения и применение ферритов

Ферриты представляют интерес отнюдь не только в качестве магнестрикционных компонентов МЭ композитов, но многие из них уже давно и активно используются в различных областях техники. Так, интерес к гексаферритам начиная с 1950-х годов и по сей день возрастает в геометрической прогрессии. Помимо их использования в качестве постоянных магнитов, их применяют в качестве материалов для магнитной записи и хранения данных, а также в качестве компонентов электрических устройств, особенно тех, которые работают в микро-гигагерцовом диапазоне. В последнее десятилетие произошел взрыв интереса к гексаферритам для более экзотических применений. Это особенно верно в отношении электронных компонентов для мобильной и беспроводной связи на частотах микроволн/ГГц, оперативной памяти и скрытых технологий, а также в качестве компонентов композитных материалов. В последнее время также наблюдается очевидный интерес к нанотехнологиям, разработке нановолокон и эффектов ориентации и выравнивания волокон в гексаферритных композитах с углеродными нанотрубками (УНТ). Гексаферриты вызывают активный интерес исследователей, привлекая все большее внимание не только как постоянные магниты и высокоплотные магнитные носители информации с перпендикулярной намагниченностью, но и как мультиферроики - материалы со значительной взаимосвязью между магнитными и электрическими параметрами. Одним из наиболее интересных достижений стало открытие однофазных магнитоэлектрических/мультиферроидных гексаферритов, сначала феррита $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ Y при криогенных температурах, а теперь феррита $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ Z при комнатной температуре.

Железо-иттриевый гранат [58] не уступает по своей значимости гексаферритам. Его уникальные магнитные и резонансные свойства определяют широкое применение в радио- и микроэлектронике [59; 60] Множество разнообразных явлений, таких как эффект Фарадея, взаимодействие магнетонного

конденсата Бозе-Эйнштейна в перпендикулярно намагниченной пленке граната, долгоживущие сигналы свободной индукции двух типов, делают железо-иттриевый гранат перспективным и важным для прикладных применений [61–63]. Кроме того, фундаментальные электронные, магнитные и структурные исследования феррита крайне важны для изучения строения сильно коррелированных электронных систем и свойств внутренних слоев Земли, так как оксиды железа занимают значительную долю в составе минералов [64–66]. $Y_3Fe_5O_{12}$ вызывает исследовательский интерес и имеет широкое практическое применение в СВЧ-устройствах и спинтронике в связи с тем, что практически бездефектные отполированные сферы YIG обладают самыми низкими микроволновыми потерями из всех известных магнитных материалов, выражаемыми шириной линии ферромагнитного резонанса (ФМР) $\Delta H = 0,5$ А/см.

Никелевые ферриты - магнитомягкие материалы с высокой намагниченностью насыщения, очень низкой коэрцитивной силой и низкой магнитной анизотропией. Ферриты-шпинели находят свое применения в различных областях, таких как хранение магнитных данных [67], гибридные электромобили [68], сердечник трансформатора [69], радиочастотные схемы и высококачественные фильтры [70], биосовместимые магнитные жидкости [71], магнитно-резонансная томография и контролируемая доставка лекарств [72]. Они также применяются в других областях, таких как краски, поглощающие микроволновое излучение [73], датчики газа [74], катализаторы [75]. Они обладают высоким удельным электрическим сопротивлением, хорошей термической и химической стабильностью [76; 77]. Недостатком таких материалов является сравнительно большие нерезонансные потери.

Основным методом получения ферритов является твердофазный способ синтеза из оксидов и карбонатов. Однако в последнее время широко исследуются низкотемпературные методы синтеза ферритов. Их преимуществом является существенное снижение температур синтеза и спекания и возможность получения порошков ферритов в наноразмерном или субмикронном состоянии.

При гидротермальном синтезе стехиометрические количества азотнокислых солей растворяют в дистиллированной воде отдельно и смешивают в соответствующем молярном соотношении, контролируя pH раствора добавлением этиленгликоля и NaOH, после чего раствор нагревают в автоклаве под высоким давлением. При золь-гель методе получения наночастиц феррита стехиометрические количества нитратов металлов и хелатирующих агентов растворяют в подходящем растворителе, контролируя и регулируя pH раствором жидкого аммиака. Полученный гель сушат, а затем прокаливают. В работе [78] проведено сравнение структурных, магнитных и диэлектрических свойств NiFe_2O_4 как для гидротермального, так и для золь-гель методов синтеза. Средний размер частиц NiFe_2O_4 , синтезированных гидротермальным и золь-гель методами, составил 29,39 и 52,16 нм соответственно. Феррит NiFe_2O_4 , полученный гидротермальным методом, показал значения намагниченности насыщения (M_s) и коэрцитивной силы (H_c) 48,63 эме/г и 77,70 Э соответственно, тогда как M_s и H_c феррита, полученного золь-гель методом, 64,91 эме/г и 125,79 Э соответственно.

В методе соосаждения осадитель (гидроксид натрия) смешивают с растворами солей соответствующих металлов и олеиновой кислотой в качестве поверхностно-активного вещества при контролируемом pH раствора. Затем осадок нагревают и промывают дистиллированной водой и этанолом после охлаждения. Продукт центрифугируют, полученное вещество затем измельчают в мелкий порошок и отжигают. Например, в работе [79] таким образом получен феррит никеля с средним размером зерен 28 нм, намагниченностью насыщения при комнатной температуре 40,5 эме/г и 45 эме/г при 77 К, коэрцитивной силой при комнатной температуре 89 Э и 175 Э при 77 К. Относительно большую коэрцитивную силу и намагниченность насыщения при 77 К авторы объясняют ростом магнитной анизотропии, препятствующей выравниванию магнитного момента вдоль направления приложенного поля. При 8–11 нм коэрцитивная сила увеличивается с размером, достигая максимального значения 175 Э при 11 нм, а затем уменьшается с увеличением размера частиц 12–28 нм.

1.4.2 Кислородсодержащие пьезоэлектрики

1.4.2.1 Кристаллическая структура

Большинство наиболее высокоэффективных пьезоэлектриков имеет структуру типа перовскита. Именно в ней кристаллизуются все использованные в настоящей работе пьезоматериалы. Перовскит - минерал, представляющий собой оксид кальция и титана, с химической формулой CaTiO_3 . Минерал был обнаружен на Урале немецким минерологом Густавом Розе в 1839 году и назван в честь русского минералога Л. А. Перовского (1792–1856).

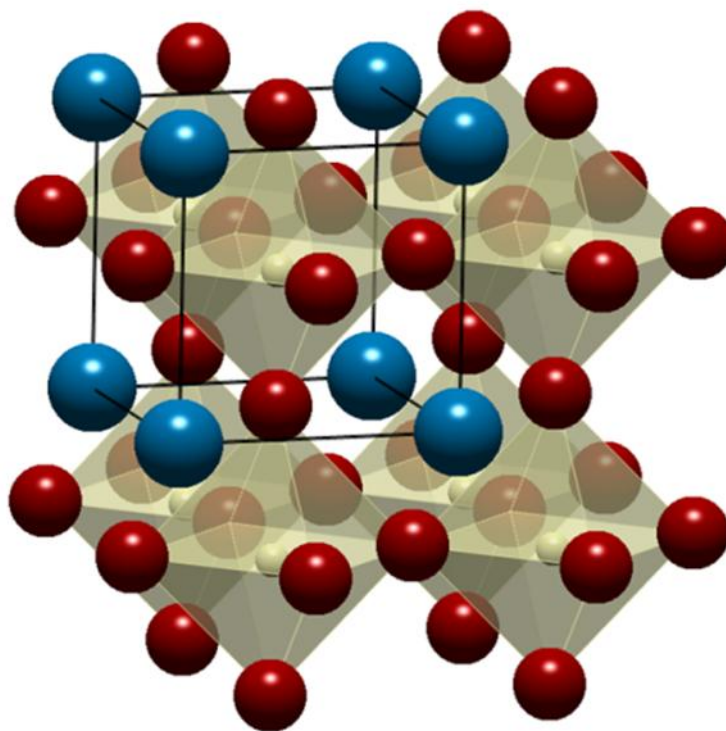


Рисунок 9 – Полиэдрическая модель структуры перовскита ABX_3 (Синие шары – катионы Ba^{2+} и Ca^{2+} , белые – катионы Ti^{4+} и Zr^{4+} , красные – анионы кислорода)

Перовскитные материалы имеют общую формулу ABX_3 , где «А» и «В» — катионы разного размера, а «Х» — анион. Ионный радиус «А» больше, чем «В». Положения А и В могут быть заняты любым металлом или полуметаллом из таблицы Менделеева. Структура перовскита описывается как кубическая. Атомы в позициях А (Рисунок 9) образуют углы кубических ячеек, атомы в позициях В

находятся в центре и окружены октаэдром из анионов, атомы кислорода расположены в центрах граней. Атомы в позициях В имеют КЧ=6, а атомы в позициях А имеют КЧ=12. Структуру можно представить в виде трехмерной сети правильных октаэдров BO_6 , соединенных между собой вершинами углов.

При уточнении кристаллических структур различных перовскитных соединений было обнаружено существование различных кристаллических систем (орторомбической, ромбоэдрической, моноклинной и др.) [80]. Характер искажения зависит от величины ионных радиусов аниона О и катионов и их соотношения. Стабильность структуры характеризует толеранц-фактор (t):

$$t = (R_A + R_O) / \sqrt{2 * (R_B + R_O)}$$

t - толеранц-фактор;

R_A - радиус большего катиона А;

R_B - радиус меньшего катиона В;

R_O - радиус аниона.

Структура перовскита стабильна при $0,89 \leq t \leq 1,06$ (при $R_O = 0,14$ нм). Идеальная кубическая структура наблюдается только при комнатной температуре, когда t близка к 1. Если ионы А малы, $t < 1$, то наблюдаются тетрагональные, орторомбические и ромбоэдрические деформации структуры за счет поворота и наклона октаэдра BO_6 . Толеранц-фактор также связан с температурой Кюри для перовскитных сегнетоэлектриков [81]. В системе твердых растворов ABO_3 предполагается, что материал с низким толеранц-фактором имеет высокую температуру Кюри.

Неорганические оксиды типа перовскита являются привлекательными материалами для различных применений благодаря большому количеству соединений, очень стабильной структуре и разнообразию свойств.

Перовскитные сегнетоэлектрики называют сегнетоэлектриками смещения [82]. При охлаждении перовскитного сегнетоэлектрического материала до температуры Кюри происходит фазовый переход из параэлектрика в сегнетоэлектрик, который сопровождается специфической деформацией,

вызванной небольшим смещением атомов (особенно смещением катиона В относительно кислородной октаэдрической сетки).

Электронная структура катионов в подрешетке А неотъемлемо связана с уровнем силы сегнетоэлектричества.

1.4.2.2 Керамические материалы на основе цирконата-титаната свинца

Более полувека оксидные свинецсодержащие пьезоматериалы со структурой перовскита, преимущественно принадлежащие системе цирконат-титанат свинца (ЦТС, PZT), доминировали в большинстве областей практического применения пьезоэлектриков. Получение пьезоэлектрических систем (как свинецсодержащих, так и бессвинцовых) заключается в поиске материалов на границах сосуществования фаз с различным характером искажений элементарных ячеек (то есть на границе сосуществования нескольких сегнетоактивных фаз) либо на границе раздела фаз параэлектрик – сегнетоэлектрик. Искажения решётки на фазовых границах делает возможным изменение поляризации под воздействием малых механических напряжений.

ЦТС принадлежит к семейству перовскитов с общей формулой ABO_3 , подробно описанному в предыдущем разделе. Позицию «А» здесь занимают двухвалентные катионы Pb^{2+} , находящиеся в углах куба, «В» — четырехвалентные катионы Zr^{4+} или Ti^{4+} , занимающие объемноцентрированные положения кубической структуры, а «О» — атомы кислорода в гранецентрированных положениях. Ионные радиусы свинца и кислорода составляют 1,32 Å и 1,4 Å соответственно, и вместе образуют гранецентрированную кубическую решетку с параметром решетки около 4,0 Å [83]. Когда к элементарной ячейке ЦТС прикладывается электрическое поле, ионы Ti^{4+} или Zr^{4+} смещаются в новое положение (вверх или вниз) вдоль направления приложенного поля.

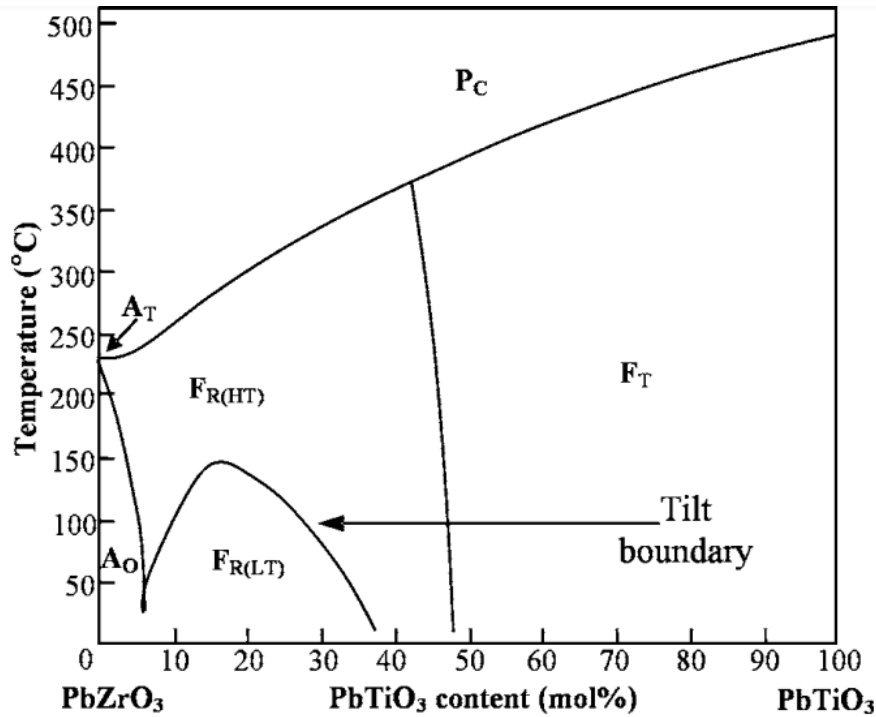


Рисунок 10 – Фазовая диаграмма ЦТС

[88]: P_c - параэлектрическая кубическая; A_o - антисегнетоэлектрическая орторомбическая; A_T - антисегнетоэлектрическая тетрагональная; $F_{R(HT)}$ - сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая высокотемпературная; $F_{R(LT)}$ - сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая низкотемпературная; F_T - сегнетоэлектрическая тетрагональная

ЦТС представляет собой твердый раствор сегнетоэлектрика титаната свинца (PbTiO_3) и антисегнетоэлектрика цирконата свинца (PbZrO_3). Так как твердый раствор $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ является двухкомпонентным, то путем изменения соотношения $\text{Zr}:\text{Ti}$ открывается возможность создания широкого ряда составов. Структура является ромбоэдрической для составов, богатых Zr ($\text{Zr}:\text{Ti} > 54:46$), и тетрагональной для составов, богатых Ti ($\text{Zr}:\text{Ti} < 48:52$). В промежуточных составах в морфотропной области ромбоэдрическая и тетрагональная фазы сосуществуют (Рисунок 10). При комнатной температуре эта граница находится в точке $\text{Zr}:\text{Ti} > 53:47$. Хотя морфотропная граница на фазовой диаграмме представлена линией, обычно наблюдается сосуществование тетрагональной и ромбоэдрической фаз в определенном диапазоне составов и вблизи неё [84–86]. Морфотропная граница в ЦТС обуславливает 14 возможных направлений

поляризации в очень широком диапазоне температур с низким энергетическим барьером (6 от тетрагональной и 8 от ромбоэдрической). Это отчасти объясняет, почему пьезоэлектрические коэффициенты максимальны вблизи морфотропной границы [87].

Керамику на основе ЦТС получают различными способами, такими как прямой синтез из оксидов, соосаждение, золь-гель, распылительный пиролиз, гидротермальный синтез, синтез из расплавленной соли и т. д. Огромное влияние на свойства материалов на основе ЦТС оказывают легирующие добавки, позволяющие получать пьезоматериалы с широким спектром свойств.

1.4.2.3 Титанат-цирконат бария-кальция

Бессвинцовый керамический материал $0.5\text{Ba}(\text{Ti}_{0.8}\text{Zr}_{0.2})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ (BCZT) привлекает внимание научного сообщества с 2009 года [89] благодаря обнаруженному высокому пьезоэлектрическому коэффициенту ($d_{33} > 500$ пКл/Н) и, как следствие, высокой диэлектрической проницаемости, сравнимыми с лучшими представителями материалов на основе ЦТС и значительно более высокими, чем у других бессвинцовых пьезоэлектрических материалов, таких как $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ($d_{33} \sim 91$ пКл/Н) [90], $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ (BZT) ($d_{33} \sim 236$ пКл/Н) [91], $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ ($d_{33} \sim 80$ пКл/Н) [92], $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3 - (\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ($d_{33} \sim 530$ пКл/Н) [93] и $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Hf})\text{O}_3 - (\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$ ($d_{33} \sim 550$ пКл/Н) [94]. Таким образом, $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ или 0,5BZT- 0,5BCT стал потенциальной альтернативой обычным пьезоэлектрическим материалам на основе свинца. Недостатком BCZT является относительно невысокая температура Кюри $T_C \sim 93^\circ\text{C}$, что ниже, чем у BaTiO_3 ($T_C \sim 120^\circ\text{C}$). Это ограничивает применение в высокотемпературных условиях работы.

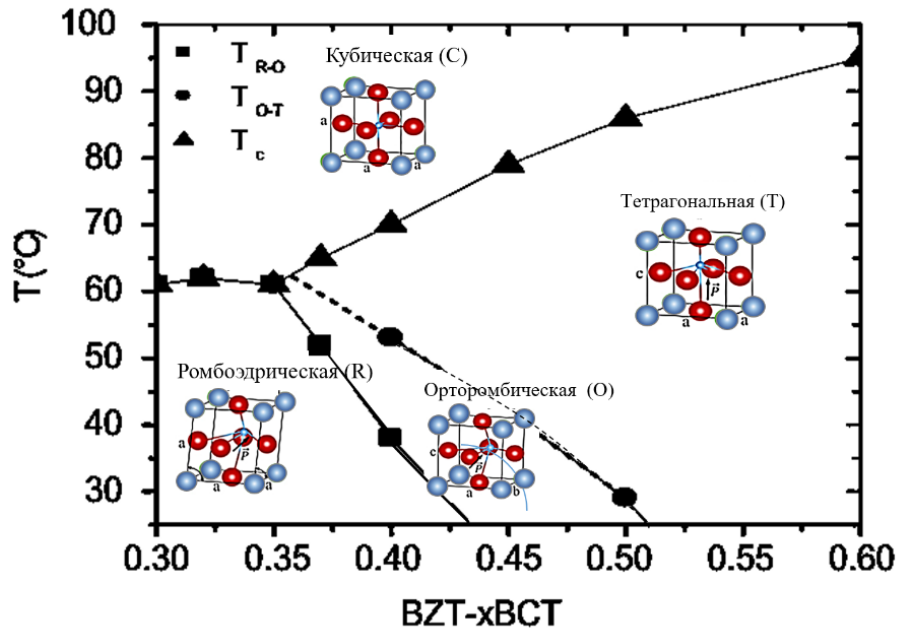


Рисунок 11 – Фазовая диаграмма псевдобинарной сегнетоэлектрической системы $Ba(Ti_{0.8}Zr_{0.2})O_3 - x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$

На фазовой диаграмме $Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O_3 - x(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO_3$ (BZT-xBCT) наблюдается присутствие тройной точки кубических-ромбоэдрических-тетрагональных фаз (C-R-T) примерно при $x = 0,32$ и при $57^\circ C$, которая характерна для многих высокопьезоэлектрических систем на основе свинца, таких как PZT и PMN-PT [95]. Установлено, что состав 50BZT-50BCT демонстрирует аномалии всех свойств, такие как высокая спонтанная поляризация, $P_s \approx 20$ мкКл/см², самая высокая остаточная поляризация $P_r \approx 15$ мкКл/см², наименьшая коэрцитивная сила $E_c \approx 0,168$ В/мм и наибольшая относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon \approx 3060$. Утверждается, что свойства этих материалов сопоставимы со свойствами систем на основе свинца.

Однако на основе результатов синхротронной рентгеновской дифракции была обнаружена промежуточная орторомбическая фаза [96], показанная на фазовой диаграмме на Рисунке 11. При повышении температуры в системе наблюдается следующая последовательность фаз: ромбоэдрическая (R) – орторомбическая (O) – тетрагональная (T) – кубическая (C).

В целом, наличие орторомбической фазы следовало ожидать, так как легирование титаната бария $BaTiO_3$ (BTO) цирконием [97] дестабилизирует

тетрагональную фазу, заставляя ромбоэдрическую подниматься до точки Кюри, в то время как добавление кальция [98] стабилизирует тетрагональную фазу до низких температур. Поскольку крайними точками приведенной фазовой диаграммы являются $\text{BaTi}_{0,8}\text{Zr}_{0,2}\text{O}_3$ и $\text{Ba}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{TiO}_3$, можно думать о твердом растворе BCZT как о способе перехода от BCT к BZT без необходимости ВТО в качестве промежуточного звена. При этом скорость изменения нестабильности в зависимости от состава, «градиент нестабильности», увеличивается, создавая более вертикальную фазовую границу. Высокий «градиент нестабильности» увеличивает количество степеней свободы, доступных системе, и соответствует сильно вырожденному ландшафту свободной энергии, что может быть причиной роста пьезоэлектрических коэффициентов в этом диапазоне составов.

Как показано в работе [99], увеличению пьезоэлектрического отклика отвечает уменьшение анизотропии поляризации. Энергия анизотропии приближается к нулю вблизи границы орторомбической и ромбоэдрической фаз. При применении состава BZT-45BCT d_{33} становится практически независимым от температуры в интервале 20-40 °С.

В работе [100] исследована диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери BCZT, полученного с использованием анионного поверхностно-активного вещества, на различных частотах. Показана остаточная поляризация $P_r \sim 2,03$ мкКл/см² и коэрцитивное поле $E_c \sim 2,17$ кВ/см при 0 °С.

Повышение температуры спекания вызывает постепенное увеличение относительной плотности и среднего размера зерна BCZT, а также улучшение электрических свойств [101]. Установлено, что размер зерна оказывает значительное влияние на диэлектрические свойства BCZT, а, следовательно, и температура его спекания. В работе [102] показано, что диэлектрическая проницаемость уменьшается с уменьшением размера зерна.

В работе Х. Джи. [103] пьезоматериал получен золь-гель методом при температуре прокаливания 800°С. После спекания при 1400 °С была получена

керамика с однородной микроструктурой, плотностью $5,56 \text{ г/см}^3$ и следующими диэлектрическими свойствами: $\epsilon_m = 8808$, $2P_r = 24,48 \text{ мкКл/см}^2$, $d_{33} = 485 \text{ пКл/Н}$.

Дж. Ван с соавторами [104] сравнили золь-гель метод и твердофазный метод синтеза цирконата-титаната бария-кальция. Установлено, что концентрация Ti, концентрация уксусной кислоты, температура высушивания золя в разной степени влияют на сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства керамики BCZT. Показано, что керамика BCZT, полученная золь-гель методом, превосходит по электрическим и энергоаккумулирующим свойствам ($d_{33} = 558 \text{ пКл/Н}$, $k_p = 0,54$, $P_r = 12,15 \text{ мкКл/см}^2$, $\epsilon_m = 16\,480$ и $W = 0,52 \text{ Дж/см}^3$) керамику, полученную твердофазно ($d_{33} = 406 \text{ пКл/Н}$, $k_p = 0,50$, $P_r = 9,5 \text{ мкКл/см}^2$, $\epsilon_m = 10\,500$ и $W = 0,31 \text{ Дж/см}^3$).

При синтезе BCZT золь-гель методом, температура спекания была снижена с 1540 до $1280 \text{ }^\circ\text{C}$. Керамика $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ из нанокристаллических порошков, спеченных двухступенчатым методом при $T_1 1300^\circ\text{C}$ в течение 1 мин и $T_2 1150^\circ\text{C}$ в течение 20 ч, показала оптимальный средний размер зерна 700 нм и высокую относительную плотность 98%. С увеличением температуры спекания и размера зерна электрические свойства керамики демонстрируют тенденцию к улучшению: $d_{33} = 100 \text{ пКл/Н}$, $k_p=53,3\%$ для образца, спеченного при 1300°C в течение 1 мин и 1150°C в течение 20 часов, $d_{33} = 310 \text{ пКл/Н}$, $k_p=53,3\%$ для образца, спеченного при 1350°C в течение 2 часов, соответственно. [105]. Удалось снизить температуру синтеза и спекания керамики при твердофазном методе за счет предварительной механоактивации и гомогенизации путем истирания исходного сырья [106]. В результате синтеза при 700°C и двухстадийного спекания (900°C в течение 3 ч и 1280°C в течение 6 ч) была получена чистая тетрагональная фаза перовскита BCZT с однородной микроструктурой ($d_{33}=455 \text{ пКл/Н}$, $k_p = 35\%$).

В работе [107] установлено, что добавление небольшого количества CuO при золь-гель синтезе $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3\text{-Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ снижает его температуру спекания до $1350 \text{ }^\circ\text{C}$, причем оптимальные пьезоэлектрические свойства были получены при 0,04 масс.% CuO ($d_{33} = 510 \text{ пКл/Н}$, $\text{tg } \delta = 1,05$, $k_p = 45\%$).

А. Ли с соавторами [108] легировали BCZT ионами лантана и иттрия в ходе твердофазного синтеза. Ионы La^{3+} и ионы Y^{3+} замещают ионы в А- и В-позиций, соответственно, чтобы войти в элементарную ячейку, сохраняя структуру перовскита твердого раствора. При этом возникает неоднородность микроструктуры, уменьшается размер зерна и снижается плотность, что приводит к возникновению сегнетоэлектрического релаксорного поведения, усиливающегося при увеличении концентрации Y^{3+} . Образец с $x = 0,1$ демонстрирует высокую диэлектрическую проницаемость (21 736) и низкие диэлектрические потери ($\tan\delta = 0,063$).

При легировании самарием [109] происходит улучшение пьезоэлектрического коэффициента без снижения температуры Кюри. Добавление 0,2 мол.% Sm_2O_3 увеличивает d_{33} с 500 до 554 пКл/Н, при этом K_p легированной керамики 53%, $\epsilon_r = 4958$, $\tan\delta = 1,8\%$.

В работе [110] твердофазным методом получен BCZT, легированный марганцем. По сравнению с нелегированной керамикой, добавление 1,2 мол. % ионов Mn улучшает диэлектрические свойства с относительно высоким коэффициентом диэлектрической проницаемости ($\epsilon_r = 1580$) и низкими диэлектрическими потерями ($\text{tg}\delta = 2,94\%$).

При добавлении V_2O_5 [111] температура спекания BCZT твердофазно синтезированного снижается до 1350°C . 0,20 мол. % V_2O_5 является оптимальным количеством добавки, когда сосуществуют тетрагональная и ромбоэдрическая фазы, за счет чего улучшаются характеристики материала ($d_{33} = 466$ пКл/Н, $P_r = 7,735$ мкКл/см², $\epsilon_r = 3104$ и $\text{tg}\delta = 0,03$). Однако электрические свойства керамики BCZT быстро ухудшаются при содержании V_2O_5 0,5 мол.%.

Также применяли метод смешивания оксидов [101], цитратный метод [95; 100–105; 107; 108; 108–117], керамический метод [116], метод смешанных оксидов и карбонатов [118–120], метод искрового плазменного спекания [121] и полимерный метод Печини [122]. Но, среди перечисленных, именно золь-гель

метод привлекает наибольший исследовательский интерес, так как обладает рядом преимуществ:

- 1) смешивание ионов металлов на атомарном уровне с равномерным распределением катионов в структуре геля;
- 2) более низкая температура реакции;
- 3) сверхгомогенная мощность смешивания, позволяющая избежать процессов отдельной кристаллизации на последующих стадиях синтеза;
- 4) лучшая плотность энергии за счет меньшего размера зерна и однородной структуры частиц.

1.4.2.4 Ниобат лития-натрия-калия

В 1949 г. стало известно, что ниобаты натрия и калия, принадлежащие к структурному типу перовскита, проявляют сегнетоэлектрические свойства [123]. В последнее время керамика на основе ниобата калия-натрия (KNN) набирает всё большую популярность в качестве бессвинцового пьезокерамического материала в связи с ее относительно высокой температурой Кюри $\sim 420^\circ\text{C}$.

Фазовая диаграмма твердого раствора $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$ (Рисунок 12) показывает лишь небольшую часть, связанную с симметрией ниобата натрия. Уже 2% калия в составе достаточно, чтобы изменить исходную структуру на основе NaNbO_3 на структуру на основе KNbO_3 . Состав $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ находится в морфотропной области и обладает значительно более высокими свойствами. При температуре 158 К происходит переход ромбоэдрической (R) фазы в орторомбическую (O), далее при 470 К орторомбическая (O) фаза переходит в высокотемпературную тетрагональную (T) и далее при 690 К образуется кубическая фаза [124]. Все фазовые переходы демонстрируют гистерезис, самый значительный ($> 50\%$) при переходе R-O и наименьший (~ 5 К) при переходе T-C. В гистерезисном диапазоне температур спектры были характерны для более высокотемпературной фазы при понижении температуры и для низкотемпературной фазы при повышении температуры.

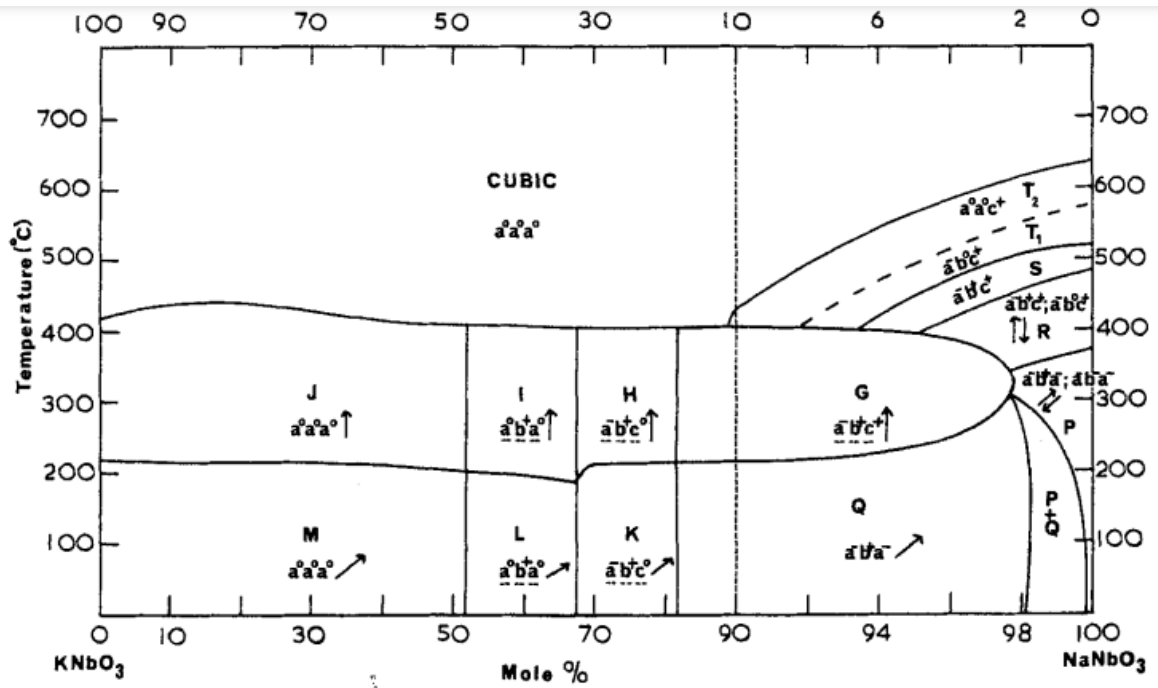


Рисунок 12 – Фазовая диаграмма $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ [88]

Типичная морфотропная фазовая граница $\text{K}_x\text{Na}_{1-x}\text{NbO}_3$, разделяющая моноклинную и орторомбическую фазы, существует при $x = 0,52\text{--}0,525$ [125]. Образец вблизи $x = 0,52$ показывает максимальные значения пьезоэлектрического коэффициента $d_{33} = 160$ пКл/Н.

Интересно, что рост d_{33} можно стимулировать путем создания новых фазовых границ R-T или R-O-T. В соответствии с принципами кристаллохимии в качестве легирующих добавок выбирают катионы с близкими к исходным элементам ионными радиусами и валентными состояниями. Для легирования $\text{K}_{0,5}\text{Na}_{0,5}\text{NbO}_3$ по А-положениям обычно используют атомы одновалентных элементов (Li, Ag), а для легирования катионов ниобия в подрешетке В - четырехвалентные (Zr, Hf, Sn) и пятивалентные (Sb, Ta).

Теоретическое моделирование [126] показало, что Zr^{4+} создает локальное напряжение в октаэдрах VO_6 , а V^{3+} смещает центр полиэдра AO_{12} из-за неподеленных $6s$ пар электронов V^{3+} , которые вызывают расширение решетки и локальные искажения в образце.

Рекордно высокое значение $d_{33}=650$ пКл/Н получено в 2019 году [127] для состава $(0,96-x) \text{K}_{0,48}\text{Na}_{0,52}\text{Nb}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ — 0.04

$\text{Bi}_{0,5}(\text{Na}_{0,82}\text{K}_{0,18})_{0,5}\text{ZrO}_3-0,4\%\text{Fe}_2\text{O}_3-x\text{AgSbO}_3$ (KNNS– BNKZ–Fe–AS), где происходит образование релаксорной фазовой границы R-O-T, обеспечивающей легкое вращение поляризации среди сосуществующих множественных нанофаз с низким энергетическим барьером и поляризационной анизотропией.

Так, по обычной керамической технологии синтезирована бессвинцовая пьезокерамика $(1-x)\text{Na}_{0,5}\text{K}_{0,5}\text{NbO}_3 - x\text{LiNbO}_3$ при $x = 0,04-0,20$ [128]. Орторомбическая фаза наблюдалась при $x \leq 0,05$ и переходила в тетрагональную фазу при $x \geq 0,07$, фаза $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ с тетрагональной структурой вольфрамовой бронзы образовывалась при $x = 0,08$ и становилась доминирующей с увеличением содержания LiNbO_3 . Таким образом, морфотропная фазовая граница между орторомбической и тетрагональной фазами находится в интервале составов $0,05 < x < 0,07$. Пьезоэлектрические и электромеханические свойства ожидаемо усиливаются для составов вблизи морфотропной фазовой границы, например, значения пьезоэлектрического коэффициента d_{33} достигают 200–235 пКл/Н.

1.4.2.5 Титанат натрия-висмута

Титанат натрия-висмута (BNT) впервые описан в работах Смоленского в 1960-х годах. Титанат натрия-висмута представляет собой искаженный перовскит, замещенный катионами Bi^{3+} и Na^+ по положениям в А-подрешетке. Соединения перовскита, с заместителями в подрешетке А, а не твердые растворы, встречаются гораздо реже, чем их аналоги, замещенные по В-положениям.

Установлена [129] последовательность фазовых переходов BNT от высокотемпературной кубической фазы (выше 813 К) к тетрагональной (673 - 773 К), а затем к ромбоэдрической (5 - 528 К). Также сосуществование тетрагональной/кубической (773-813 К) и ромбоэдрической/тетрагональной (с верхним температурным пределом 145 К между 528 и 673 К) фаз. Таким образом, между 5 и 593 К фаза является ромбоэдрической (R3c) с удвоенными осями псевдокубической ячейки перовскита. В этой фазе атомы Na/Bi и Ti смещаются параллельно друг другу с образованием полярной сегнетоэлектрической фазы. При

593 К наблюдается тетрагональная фаза (P4bm), где атомы Na/Bi и Ti смещаются в противоположных направлениях вдоль полярных осей. Наконец, при температуре около 813 К катионные смещения и системы наклона исчезают, образуя идеальную кубическую структуру перовскита.

Сегнетоэлектрики на основе титаната натрия-висмута представляют большой исследовательский интерес для пьезоэлектрических применений в связи с их высокой спонтанной поляризацией (~ 40 мкКл/см²) и высокой температурой Кюри. Сложность поляризации нелегированной керамики связана с её высокой проводимостью и большим коэрцитивным полем E_c , что приводит к неудовлетворительно низкому значению пьезомодуля $d_{33} \sim 80$ пКл/Н [130]. Высокая проводимость объясняется высокой подвижностью ионов кислорода в решетке, поскольку сильно поляризуемые ионы Bi^{3+} с их $6S^2$ неподеленной парой электронов и слабыми связями Bi–O обеспечивают пути для миграции ионов кислорода с низкими диффузионными барьерами. При комнатной температуре катионы Na^+/Bi^{3+} и Ti^{4+} смещены параллельно друг другу вдоль $[1\ 1\ 1]$, а кислородные октаэдры наклонены относительно $[1\ 1\ 1]$ с противофазным наклоном, что приводит к удвоению осей элементарной ячейки [129]. На пьезоэлектрические характеристики керамики на основе BNT существенно влияют искажения решетки, смещение ионов, дефектная структура, размер зерна и плотность. Так, для монокристаллов состава $0,93(Na_{0,5}Bi_{0,5})TiO_3-0,07BaTiO_3$ [131] были получены достаточно высокие коэффициенты пьезоэлектрического преобразования $d_{33}=300\pm 5$ пКл/Н по сравнению с традиционно полученной керамикой того же состава ($d_{33}=160\pm 5$ пКл/Н).

Пьезоэлектрическая активность керамики BNT-ВТ вблизи морфотропной фазовой границы может быть дополнительно улучшена за счет ионного легирования. Ионное легирование в целом можно разделить на легирование А-подрешетки (Ca^{2+} [132; 133], Sr^{2+} [134], Li^+Sm^{3+} [135] и т. д.), легирование В-подрешетки (Zr^{4+} [136], Ta^{5+} [137] и др.), а также совместное легирование А/В-позиций ($Sr^{2+}Mn^{2+}$ [138], $Ca^{2+}Sn^{4+}$ [139] и др.). С точки зрения валентности

выделяют эквивалентное легирование, легирование акцептором и легирование донором.

1.5 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе оксидных пьезоэлектрических и магнитострикционных компонентов

Для изготовления смесевых (другое название – объемных) МЭ композиционных материалов может быть использован целый ряд различных комбинаций оксидных сегнетоэлектриков и магнетиков. Исследовано множество двухфазных систем на основе сегнетоэлектриков со структурой перовскита ($\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Mg},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, $\text{Pb}(\text{Zn},\text{Nb})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$, и мн. др.) и ферритов со структурой шпинели (MFe_2O_4 , где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$), а также гранатов и гексаферритов.

Примерами гетерофазных мультиферроичных систем, известных из литературы, являются $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ – феррит никеля-цинка [140], $[\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3]_{1-x}\text{-}[\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4]_x$ [141], $0.9\text{BaTiO}_3\text{-}0.1\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [142], $x\text{PbTiO}_3\text{-}(1-x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ [143], $\text{BiFeO}_3\text{-PbTiO}_3$ [144], $(1-x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3\text{-}x\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [145] и множество других.

1.5.1 Композиционные материалы на основе гексаферритов

Интерес к МЭ композитам на основе гексаферритов вызван тем, что в силу магнитотвердости последних МЭ керамика на их основе может после выдержки в магнитном поле оставаться в намагниченном состоянии, а это значит, что в отличие от композитов на основе магнитомягких магнетиков в данном случае не потребуется введение в конструкцию элементов, создающих подмагничивающее поле (постоянных магнитов или дополнительной обмотки).

В литературе имеется немного сведений о МЭ композитах на основе гексаферритов в качестве магнитострикционной фазы. В работе [146] описаны синтез и характеристики нанокompозитов $\text{PbTiO}_3/\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$. Исследовано влияние температуры и времени синтеза на морфологию, размер частиц, чистоту фаз нанокompозитов. Нанокompозиты охарактеризованы с использованием методов

XRD, SEM, TEM, EDS и IR, изучены их магнитные свойства. К сожалению, авторы не приводят сведений о МЭ свойствах полученных гетероструктур.

В работе [147] проведены подробные структурные, оптические, сегнетоэлектрические, спектроскопические и магнитные исследования свойств композитов $\text{PbFe}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ - $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ в зависимости от концентрации железа. Доказательством наличия магнитоэлектрической связи в композитах послужили наблюдения необычной температурной зависимости магнитной коэрцитивности.

В работе [148] описываются объемные керамические композиты $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 (SrM-BT), где фазы SrM и BT не реагируют между собой в процессе спекания композиционной керамики. Композиты SrM-BT, спеченные при 1175°C , имеют оптимальную морфологию и плотность. Намагниченность и диэлектрическая проницаемость являются функциями состава, однако при высоком содержании SrM ≥ 80 мол.% образцы становились более проводящими, что делало невозможными надежные диэлектрические измерения и значительно подавляло МЭ взаимодействие.

Изучены структурные, микроструктурные, электрические и магнитные свойства новых мультиферроичных композитов на основе гексаферритов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [149]. Изменение намагниченности насыщения практически линейно зависит от количества магнитной фазы, тогда как коэрцитивная сила образцов сначала уменьшается, а затем увеличивается с уменьшением доли магнитной фазы в составах $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 . Противоположное наблюдалось для состава $\text{Ba}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ - BaTiO_3 . Как известно, что более крупные зерна уменьшают коэрцитивную силу. Такое поведение могло быть одним из следствий агломерации фаз. Величина коэрцитивного поля для состава 10% - 90% очень близка к таковой для чистой фазы (7,8 мТл и 6,72 мТл, соответственно). Полученный результат для образцов $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 и $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ - BaTiO_3 (в том числе немонотонность) может быть обусловлен изменением магнитной анизотропии и частичным выравниванием магнитных моментов в 50%-ных составах.

В системах $(1-x)\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3-(x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ [150] максимальное значение $\alpha_{\text{МЕ}}$, равное 4,08 мВ/(см·Э), получено для композита $x = 30$ мас.%, и понятно, что содержание феррита существенно влияет на МЭ характеристики.

1.5.2 Композиционные материалы на основе железо-иттриевого граната

Одним из примеров двухфазных мультиферроичных систем пьезоэлектрик – феррит являются композиты на основе железоиттриевого граната (YIG, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) и родственных материалов, впервые описанные в 1980-е годы Бичуриным М. И. с соавт. [151]. Они обладают резонансным МЭ эффектом, который проявляется в смещении линии ферромагнитного резонанса (ФМР) при воздействии на материал электрического поля. Применение YIG в качестве магнитострикционного компонента этих композитов обосновано тем, что он обладает рекордно малой шириной линии ферромагнитного резонанса (ФМР). На основе этих и подобных двухфазных систем могут быть созданы чувствительные элементы фильтров, резонаторов и других устройств для работы в диапазоне СВЧ.

Композиты на основе YIG и свинецсодержащих пьезоэлектриков являются примером систем с выраженным межфазным взаимодействием, что будет подробно обсуждено ниже, поэтому длительное время не удавалось получить высокоэффективные гетерофазные структуры на основе YIG. Лишь в 2004 г. by S. Shastry et al. [152], пожалуй, впервые были получены гетероструктуры YIG - пьезоэлектрик, обладающие достаточно высокой эффективностью МЭ преобразования для возможных практических применений. Эти гетероструктуры были составлены из склеенных между собой монокристаллических пластин YIG и PMNPT (магнониобата-титаната свинца), величина сдвига линии ФМР для них составила 40 Э в поле 8 кВ/см при ширине линии ФМР 320 А/м. Впоследствии J. Das et al. [153] исследовали слоистую структуру, полученную методом лазерного напыления, состоящую из монокристаллического YIG и ориентированного слоя титаната бария-стронция (BSTO), с внедренным платиновым электродом на

подложке из монокристаллического гадолиниево-галлиевого граната. Результаты указывают на порядок более высокое МЭ взаимодействие, чем для склеенных немонолитных структур. J. Lian et al. [154] исследован резонансный МЭ эффект в гетероструктурах, состоящих из поликристаллической пленки YIG и керамики магнониобата – титаната-цирконата свинца (PMN-PZT). Предполагается, что деформация около 2,5 % PMN-PZT и легкое переключение намагниченности YIG являются причинами сильнейшего обратного магнитоэлектрического взаимодействия в композите при малом электрическом коэрцитивном поле PMN-PZT (4,1 кВ / см) и малом магнитном коэрцитивном поле YIG (20 Э), где магнитная восприимчивость достигает своего максимального значения. В системе с пленкой YIG толщиной 600 нм получен обратный магнитоэлектрический коэффициент $3,1 \times 10^{-7}$ с/м. В работе [155] сконструирована вертикально ориентированная гетероструктура YIG-титанат бария (ВТО) на монокристаллических подложках титаната стронция STO(001) с локальной эпитаксиальной поверхностью между ВТО и YIG, где монокристаллические столбики ВТО встроены в матрицу YIG. Значительный эффект магнитоэлектрической связи достигается за счет сегнетоэлектрических фазовых изменений титаната бария при 295 и 193 К и приводит к сдвигу линии ФМР YIG до 512 и 333 Э (на 1–2 порядка больше, чем у всех современных разработок).

1.5.3 Композиционные материалы на основе ферритов-шпинелей

МЭ-эффект представляет собой опосредованную деформацией связь между ферромагнитной и сегнетоэлектрической фазами в материале. Pandey et al. [156] сообщили о фазовом переходе, который вызывает деформацию сегнетоэлектрической фазы, обеспечивая лучшую связь между двумя фазами в композитах $(1-x)\text{Bi}(\text{Ni}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3/x\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Низкотемпературное спекание композитов уменьшает образование вторичных примесных фаз, что обеспечивает большой МЭ-отклик, также наблюдаемый в композитах. Bangruwa et al. [157] исследовали композиты перовскитов и ферритов-шпинелей, которые дают

улучшенные петли ферромагнитного гистерезиса, хорошие сегнетоэлектрические свойства и уменьшенный ток утечки.

Простые дисперсные композиты $f\text{NiFe}_2\text{O}_4/(1-f)\text{PbZr}_{0,57}\text{Ti}_{0,43}\text{O}_3$ были изготовлены по стандартной керамической технологии [158]. Эффективность магнитоэлектрического преобразования композитов сильно зависела от объемной доли феррита, а максимальный МЭ эффект около $80\text{ мВ см}^{-1}\text{ Э}^{-1}$ наблюдался в композите при $f = 0,32$.

Еще один важный вывод, имеет отношение к резонансному МЭ-эффекту в объемных композитах феррит-ЦТС [159]. Из данных следует при резонансной частоте в системах феррит никеля-ЦТС происходит резкое усиление МЭ-взаимодействия, и МЭ коэффициент по напряжению достигает 23000 мВ/см Э . Общее увеличение $\alpha_{E,L}$ при резонансе в объемных образцах было намного выше, чем в слоистых системах.

Однако, несмотря на высокие пьезоэлектрические свойства свинецсодержащих пьезоэлектриков, в настоящее время на мировом уровне вводятся ограничения на их использование из-за токсичности свинца¹⁰, в связи с чем актуальной задачей является поиск альтернативных бессвинцовых материалов. В этом смысле особый интерес вызывают композиты на основе титаната-цирконата бария-кальция, т.к. среди бессвинцовых пьезоэлектриков данный материал обладает рекордно высокими пьезопараметрами.

Поэтому предпринимаются значительные усилия по получению мультиферроичных магнитоэлектрических бессвинцовых композитов. Например, имеется несколько публикаций о бессвинцовых мультиферроичных композитах из

¹⁰ Свинец и большинство его соединений токсичны и являются потенциальными канцерогенами для организма человека. Особенно ядовиты водорастворимые и летучие металлоорганические соединения. Токсичны также пары расплавленного свинца. При остром отравлении наступают боли в животе, в суставах, судороги, обмороки. Свинец может накапливаться в костях, вызывая их постепенное разрушение, концентрируется в печени и почках. Особенно опасно воздействие свинца на детей: при длительном воздействии он вызывает умственную отсталость и хронические заболевания мозга. В Европейском союзе использование свинца существенно ограничено директивой RoHS. ПДК соединений свинца в атмосферном воздухе — $0,003\text{ мг/м}^3$, в воде — $0,03\text{ мг/л}$, почве — $20,0\text{ мг/кг}$. Выброс свинца и его соединений в Мировой океан составляет 430—650 тысяч тонн в год.

$(1-x)(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3-x\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [160], $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [161], $\text{NiFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ [162], $(x)\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3-(1-x)\text{BiFe}_{0.90}\text{Dy}_{0.10}\text{O}_3$ [163] и т.д.

Образцы смешевой композиционной керамики $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3-\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BCZT-CFO) со структурой ядро-оболочка [164] сочетают магнитные и сегнетоэлектрические свойства, при этом МЭ коэффициент составляет 12.15 мВ/(см·Э).

В работе [165] исследованы смешевые композиты $x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4) - (1-x)[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)-0.5(\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)]$ с различным соотношением фаз. Наибольшее значение линейного МЭ коэффициента составляло 21.6 мВ/(см·Э) на частоте 1 кГц для композита 40CNFO-60(BCT-BZT).

В работе [166] исследованы МЭ смешевые композиты различного состава $(1-x)[0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3] - x\text{Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$, $x = 0; 0,15; 0,25; 0,35$ и $0,45$. Максимальный МЭ коэффициент ~ 12.95 мВ/(см·Э) на частоте приложенного переменного магнитного поля 1 кГц и 254 мВ/(см·Э) на резонансной частоте 35 кГц при комнатной температуре найден для композитов с $x = 0.25$.

В работе [161] авторы сообщают об исследованиях кристаллической структуры, сегнетоэлектрических, магнитных, диэлектрических и магнитоэлектрических свойств смешевых бессвинцовых композитов $(1-x)\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3 - (x)\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (BCTZ-CFO) с $x = 0.1, 0.3, 0.5, 0.7$ и 0.9 . Композит с 10 масс. % CFO проявлял максимальную поляризацию, остаточную поляризацию и коэрцитивное поле $P_s = 5.1$ мКл/см², $P_r = 1.4$ мКл/см² и $E_c = 11.6$ кВ/см соответственно. Композит BCTZ-CFO с 90 масс.% CFO демонстрирует улучшенные ферромагнитные свойства с M_s 32 эму/г, M_r 11,7 эму/г и $H_c = 504$ Э. К сожалению, в работе не приводятся данные о МЭ исследованиях композитов.

Итак, смешевые композиты на основе цирконата-титаната бария кальция достаточно эффективны, однако более впечатляющих результатов удастся добиться в случае сэндвичевых и тонкопленочных гетероструктур, на которых далее остановимся чуть подробнее.

Так, в работе [167] получены бессвинцовые мультиферроичные композиты $(\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15})(\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9})\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ двух видов – смесевые и сэндвичевые – и проведено их сравнение. Для слоистых композитов были получены высокие пьезоэлектрические коэффициенты, $d_{33} \sim 630$ пКл/Н, $g_{33} \sim 11$ мВ·м/Н и магнитострикция ~ 183 м.д. Высокий МЭ коэффициент ~ 803 мВ/(см·Э) был получен для трехслойного композита, что в 8 раз выше, чем у смесового композита, для которого он составил ~ 104 мВ/(см·Э). Двухслойная гетероструктура показала максимальный МЭ коэффициент ~ 615 мВ/(см·Э).

В работе [168] исследованы тонкопленочные структуры с разной последовательностью нанесения слоев пьезоэлектрика $\text{Ba}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Ti}_{0,9}\text{Zr}_{0,1}\text{O}_3$ (В) и феррита $\text{Ni}_{0,8}\text{Zn}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (N) - (BN) и (NB) - на подложки Pt/Ti/SiO₂/Si методом золь-гель и методом центрифугирования. Максимальное значение МЭ коэффициента составляет 70.14 мВ/(см·Э) для композита NB в смещающем магнитном поле 638 Э.

В работе [169] исследованы ориентационные модулированные мультиферроичные свойства двухслойных гетероструктур на основе $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_3$ (BCZT), где в качестве магнитострикционного компонента используется магнанит кальция-лантана $\text{La}_{0,67}\text{Ca}_{0,33}\text{MnO}_3$ (LCMO). Оптимальные сегнетоэлектрические и диэлектрические свойства обнаружены у гетероструктур, выращенных на (001)-ориентированных подложках. Максимальный МЭ эффект 207 мВ/(см·Э) получен для (111)-ориентированной гетероструктуры.

В работе [170] авторы сообщают о мультиферроичных свойствах нанокompозита $\text{M}(1/4\text{Mn},\text{Co},\text{Ni},\text{Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (MFO/BTO) в тонкопленочном исполнении. Тонкие пленки MFO/BTO были получены методом металлоорганического разложения. Характеристики емкости в зависимости от напряжения смещения под воздействием приложенного постоянного магнитного поля указывают на сегнетоэлектрическое поведение и наличие магнитодиэлектрического эффекта. Диэлектрическая проницаемость уменьшается с приложением постоянного магнитного поля, которое отвечает за отрицательный

магнитодиэлектрический эффект. Наиболее высокий коэффициент продольной магнитодиэлектрической связи получен в нанокompозите $M(1/4Mn,Co,Ni,Zn)FO/BTO$ и он коррелирует с пьезоэлектрическим коэффициентом d_{33} .

В работе [171] тонкие бессвинцовые композитные пленки состоят из $Ba_{1-x}Ca_xZr_{0,10}Ti_{0,90}O_3$ (BCZT, $x = 0, 0.10$ и 0.15) в качестве сегнетоэлектрической/пьезоэлектрической фазы и $Ni_{0,92}(Cu_{0,05}Co_{0,03})Fe_2O_4$ (NCCFO) в качестве ферромагнитной/магнитострикционной фазы. Исследованы их мультиферроичные, магнитодиэлектрические и магнитоэлектрические свойства. Для композитной пленки NCCFO/BCZT10 получен максимальный коэффициент магнитоэлектрического преобразования 22.4 мВ/(см·Э).

Рассчитаны диэлектрические свойства мультиферроичных композитов (BCZT-CFO) и обнаружено, что содержание 10 масс. % CFO обеспечивает максимальную остаточную поляризацию $P_r \sim 1,4$ мкКл/см² [161]. В работе [172] исследован мультиферроичный керамический композит BCZT- $CoFe_2O_4$ и обнаружена высокая диэлектрическая проницаемость 2160 и тангенс потерь 0,6. В работе [173] изучили диэлектрические свойства мультиферроичного композита BCZT-CFO ($CoFe_2O_4$) и показали, что температурная зависимость действительной части электрической проницаемости $\epsilon'(T)$ для композита BCZT85-CFO15 имеет пиковое значение около 370 К.

Исследованы сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства мультиферроичного композита 50BCZT-50NFO и обнаружено, что остаточная и поляризация насыщения 8,34 и 17,4 мкКл/см² соответственно [174].

Метод спекания с использованием микроволнового лучевого нагрева (MARH) для синтеза (BZT – NFO) композита был использован в [175]. Было обнаружено, что увеличение температуры и мощности микроволнового излучения увеличивает диэлектрическую проницаемость. Для образца, спеченного с мощностью микроволнового излучения 15%, диэлектрическая проницаемость

увеличивается на 35%, а ток утечки уменьшается на порядок, в то время как $\text{tg}\delta$ увеличился с увеличением температуры и мощности микроволнового излучения.

Авторы [176; 177] исследовали слоистые композиты $(1-x)\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3-x\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ $((1-x)\text{BCZT}-x\text{LCMO})$ и $(\text{BCZT} / \text{LCMO} / \text{BCZT})$ и наблюдали улучшенные диэлектрические свойства по сравнению с чистым BCZT. Диэлектрические свойства измерялись как для разных температур (25–200 °C), так и на разных частотах (20 Гц – 1 МГц). В обоих композитах с увеличением частоты наблюдалось непрерывное уменьшение ϵ_r , тогда как тангенс угла потерь сначала уменьшался, а затем увеличивался. При увеличении содержания LCМО ϵ_r и $\text{tan}\delta$ увеличивались. Наибольшее значение ϵ_m составляет 20280 для $x = 0,5$, что указывает на то, что диэлектрическая проницаемость сильно зависит от соотношения толщин ферромагнитного LCМО и сегнетоэлектрического BCZT слоев.

В статье [130] были использованы пьезоэлектрические керамические подложки (BZT-BCT) для осаждения ферромагнитных (LSMO) поликристаллических пленок для бессвинцовых мультиферроидных структур, обнаружено, что диэлектрическая проницаемость максимальна для меньших частот и уменьшается с увеличением частоты.

Были получены мультиферроичные нанокомпозиты $x[\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4] - (1-x)[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3] - 0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$, $x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$, и исследованы ϵ_r , $\text{tan}\delta$ и коэффициент потерь как функция частоты и температуры композитов. Обнаружено, что диэлектрическая проницаемость сегнетоэлектрической фазы больше, чем диэлектрическая проницаемость ферритной фазы на частоте выше 1 кГц. Увеличенная магнитоемкость измерялась с увеличением магнитного поля. Диэлектрическая проницаемость уменьшалась с увеличением частоты, в то время как на более высоких частотах она оставалась постоянной. С другой стороны, с увеличением частоты $\text{tg}\delta$ уменьшался. Увеличение концентрации феррита вызывало увеличение диэлектрической проницаемости. Максимальная

электрическая проницаемость 2264 была обнаружена для 10CNFO-90 [50BCT-BZT] [179].

О магнитодиэлектрических свойствах композитов LSMO и BCT-BZT также сообщили в работе [180]. Для измерения диэлектрических свойств был выбран температурный диапазон 30–150 °С и частоты 1, 10, 100 кГц и 1 МГц. Было замечено, что T_m немного сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении частоты с 100 Гц до 1 МГц. Для состава 0.5BCT – 0.5BZT $\text{tg}\delta$ оказался максимальным при T_m . С увеличением частоты диэлектрические потери сначала уменьшались, а затем почти достигли постоянного значения.

В работе [181] исследовали влияние добавки LSMO на диэлектрические свойства керамики BZT. Добавление LSMO вызывало изменение кривых диэлектрической проницаемости. $\text{Tan}\delta$ увеличивался с увеличением содержания LSMO, и было высказано предположение, что введение LSMO оказывает сильное влияние на диэлектрические свойства композита.

Ученые исследовали мультиферроичные нанокompозиты x $[0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3 - 0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3] - (1-x)\text{CoFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4$, где x варьировался от 0,2, 0,4, 0,6, 0,8. С увеличением x в системе мультиферроичных нанокompозитов электрические свойства увеличиваются до $x = 0,6$, а затем уменьшаются. В этой серии $x = 0,6$ оказалось оптимальным при относительно высокой диэлектрической проницаемости и низких диэлектрических потерях [182]. Сравнение диэлектрических свойств различных мультиферроичных композитов описано в Таблице 2.

Авторами работы [194] исследована МЭ керамика $(1-y)$ $[\text{Ba}_{0.6-x}\text{Ca}_x\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3] - (y)$ $[(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.4}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.12}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4]$ ($x = 0.0, 0.1, 0.2$ и $y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), полученная твердофазным способом. Для получения пьезоэлектрической фазы BCSZTO и феррита LNCZFO обжиг порошков проводился при сниженной температуре – 900 °С в течение 4 часов, композиты спекали при 1200 °С в течение 3 ч, однако методом РФА в образцах было обнаружено присутствие посторонней фазы $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$.

Таблица 2 – Сравнение диэлектрических свойств различных мультиферроичных композитов.

Сегнетоэлектрическая составляющая	Ферромагнитная составляющая	Остаточная поляризация	Диэлектрическая проницаемость	Диэлектрические потери	Ссылка
BZT	LSM	15.7	10.516	Увеличение с увеличением содержания LSM	[182]
BCT-BZT	CNFO	-	2264	2.58	[181]
NBT	NMF	NBT	714	0.03	[183]
BCZT	LCMO	9.4	20.280	0.04	[176]
BTO	CFO	4.46	-	-	[184]
NBT	ZFO		Уменьшается на более низких частотах	Уменьшается на более низких частотах	[185]
BTO	BTF, легированный Co и Ni	$2P_r=7.23$	Усиливается за счет применения магнитного поля	Усиливается за счет применения магнитного поля	[186]

BZT-BCT	LSMO	24	~16.000	-	[187]
BCZT	CFO	-	~1800	-	[179]
BCZT	NFO	8.34	-	-	[177]
BCZT	CFO	~1.4	~678	0.093	[174]
BZT-BCT	LSMO	~47	4900-5100	0.02	[173]
BZT	NFO	-	~11.000	Увеличивается с увеличением температуры и процентной доли мощности в МВт	[188]
BZT-BCT	CFO	-	2489	0.0542	[175]
BTO	CFO	-	~3.3*10 ⁴	~0.19	[189]
BNT-BT	NCZF	-	Уменьшается с увеличением частоты	Уменьшается с увеличением частоты	[190]
BT	NZF	30	2250	0.3	[191]

BCZT	LCMO	7.444	$\sim 10^4$	Уменьшается на низкой частоте и увеличивается на высокой частоте	[172]
BST	NCF	-	Диэлектрическая проницаемость уменьшается	Уменьшается с увеличением частоты	[192]
BCT-BZT	LSMO	1.57	~ 2500	~ 0.02	[180]
PZT	CFO		~ 540	~ 0.01 при 1 МГц	[193]

В настоящее время набирают популярность инновационные методы спекания, в которых для нагрева вещества применяется пропускание импульсов электрического тока. К данной группе методов относится искровое плазменное спекание и спекание активированной плазмой, которые позволяют получать керамику хорошей плотности и высокой степени гомогенности при более низких температурах и меньшем времени выдержки. Так, например, в работе [195] методом спекания активированной плазмой были получены слоистые композиты $(1-x) \text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3-x\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ со связностью 2-2 с улучшенными диэлектрическими свойствами по сравнению с чистой фазой BCZT и коэффициентом МЭ преобразования $\alpha_{\text{E31}} = 1.66 \text{ mV/cm}\cdot\text{Oe}$. К недостаткам данных методов следует отнести то, что они требуют дорогостоящего и сложного в

эксплуатации оборудования, что на настоящий момент делает невозможным их массовое применение.

Широкое применение в изготовлении керамических материалов нашли методы “мокрой” химии - они имеют большой потенциал в обеспечении высокой степени химической гомогенности на молекулярном уровне, что особенно важно для электрокерамик, свойства которых по большей части определяются малыми количествами вводимых добавок. Кроме того, методы “мокрой” химии требуют меньших температур термообработки для получения кристаллических фаз, поскольку смешение исходных компонентов происходит в коллоидном или молекулярном состоянии, что способствует процессам диффузии.

В работе [164] для получения композитов 80 мол.%Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃-20 мол.%CoFe₂O₄ со структурой «ядро-оболочка» опробован золь-гель метод: для получения золя BCZT навески ацетатов бария и кальция растворяли в уксусной кислоте, после чего в реакционную смесь вводили раствор ZrOCl₂ · 8H₂O и TiC₁₂H₂₈O₄ в метаноле, золь CFO получали путем растворения Co(NO₃)₂ · 6H₂O и Fe(NO₃)₂ · 9H₂O в этиленгликоле. Полученные золи BCZT и CFO смешивали в мольном отношении 4:1, после чего для обеспечения выгорания органических остатков смесь нагревали до 200 °С, обжиг синтезированного порошка проводили при 850 °С.

Смесевые магнитоэлектрические композиты (x)[(0.5BZT-0.5BCT)] (BCZT) – (100-x) NiFe₂O₄ (NFO) с x = 90, 80, 70 масс.% в работе [196] были получены гелевым методом. В качестве исходных реагентов для синтеза фазы феррита никеля использовали нитраты Ni(NO₃)₂·5H₂O и Fe(NO₃)₃·9H₂O, их стехиометрические количества с мольным отношением [Ni²⁺] / [Fe³⁺] = 1:2 растворяли в дистиллированной воде. В водный раствор, содержащий катионы Ni²⁺ и Fe³⁺, вводили лимонную кислоту в мольном отношении лимонной кислоты на каждый катион металла = 1:1. Для получения прекурсора NFO в качестве гелеобразующего агента в полученный раствор добавляли этиленгликоль и проводили нагрев смеси при 80 °С в течение 3 ч, обжиг полученных тонкодисперсных порошков

прекурсоров проводили при 800 °С в течение 2 ч. Фазу BCZT получали золь-гель методом, аналогичным описанному в работе [164] [36]. Спеченная при 1370 °С композиционная керамика, содержащая 80 масс.% BCZT демонстрировала МЭ коэффициент $\alpha_{E,31} = 13.3$ мВ/см·Э.

1.6 Состояние границы между фазами как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования в гетерогенных мультиферроичных системах

1.6.1 Межфазные химические взаимодействия в МЭ композитах с образованием посторонних фаз

В гетерогенных магнитоэлектрических композиционных системах на основе титаната бария зачастую наблюдаются продукты его химического взаимодействия с магнитоэлектрическим компонентом. Так, в работе [197] исследован композитный материал $(100-x) \text{CoFe}_2\text{O}_4-x\text{BaTiO}_3$ ($x = 0, 10, 20, 80, 90, \text{ и } 100$ масс %), где наблюдается присутствие примесной фазы во всем диапазоне составов. Для составов с высоким содержанием пьезоматериала характерна примесь $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}_{13}$, а при его низком содержании – только $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Кроме того, в композитах с содержанием CoFe_2O_4 10% и 20% на дифрактограммах образцов отсутствовали пики феррита кобальта со структурой шпинели, что может быть следствием высокотемпературной химической реакции с образованием гексаферрита $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co},\text{Ti})_{12}\text{O}_{19}$, подтверждающееся измерениями намагниченности и температуры Кюри. Наблюдается прямая корреляция между изменением магнитных характеристик фазы феррита кобальта и количеством образующихся примесных фаз.

В системах $x\text{Co}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 - y(0.8\text{BaTiO}_3-0.2\text{BiAlO}_3)$ [198; 199] близость ионных радиусов Fe^{3+} (0.64 Å) и Ti^{4+} (0.76 Å) обуславливает возможность их замещения при высокотемпературном обжиге образцов с формированием продукта взаимодействия в виде примеси $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$. С повышением

температуры спекания концентрация $\text{Ba}_3\text{Fe}_{32}\text{O}_{51}$ увеличивается. Остаточная намагниченность M_r , вопреки ожиданиям, снижается с увеличением размера зерен феррита, что в том числе связывают с наличием примесной фазы и дефектов в образцах. Композиционная керамика $(0,8\text{BaTiO}_3-0,2\text{BiAlO}_3)-\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ с мольным соотношением 6:1 была спечена при температурах 1150°C, 1200°C и 1250°C обладала коэффициентами МЭ преобразования 2.04, 4.407 и 5.739 В/(см•Э), соответственно.

В образцах $(1-x)\text{Co}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Fe}_2\text{O}_4-x\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{TiO}_3$ ($x = 0, 0.4, 0.45, 0.475, 0.5, 0.525, 0.55, 1$) [200] встречаются примесные фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, BaCo_2O_3 , BaCuO_2 и BaCo_2O_5 , образующиеся в результате ионного замещения. Намагниченность образцов не пропорциональна массовой доле феррита в композитах. Поскольку $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ является мультиферроиком, предполагается его положительное влияние на поляризуемость материала. При $x > 0.5$ параметры решетки ферритовой фазы демонстрируют тенденцию к уменьшению с снижением его массовой доли в композитах из-за ионного перераспределения и диффузии ионов титана в решетку феррита.

Оказалось, что в композитах $(1-x)\text{BiFe}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_3 + x\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_4$ [201] также наблюдаются межфазные взаимодействия. Так, в порошках $\text{BiFe}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{O}_3$ наблюдаются примесные фазы типа $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$. При добавлении $\text{Ni}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_{1,94}\text{V}_{0,06}\text{O}_4$ (NZVFO) происходит устранение $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_3$ из полученных композитов. С увеличением количества NZVFO от $x=0$ до 0,7 ромбоэдрическая фаза уменьшается, и кубическая фаза пространственной группы $\text{Fd}\bar{3}m$ становится доминирующей с более выраженными пиками $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Установлено, что максимальная намагниченность составляет 50,5 эме/г при 70%-ном содержании NZVFO в композите. Максимальная диэлектрическая проницаемость (ϵ') при комнатной температуре соответствует $x = 0,1$ ($\epsilon' = 2107,50$), тогда как самая низкая обнаружена при $x = 0,5$ ($\epsilon' = 12,54$) на частоте 1 кГц.

В	системах	состава	(1-y)[$\text{Ba}_{0,6}$ -
$x\text{Ca}_x\text{Sr}_{0,4}\text{Zr}_{0,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_3$]+(y)[$(\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})_{0,4}\text{Ni}_{0,18}\text{Cu}_{0,12}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$]			так же
		[194]	

реализуется межфазное взаимодействие. Исходный пьезоматериал содержит примесную фазу $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, количество которой снижается в композиционной керамике. Однако, в пределах разрешающей способности рентгеновского оборудования все же идентифицируются дополнительные пики, принадлежащие нежелательной фазе $\text{Ba}_6\text{Ti}_{17}\text{O}_{40}$, что указывает на то, что химическая реакция или взаимная диффузия произошли на границе раздела между двумя составляющими фазами в процессе высокотемпературного спекания. Магнитоэлектрический коэффициент постепенно увеличивается по мере увеличения содержания феррита, а максимальное значение $1,16 \text{ В см}^{-1} \text{ Э}^{-1}$ получено для композита $0,80 [(\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_{0.4}\text{Ni}_{0.18}\text{Cu}_{0.12}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4] - 0,20 [\text{Ba}_{0.4}\text{Ca}_{0.2}\text{Sr}_{0.4}\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3]$.

Было установлено, что и в композитах типа ядро-оболочка $\text{Cu}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4 @ \text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{TiO}_3$ [202] при температуре спекания выше $700 \text{ }^\circ\text{C}$ постепенно появлялся дифракционный пик примесной фазы $\text{Ba}_2\text{Fe}_{30}\text{O}_{46}$, достигающий максимума при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Образование третьей фазы объясняют тем, что при температуре обжига порошка феррита равной $900 \text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается Fe_2O_3 , реагирующий далее с пьезокомпонентом композита при высоких температурах прокаливания.

Похожим образом объясняют появление примесной фазы в образцах $(1-x)\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19-x}(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ [203], где феррит синтезирован в том числе золь-гель методом. В этом случае, кроме гематита, получающегося в ходе синтеза не только золь-гель методом, но и соосаждением, наблюдается присутствие $\text{Ba}(\text{NbO}_3)$ – продукта взаимодействия пьезоэлектрического компонента. И зерна BaM , и KNN в 3-4 раза крупнее в композите с ферритами, изготовленными методом золь-гель, несмотря на то, что синтез фазы KNN и его постобработка во всех случаях были идентичными. Никаких признаков отчетливых игольчатых зерен $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ не наблюдалось. Не исключено, что фаза, кристаллизующаяся при температурах ниже $500 \text{ }^\circ\text{C}$, могла стимулировать рост зерен, а также способствовать формированию фазы BaNbO_3 . Более крупные зерна феррита в композите, полученном из золь-геля,

обеспечивают более легкое движение доменных стенок, что приводит к более низкому значению коэрцитивной силы (176 кА м⁻¹ или 221 мТл) материала.

Чрезвычайно интересны с материаловедческой точки зрения двухфазные композиты на основе YIG, т.к. в них зачастую в процессе высокотемпературного обжига осуществляются межфазные реакции, протекающие не только на уровне взаимного легирования компонентов композитов, но и приводящие к образованию продуктов их взаимодействия. Так, ранее нами показано [204; 205] что в системе PbTiO₃ - YIG в процессе спекания композиционной керамики образуется примесная фаза со структурой пирохлора Y₂Ti₂O₇. В системе BaTiO₃ - YIG химическое взаимодействие отсутствует вплоть до 1200°C, однако повышение температуры до 1300°C способствует частичному разложению Y₃Fe₅O₁₂ до ортоферрита иттрия YFeO₃. Системы, в которых в качестве пьезоэлектрического компонента используются пьезоматериалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС различных марок, в частности, ЦТСНВ-1, ЦТС-36 и др.), также являются примером МЭ керамики, высокотемпературный обжиг которой приводит к образованию посторонней фазы – ZrO₂ с флюоритоподобной структурой, которая стабилизируется в присутствии оксида иттрия .

В литературе описан ряд подходов, позволяющих подавлять или сводить к минимуму нежелательные межфазные реакции в системах пьезоэлектрик – YIG. Так, в работе [207] за счет применения тонкодисперсных порошков компонентов МЭ композитов (100-*x*) масс.% ЦТСНВ-1 + *x* масс.% Y₃Fe₅O₁₂, полученных золь-гель-методами, и снижения температуры спекания образцов нам удалось существенно снизить содержание примесной флюоритоподобной фазы на основе оксида циркония, при этом коэффициент МЭ преобразования ΔE/ΔH композитов с *x* = 40-60 масс.% и преимущественным типом связности 0-3 составил ~1.6 мВ/(см·Э). В работах [204; 205] в системах Ba_{1-*x*}Pb_{*x*}TiO₃ - YIG путем варьирования состава пьезокомпонента при значениях *x* ≤ 0.2 получена МЭ двухфазная керамика, в которой отсутствуют посторонние фазы, а при больших значениях *x* образуется примесная фаза – пирохлороподобный титанат

иттрия. В данном случае наиболее высокими пьезоэлектрическими свойствами и, как следствие, коэффициентами МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 10$ мВ/(см·Э) обладают композиты $(100-x)$ масс.% $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ + x масс.% YIG с $x = 40-50$ масс.%. Композиты со связностью 2-2 на основе BaTiO_3 и ЦТС-36, описанные соответственно в работах [208] и [209], демонстрируют коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 15$ мВ/(см·Э).

Особый интерес в последнее время приобретают МЭ композиционные материалы на основе бессвинцовых пьезоэлектриков, которые могли бы составить равноценную альтернативу пьезокерамике ЦТС, что связано с вопросами экологии. Однако по YIG-содержащим гетерогенным бессвинцовым мультиферроичным системам подобного рода в литературе пока немного информации. Примером таких систем, в которых отсутствуют межфазные реакции, являются композиты на основе титаната бария. Так, авторами [152; 210; 211] успешно получены композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{YIG}$, не содержащие примесных фаз, что согласуется с данными уже упомянутого исследования [204], в котором, однако, показана невысокая эффективность МЭ преобразования этого вида композитов, ~ 1 мВ/(см·Э). В работе [212] исследуются смесевые композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, которые получены обычным твердофазным способом. В них по данным РФА фазы BaTiO_3 и $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ сосуществуют по отдельности, посторонних фаз не обнаружено, при этом максимальная величина МЭ коэффициента композитов достигает ~ 0.21 мВ/(см·Э).

1.6.2 Межфазное легирование компонентов МЭ композитов

Кроме прямого химического взаимодействия компонентов композиционной системы при высокотемпературном спекании в двухфазных мультиферроиках может так же реализовываться межфазное легирование, оказывающее влияние на эффективность магнитоэлектрического преобразования, магнитные и электрические свойства, кристаллическую и микроструктуру материала. Большой интерес для данного исследования представляет влияние легирования катионами,

входящими в состав используемых магнитострикционных компонентов (Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Y^{3+}) на свойства пьезоэлектриков.

Влияние легирующих добавок на свойства цирконата-титаната свинца подробно изучены. При модификации ЦТС обычно используют три типа добавок: изовалентные, донорные и акцепторные. Так, при совместном легировании катионами висмута и железа $(\text{Pb}_{0,96}\text{Bi}_{0,04})((\text{Zr}_{0,53}\text{Ti}_{0,47})_{0,96}\text{Fe}_{0,04})\text{O}_3$ [213] коэффициент d_{33} увеличивается с 474 до 527 пКл/Н из-за увеличения размера зерен и уменьшения искажения решетки, в то время как диэлектрическая проницаемость ϵ_{33} , наоборот, уменьшается. При легировании же ЦТС катионами Ni [214] наблюдалось значительное снижение пьезокоэффициента d_{33} , вследствие снижения подвижности доменных стенок из-за создаваемого кислородными вакансиями пространственного заряда и малого размера кристаллитов. Уменьшение размеров зерен происходит и при легировании катионами кобальта [215]. Небольшие количества легирующей примеси кобальта (до 1 мол. %) несколько снижали как относительную диэлектрическую проницаемость, так и тангенс угла диэлектрических потерь в сильном электрическом поле, однако, далее наблюдался рост проводимости керамики. Предел растворимости кобальта и железа, включенных в структуру ЦТС составляет менее 3 мол.% и 1 мол.%, соответственно [215; 216]. При легировании ЦТС катионами иттрия так же наблюдалось уменьшение размеров зерен [217; 218], однако, как тонкие сегнетоэлектрические пленки, так и плотные керамические образцы, легированные иттрием, имели большую остаточную поляризацию P_r (от 11 до 43.9 мкКл/см²), меньшую коэрцитивную силу E_c , меньшие токи утечки и более низкую температуру отжига. Полная растворимость Y до 10 мол.% происходит без появления дополнительных пиков на дифрактограммах.

Уменьшение среднего размера зерен происходит и при легировании бессвинцовой керамики $\text{Ba}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{Zr}_{0,1}(\text{Ti}_{1-x}\text{Ni}_x)_{0,9}\text{O}_3$ [219], что сопровождается снижением остаточной поляризации. Цирконат-титанат бария-кальция, легированный катионами как железа, так и кобальта и никеля [220] демонстрирует

гистерезисные кривые $M - H$ S-типа с ненулевыми остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой, что указывает на существование ферромагнитного упорядочения дальнего порядка. Наибольшей остаточной намагниченностью и коэрцитивной силой 1,09 мэмe/г и 485 Э, соответственно, обладает состав $Ba_{0.85}Ca_{0.15}(Ti_{0.9}Zr_{0.1})_{0.95}Co_{0.05}O_3$, тогда как его намагниченность насыщения составляет 10.8 мэмe/г. Намагниченность насыщения в железосодержащей керамике значительно выше (97.42 мэмe/г) при низкой остаточной намагниченности и коэрцитивной силе (0.56 мэмe/г и 20 Э). При легировании никелем наблюдалась высокая коэрцитивная сила, но низкие значения как остаточной намагниченности, так и намагниченности насыщения (0.25 и 2.37 мэмe/г). Пьезоэлектрические свойства керамики значительно ухудшаются при добавлении катионов как железа, так и кобальта [221], а оптимальными значениями диэлектрической проницаемости и пьезомодуля d_{33} (4567 и 276 пКл/Н) обладал состав BCZT-0.01Co.

Исследовательский интерес привлекает и случай замещения катионами иттрия, так как он входит в состав железо-иттриевого граната, используемого в качестве магнитострикционной добавки в данной работе. С увеличением содержания иттрия [222] переход из орторомбической фазы в тетрагональную смещается в сторону более низких температур и, соответственно, пьезоэлектрические коэффициенты уменьшаются с 370 пКл/Н у чистого $(Ba_{0.99}Ca_{0.01})(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O_3$ до 360 и 240 пКл/Н при добавке 0.2 и 0.8 мол.%, соответственно.

ГЛАВА 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

В работе были исследованы двухфазные мультиферроичные системы:

1) Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе *железо-иттриевого граната* (ЖИГ, YG, $Y_3Fe_5O_{12}$) и бессвинцовых пьезоэлектриков

(100-x) масс.% FE + x масс.% $Y_3Fe_5O_{12}$ (x = 30-70 с шагом 10 масс.%),

где в качестве пьезоэлектрических материалов (FE) использованы известные из литературы составы:

- ниобат лития-натрия-калия $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{1.04}]NbO_3$ (KLNN) [223]

- модифицированный титанат натрия-висмута [96 мол.% $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ + 4 мол.% $SrTiO_3$ + 0.2 масс. % La_2O_3] (BNT) [224]

- цирконат-титанат бария-кальция $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT)[89].

2) Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе *модифицированного феррита никеля со структурой шпинели* ($Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-d}$ (NCCF) и $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-d}$ (NCCMF) (ферриты данных составов были ранее успешно применены при изготовлении МЭ композитов [225; 226]) и известных из литературы свинцовых пьезоэлектриков) и

- цирконата-титаната бария-кальция $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT) [89]

(100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF (x=10-90 с шагом 10 масс.%)

- феррониобата-титаната свинца $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})_{0.945}Ti_{0.055}O_3$ (PFNPT) [227]

(100-x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF (x=10-90 с шагом 10 масс.%)

3) Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе *гексаферрита свинца*, модифицированного ионами цинка и лантана, и одного из материалов системы цирконат-титанат свинца промышленной марки ЦТСНВ-1

50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, где x=0-1.

Также исследовалась кинетика синтеза $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ и

$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ гель-методом.

В таблице 3 приведены свойства пьезоматериалов, использованных в работе.

Таблица 3 – Сравнение свойств пьезоматериалов, использованных в работе.

Пьезоматериал	Обозначение	$\varepsilon/\varepsilon_0$	d_{33} , pC/N	g_{33} , mV·m/N	K_p	Источник
$[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{1.04}]\text{NbO}_3$	KLNN	510	180	40	0.3	[223]
[96 мол.% $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3$ + 4 мол.% SrTiO_3 + 0.2 масс. % La_2O_3]	BNT	770	215	31.5	0.32	[224]
$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$	BCZT	3500	630	20	0.56	[89]
$\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.945}\text{Ti}_{0.055}\text{O}_3$	PFNPT		500- 600		0.4- 0.5	[227]
Цирконат-титанат свинца, легированный катионами Na, Bi, Nb (состав представляет собой коммерческую тайну)	ЦТСНВ-1	1400	330	27	0.6	[225]

2.2 Методы исследования

Использовались следующие методы исследования:

1. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнялся по методу порошка на дифрактометре ARL X'TRA в CuK_α -излучении для контроля полноты синтеза ферритов, для исследования фазового состава композитов. Съемки проводились со скоростью 5-6°/мин. в интервале углов $2\Theta=20-80^\circ$.

2. Гравиметрический анализ

Метод использовался для установления точного содержания оксида в единице массы цитратов железа и титана и нитрата циркония, которые использовали для синтезов модифицированного гексаферрита свинца и титаната-цирконата бария-кальция гель-методом. Методика заключалась в следующем. В пять фарфоровых тиглей, предварительно прокаленных при 400°C до постоянной массы и взвешенных на аналитических весах с точностью до четвертого знака, помещали анализируемый порошок цитрата железа и взвешивали на тех же весах. Далее ставили тигли в муфельную печь и прокаливали при температуре 800°C в течение 2 часов до постоянной массы. После этого тигли с содержимым снова взвесили и провели математическую обработку результатов.

Усредненное значение массовой доли полученного после прокаливания оксида (Fe_2O_3) рассчитывается по формуле

$$x_{cp} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5}{5},$$

а среднее квадратичное по формуле

$$S_n = \frac{(x_{cp} - x_1)^2 + (x_{cp} - x_2)^2 + (x_{cp} - x_3)^2 + (x_{cp} - x_4)^2 + (x_{cp} - x_5)^2}{n - 1}$$

где n – число измерений.

Доверительный интервал рассчитывается по формуле

$$\delta = \frac{S_n t_{pn}}{\sqrt{n}}, \text{ где } t_{pn} \text{ – коэффициент Стьюдента, при } p = 0,95; n = 5; t_{pn} = 2,78.$$

3. Микроструктурный анализ

Применялся для определения формы и размеров частиц фаз композитов и проводился на оборудовании Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ при помощи просвечивающего электронного микроскопа ЭВМ-100 АК и при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA на сколе, а также микроструктуру композитов исследовали с помощью СЭМ (электронный микроскоп VEGA II LMU с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY,450/XT, оснащенный детектором X Act ADD).

4. Электрофизические измерения:

- 1) Амплитудно-частотные характеристики (резонанс, антирезонанс и первый обертоны) измеряли на специальном стенде АЧХ1-48.
- 2) Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим способом на d_{33} -метре.
- 3) Магнитоэлектрические свойства керамики измеряли на частоте 1 кГц при помощи специальной установки, схема которой описана в [109] в условиях совпадения векторов переменного (19.2 Э) и постоянного (0-2 кЭ) магнитных полей и электрической поляризации керамических образцов.
- 4) Удельное сопротивление измеряли с помощью тераомметра Е6-13А на постоянном токе.
- 5) Диэлектрические свойства композитов измеряли с помощью измерительного комплекса «Цензурка-М» на частоте 1 кГц.

Для расчёта диэлектрических, пьезоэлектрических и упругих констант пользовались формулами из ГОСТ 12370-80.

5. Термогравиметрические исследования

Для изучения процессов фазообразования в ходе синтеза ряда материалов проводились термогравиметрические исследования. Ксерогели исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе NETZSCH STA 449 C. Нагрев вели на воздухе в корундовых тиглях со скоростью 5°С/мин. в интервале температур от 100 до 1000°С.

6. Магнитные измерения

Исследование магнитных свойств образцов проводили на вибрационном магнитометре LakeShore VSM 7404 при комнатной температуре.

7. Магнитоэлектрические измерения

МЭ измерения проводили на электрически поляризованных образцах высотой 0.8-1.0 мм. Изучали зависимость МЭ коэффициента композитов от напряжённости постоянного магнитного поля при воздействии на образец переменного магнитного поля.

На Рисунке 13 изображена ячейка для измерения МЭ эффекта материалов. Однородное переменное магнитное поле в ней создают с помощью катушек Гельмгольца (1), а постоянное с помощью двух электромагнитов (2) (использовалась намагничивающее устройство Г-56). Ячейка, в которую помещают образец (3), покрыта изнутри слоем алюминия толщиной 200 мкм. Такое покрытие необходимо для того, чтобы обеспечивать экранировку образца и исключить изменения амплитуды переменного магнитного поля. Образец соединён с измерительным высокоимпедансным усилителем (6) коаксиальным кабелем (5).

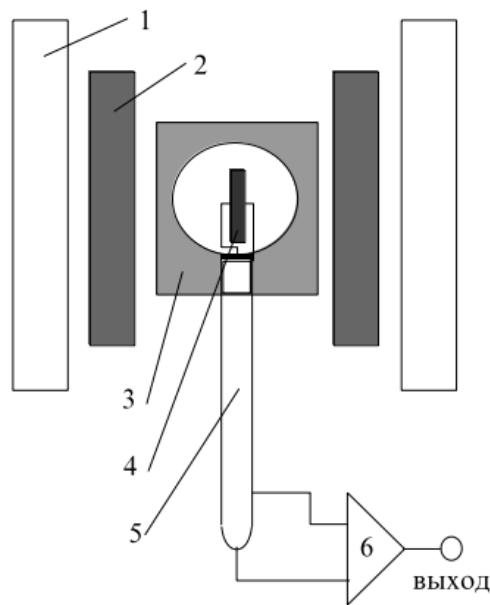


Рисунок 13 – Схема ячейки для измерения МЭ эффекта материалов.
 1 - катушки Гельмгольца, 2 - электромагниты, создающие постоянное магнитное поле, 3 - измерительная ячейка, 4 - образец, 5 - коаксиальный соединительный кабель, 6 - входной усилитель напряжения

МЭ коэффициент (в мВ/(см·Э)) рассчитывали по формуле:

$$\Delta E / \Delta H = \frac{U}{32 \cdot 19.2 \cdot h} \cdot \frac{100 + C}{C} \cdot 1000,$$

где U – напряжение (В), h – высота образца (см), C – емкость образца (пФ), 32, 19.2, 100 - константы установки.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе железоииттриевого граната и бессвинцовых пьезоэлектриков

В данной главе обсуждаются результаты исследования мультиферроичных систем на основе YIG ($Y_3Fe_5O_{12}$) и наиболее эффективных представителей бессвинцовых пьезоэлектриков, известных из литературы, – ниобата лития-натрия-калия [223], модифицированного титаната натрия-висмута [224] и цирконата-титаната бария-кальция [99]. Интерес к мультиферроичным системам на основе YIG обусловлен тем, что они обладают резонансным МЭ эффектом, который проявляется в смещении линии ферромагнитного резонанса (ФМР) при воздействии на материал электрического поля. Применение YIG в качестве магнитострикционного компонента этих композитов обосновано тем, что он характеризуется рекордно малой шириной линии ФМР. На основе этих и подобных двухфазных систем могут быть созданы чувствительные элементы фильтров, резонаторов и других устройств для работы в диапазоне СВЧ [228–230].

3.1.1 Подготовка образцов

Для получения композиционной керамики (100- x) масс.% FE + x масс.% YIG ($x = 30-70$ с шагом 10 масс.%) пьезоэлектрические материалы (FE) [$Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{1.04}NbO_3$ (KLNN), [96 мол.% $Bi_{0.5}(Na_{0.84}K_{0.16})_{0.5}TiO_3$ + 4 мол.% $SrTiO_3$ + 0.2 масс. % La_2O_3] (BNT) и $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT) синтезировали твердофазным способом из оксидов ниобия, титана, циркония, лантана, висмута, карбонатов натрия, калия, кальция, стронция, бария, взятых в эквимольных отношениях. После тщательного перемешивания необходимых количеств реагентов синтез проводили соответственно при температурах 800-900, 900-1000 и 1200-1400°C в течение 6-8 часов с промежуточной перешихтовкой.

В качестве магнитострикционного компонента композитов использовали железоииттриевый гранат промышленной марки 10СЧ6 (YIG), имеющий очень узкую линию ферромагнитного резонанса (ФМР) и чрезвычайно высокое удельное

сопротивление (до 10^{13} Ом•см) [231], что обуславливает высокое удельное сопротивление полученной МЭ-керамики, снижает потери на вихревые токи в процессе эксплуатации и увеличивает поляризуемость пьезоэлектрической фазы.

Композиционную керамику (100- x) масс.% FE + x масс.% YIG ($x = 30-70$ с шагом 10 масс.%) спекали в течение 2 часов при температуре 900, 1000-1050 и 1250-1280°C соответственно для композитов на основе пьезоматериалов KLNN, BNT и BCZT. Полученные образцы резали на диски, шлифовали, наносили электроды с помощью серебрясодержащей пасты, которую вжигали при 600°C. Далее образцы поляризовали при комнатной температуре в среде хлороформа в импульсном режиме полем 1.5-3 кВ/мм в течение 3 минут.

3.1.2 Анализ результатов

На Рисунке 14 представлены дифрактограммы композиционной керамики (100- x) масс.% KLNN + x масс.% YIG, а также рентгеновские профили чистых фаз. В составе всех композитов можно наблюдать интенсивные рефлексы пьезоэлектрика и феррита, но кроме них нетрудно заметить довольно яркие посторонние пики, принадлежащие ниобату иттрия $YNbO_4$ со структурой фергюссонита, судя по всему образуемому в местах контакта зерен фаз композита. С увеличением x принципиальных изменений в составе МЭ керамики не наблюдается, происходит лишь закономерное изменение соотношения интенсивностей рефлексов KLNN и YIG в пользу последнего. При этом положения пиков KLNN и YIG в составе композитов не смещаются относительно тех же рефлексов чистых фаз, что может говорить о сохранности магнитострикционного и пьезоэлектрического компонентов в сердцевине зерен, которая не затронута межфазным взаимодействием.

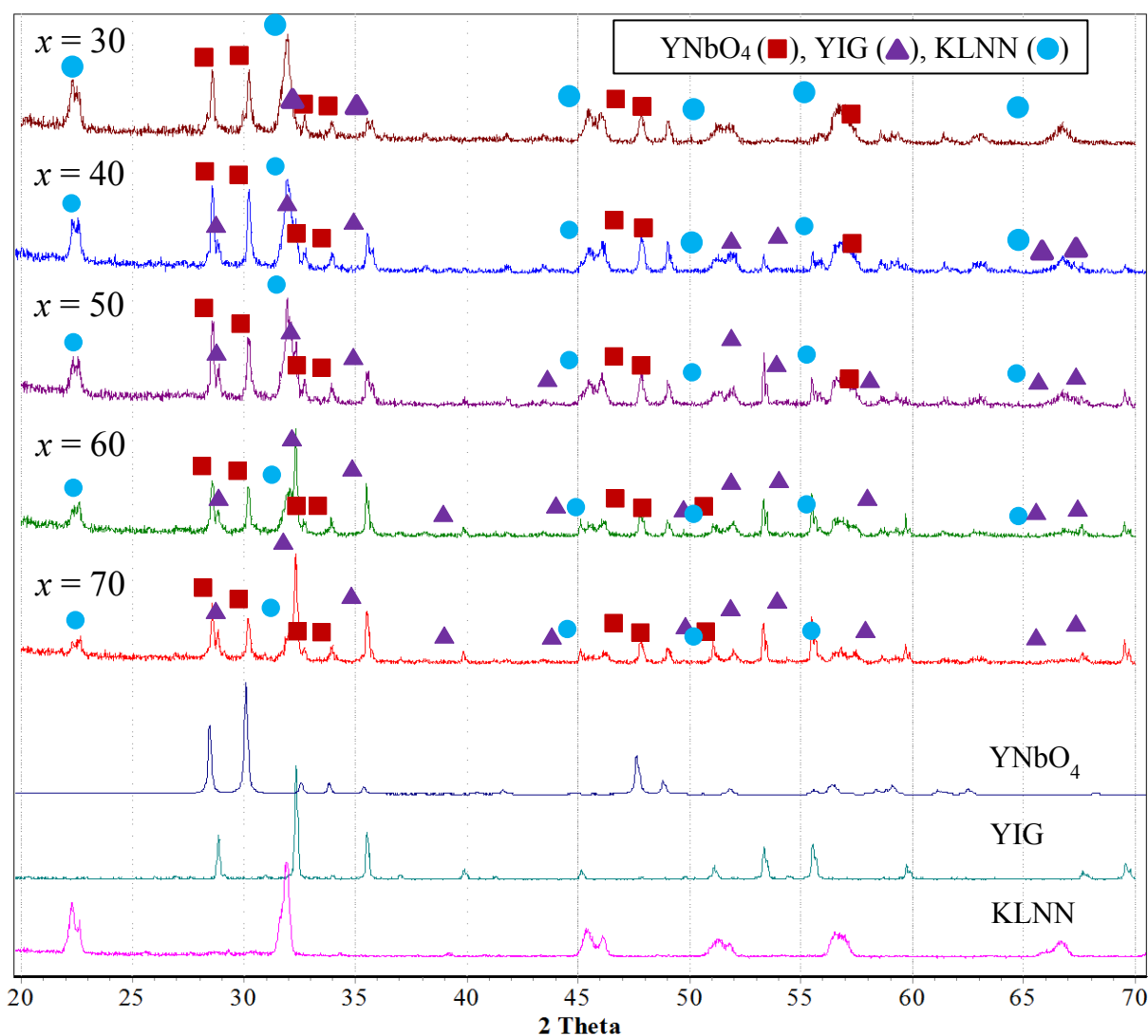


Рисунок 14 – Дифрактограммы МЭ композитов (100 x) масс.% KLN + x масс.% YIG, чистых фаз и ниобата иттрия (из базы данных ICDD, #pdf 231486)

Подобно композитам на основе KLN, в системе (100-x) масс.% BNT + x масс.% YIG в процессе спекания композиционной керамики образуется посторонняя фаза – в данном случае это $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора. На Рисунке 15 (а) представлены дифрактограммы образцов BNT-содержащей системы. Можно видеть, что с увеличением содержания граната происходит увеличение интенсивности рефлексов примесной фазы, при этом при всех значениях x в образцах сохраняются также пьезоэлектрическая и магнитострикционная компоненты, т.е. продукт их взаимодействия, титанат иттрия, и здесь образуется по границам раздела фаз.

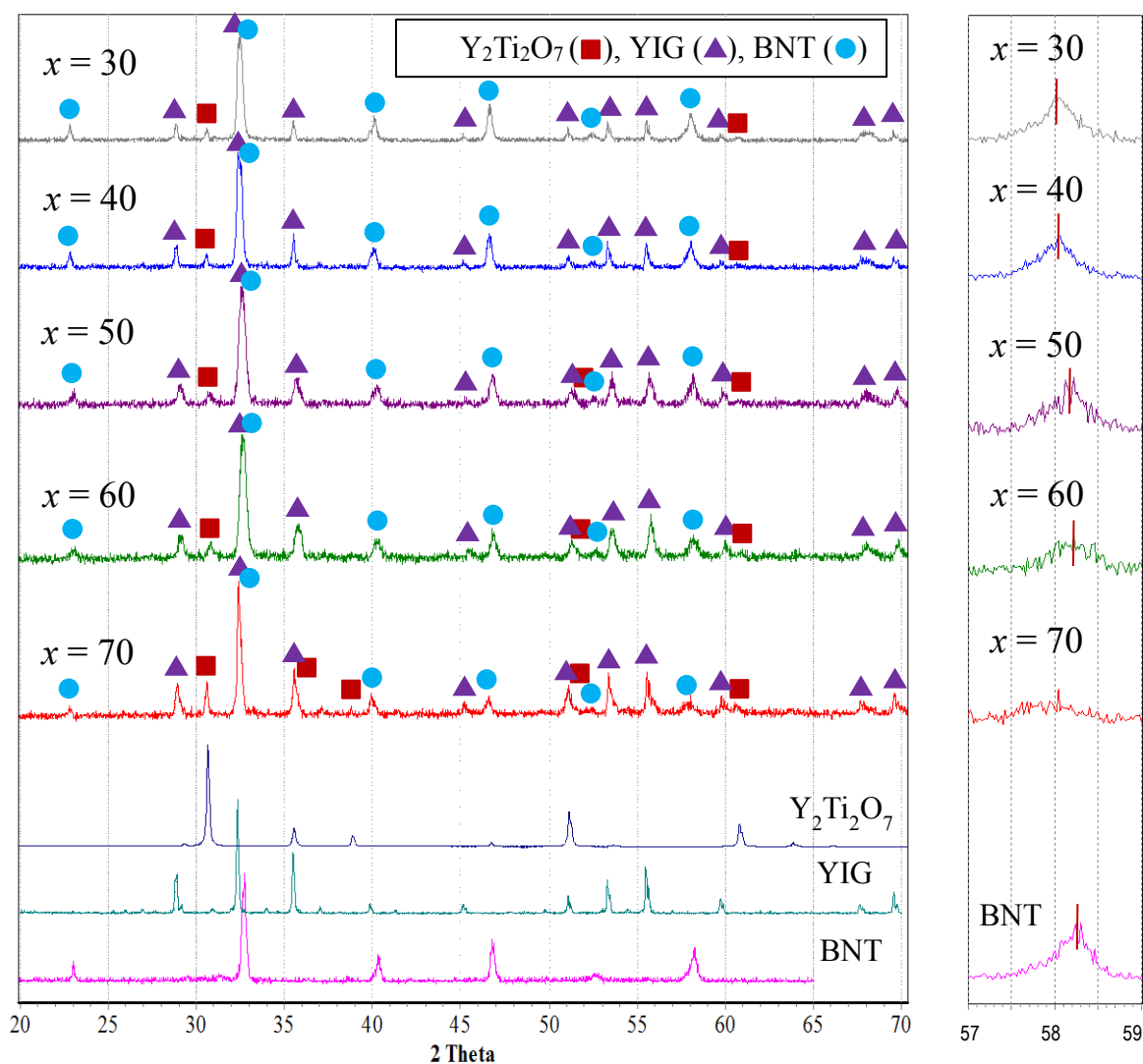


Рисунок 15 – Дифрактограммы (а) МЭ композитов (100 x) масс.% BNT + x масс.% YIG, чистых фаз и титаната иттрия (из базы данных ICDD, #pdf 851584) и (б) смещение рефлекса (211) пьезофазы композита

Однако в отличие от композитов на основе KLNN можно заметить, что в составе BNT-содержащих композитов пики пьезоэлектрической фазы смещаются относительно рефлексов чистой фазы (Рисунок 15 (б)), что может указывать на легирование пьезофазы катионами, входящими в состав феррита, в ходе спекания МЭ керамики. Судя по всему, этот процесс имеет преимущественно односторонний характер, от магнестрикционной фазы к пьезоэлектрической, т.к. рефлексы, принадлежащие YIG, не смещаются относительно пиков исходного

граната. Таким образом, как и в случае двухфазных мультиферроичных систем на основе YIG и свинецсодержащих пьезоэлектриков, изученных ранее [207; 232; 233], в аналогичных бессвинцовых МЭ композиционных керамиках химические межфазные взаимодействия являются нередким явлением.

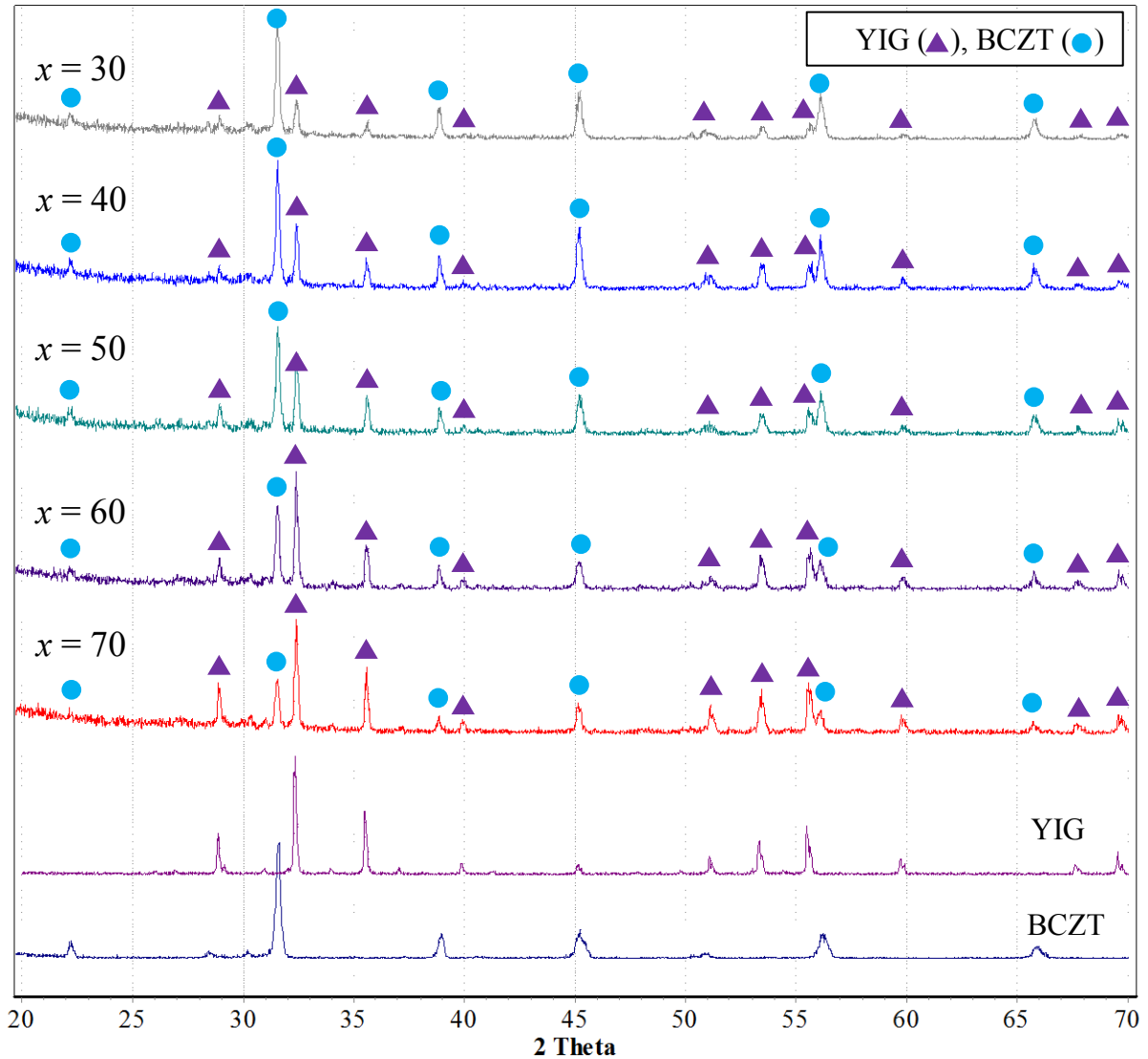


Рисунок 16 – Дифрактограммы МЭ композитов (100 x) масс.% BCZT + x масс.% YIG и чистых фаз

К системам с YIG, в которых отсутствуют межфазные взаимодействия, как известно из литературных данных [232; 233], [234], [235], могут быть отнесены композиты на основе BaTiO_3 и $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ ($x = 0.1-0.2$), а также не описанные ранее и впервые исследованные в настоящей работе композиционные материалы на основе титаната-цирконата бария-кальция (100-x) масс.% BCZT + x масс.%

YIG. На Рисунке 16 представлены дифрактограммы образцов системы $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG. На них можно наблюдать только пики, принадлежащие BCZT и YIG. С ростом содержания феррита происходит закономерное изменение соотношения их интенсивностей, при этом рефлексы фаз в составе композитов не смещаются относительно положений, характерных для исходных компонентов, а также не изменяется их форма. Это говорит об отсутствии выраженных химических межфазных взаимодействий.

Композиционная керамика $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG обладает высокой плотностью ρ , которая с увеличением x закономерно снижается (Рисунок 17), но при этом составляет не менее 95% от рентгеновской (расчетные значения рентгеновских плотностей BCZT и YIG составляют соответственно 5.716 и 5.178 г/см³, в расчете использованы параметры элементарных ячеек BCZT ($a = 4.015 \text{ \AA}$, $c = 4.019 \text{ \AA}$) и YIG ($a = 12.372 \text{ \AA}$)).

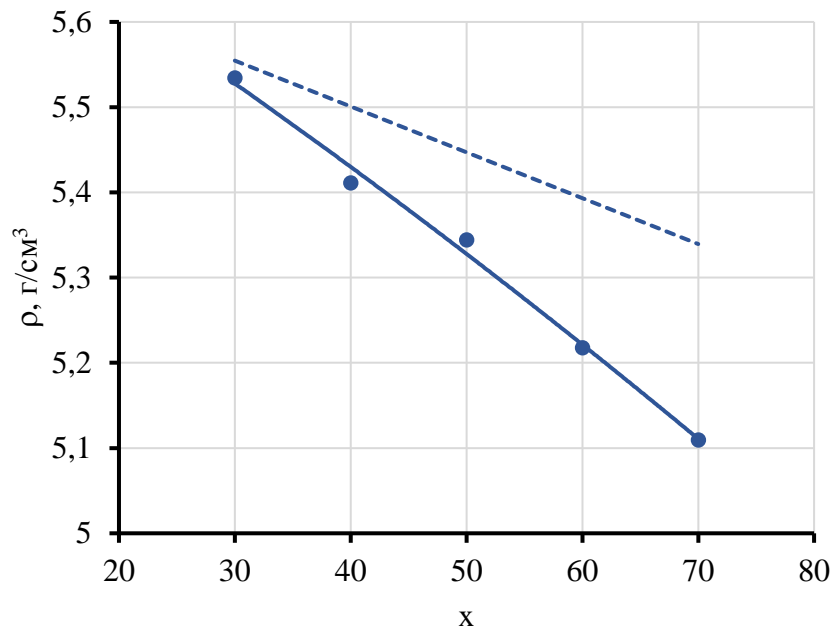


Рисунок 17 – Расчетная и экспериментальная концентрационные зависимости плотности керамики $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG

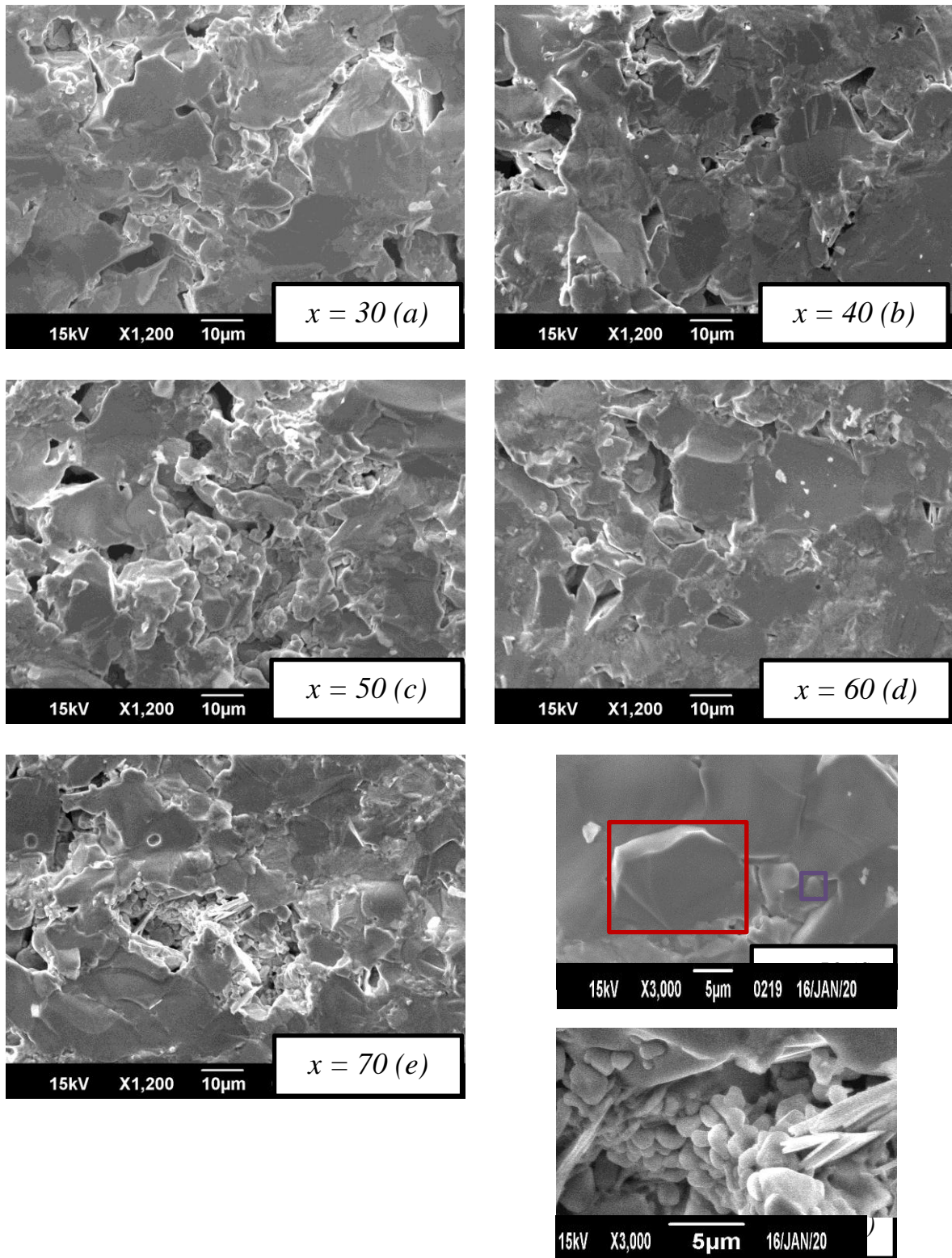


Рисунок 18 – Фотографии микроструктуры керамики (100 x) масс.% BCZT + x масс.% YIG

Несмотря на высокую плотность образцов, на фотографиях микроструктуры композитов при всех значениях x (Рисунок 18,а-е) заметно наличие пор. Можно также видеть, что керамика состоит из довольно обширных областей сросшихся

между собой зерен пьезоэлектрика (более темные области) со средними размерами ~ 10 мкм (как это хорошо видно на примере одного из композитов с $x = 50$ на Рисунке 18,f), между которыми располагаются прослойки фазы феррита (более светлые участки) с размерами частиц примерно на порядок меньше (для наглядности приведена микрофотография композита с наибольшим $x = 70$, Рисунок 18,g). Таким образом, очевидно, что спекание композиционной керамики осуществляется преимущественно за счет процессов, связанных с снижением поверхностной энергии пьезофазы.

На Рисунке 19,a-b представлены петли магнитного гистерезиса МЭ керамики $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG. Как можно видеть, в исследованном диапазоне x значения остаточной намагниченности M_R и коэрцитивной силы H_C мало зависят от состава композитов и в среднем составляют соответственно ~ 0.011 emu/g и ~ 5 Oe, при этом с увеличением содержания граната происходит закономерный, почти линейный рост намагниченности насыщения M_S (Рисунок 19,c).

На Рисунке 20,a-b приведены концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg} \delta$ для обсуждаемой МЭ керамики $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG.

Несмотря на высокие значений $\lg R$ на постоянном токе, которые с увеличением x слабо падают, значения $\text{tg} \delta$ довольно велики и закономерно возрастают с ростом содержания феррита. Предположительно это связано с состоянием межфазных границ, где в результате процессов межфазного легирования несколько изменяется состав фаз, в результате чего образуются прослойки, обладающие пониженным электрическим сопротивлением. Что касается диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (Рисунок 20,c), то она довольно велика прежде всего вследствие высоких значений данного параметра у чистого титаната-цирконата бария-кальция и закономерно снижается по мере увеличения содержания граната.

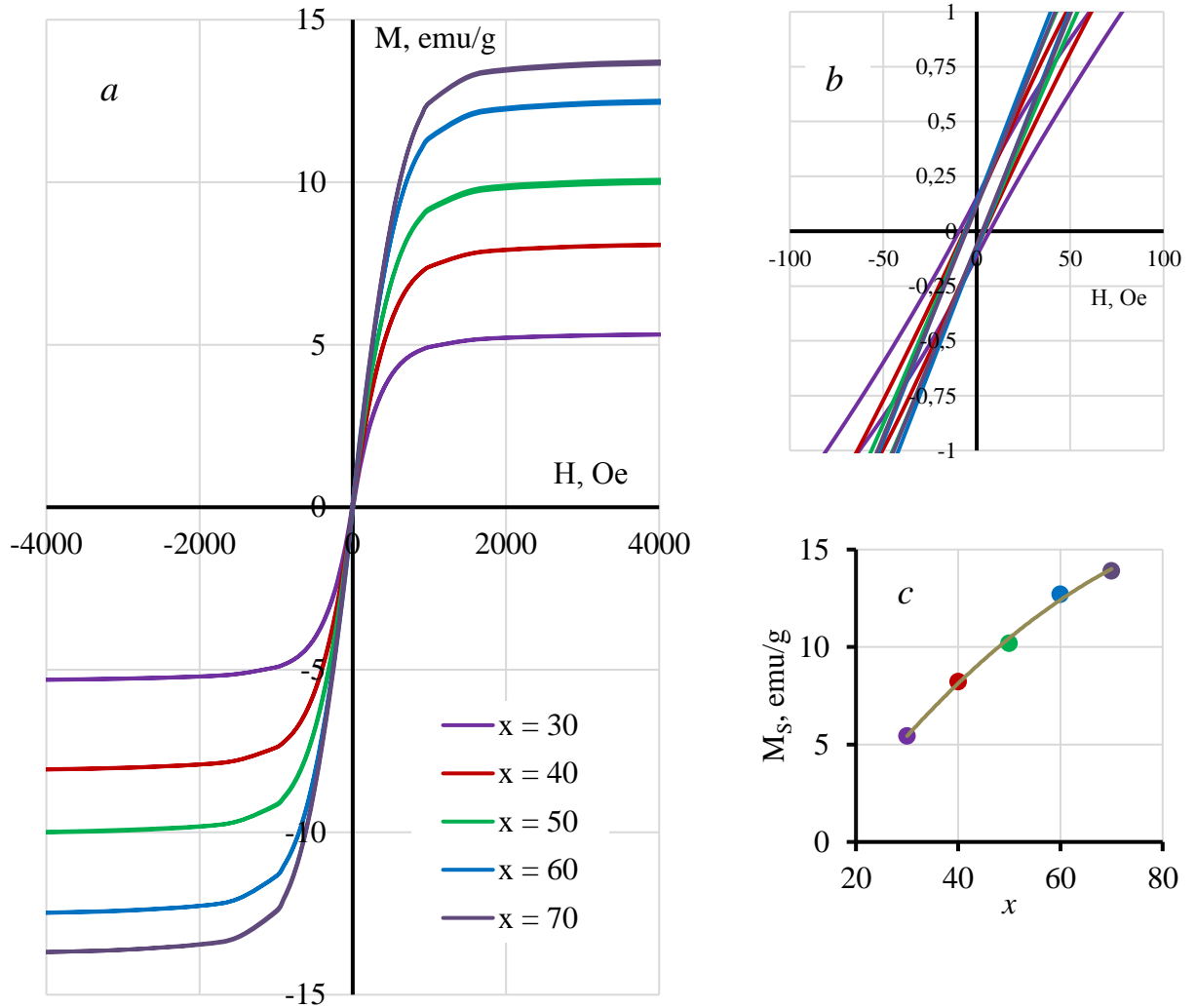


Рисунок 19 – Петли (а), фрагменты петель (b) магнитного гистерезиса МЭ керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% YIG и концентрационная зависимость намагниченности насыщения (с)

На Рисунке 20,d-e приводятся графики изменения продольных пьезоконстант - пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} композитов (100-x) масс.% BCZT + x масс.% YIG. Можно видеть, что пьезомодуль d_{33} закономерно уменьшается с ростом содержания феррита, а пьезочувствительность g_{33} как параметр, зависящий одновременно от d_{33} и ϵ_{33}^T , проходит через широкий максимум при $x = 40-60$.

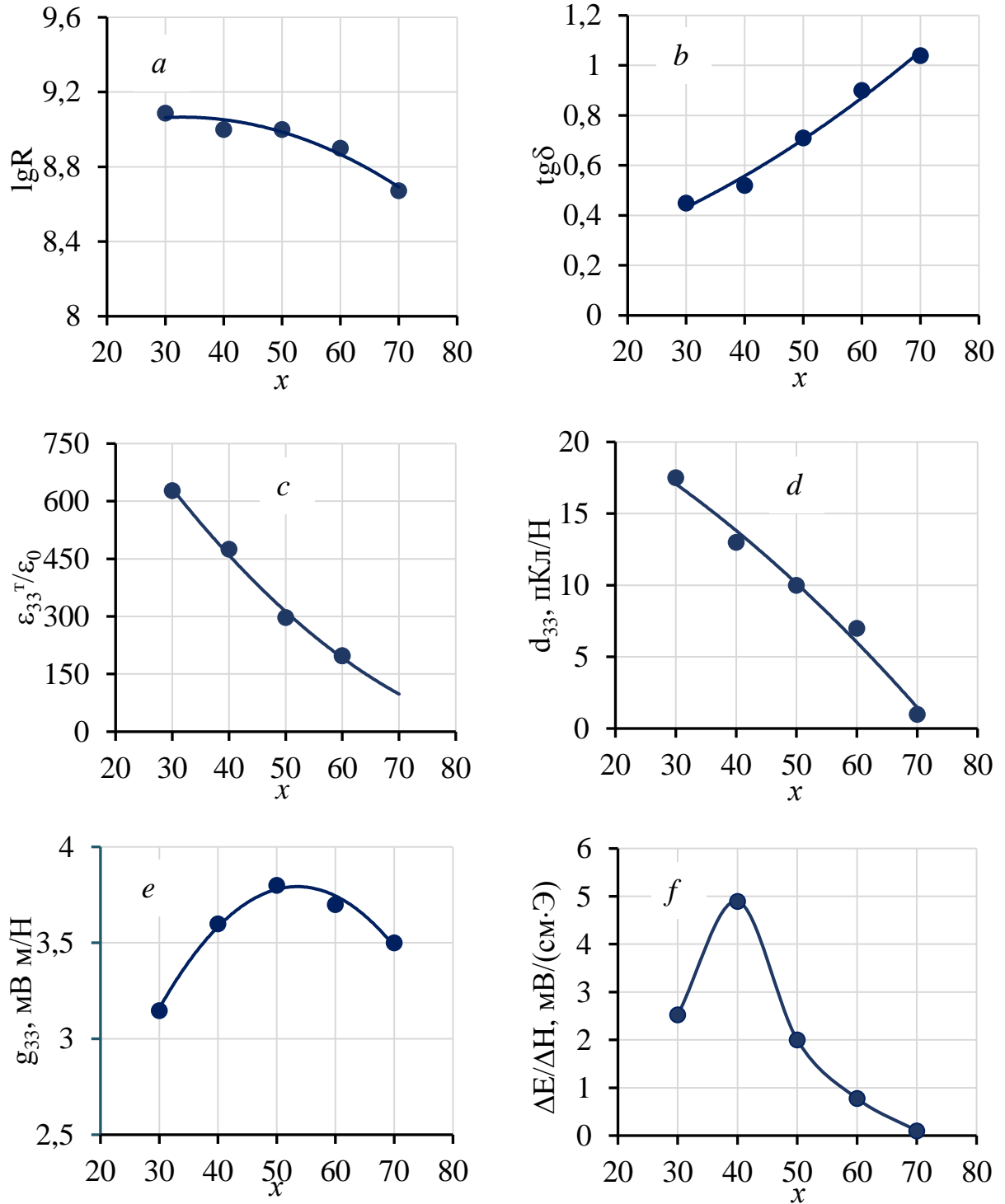


Рисунок 20 – Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ (a), тангенса угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (b), относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$ (c), пьезомодуля d_{33} (d), пьезочувствительности g_{33} (e) и МЭ коэффициента $\Delta E / \Delta H$ (f) композитов (100-x) масс.% BCZT + x масс.% YIG

Образцы обсуждаемой системы характеризуются достаточно высокой в классе композитов на основе YIG эффективностью МЭ преобразования (Рисунок 20, f), максимум которой наблюдается у состава 60 масс.% BCZT + 40 масс.% YIG и достигает ~ 5 мВ/(см·Э).

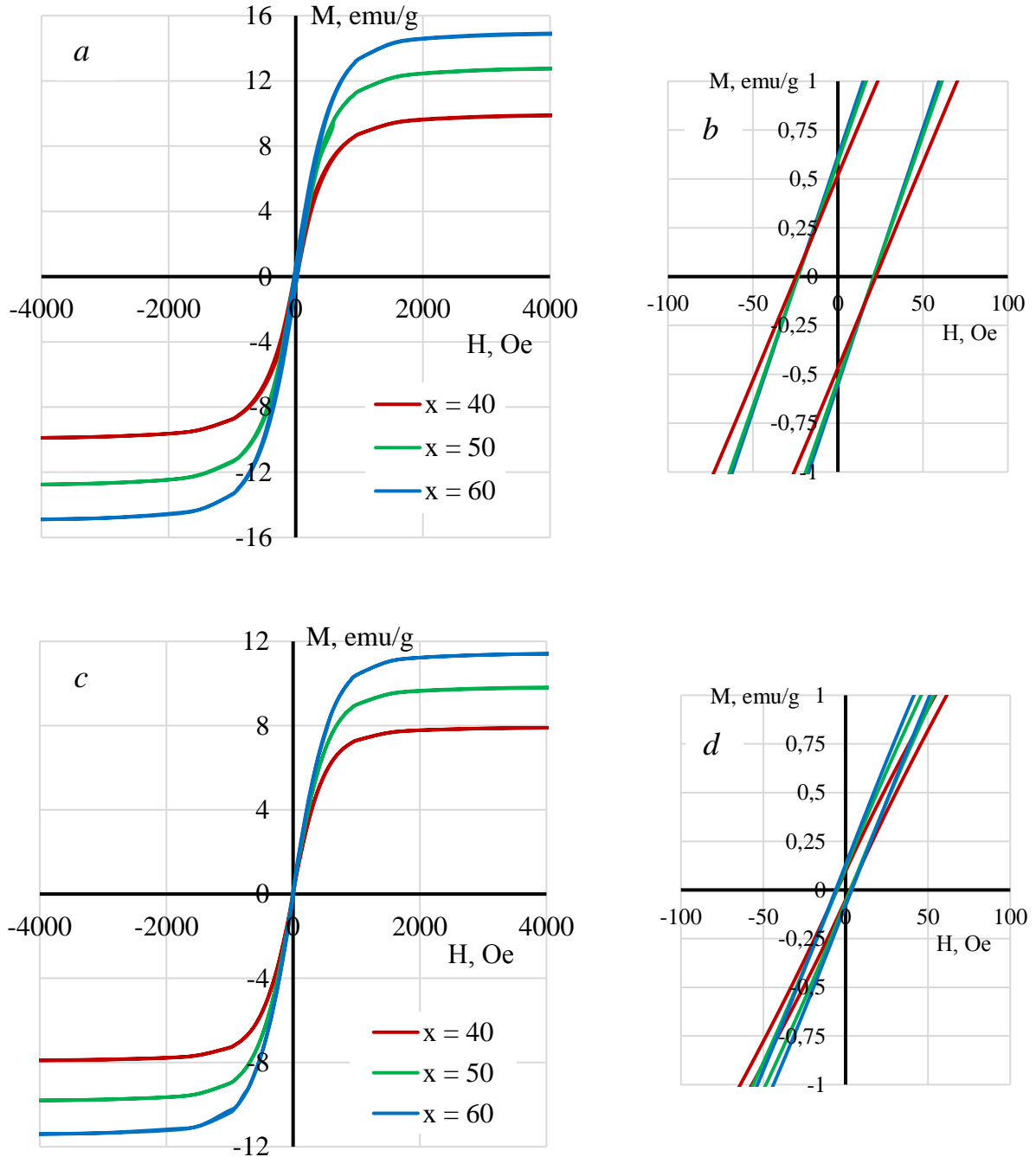


Рисунок 21 – Петли магнитного гистерезиса и их фрагменты для МЭ керамики (100 x) масс.% FE + x масс.% YIG: а, b – KLNN; с, d – BNT

По сравнению с BCZT-содержащими композитами МЭ керамика системы $(100-x)$ масс.% KLNN + x масс.% YIG, несмотря на уже описанные ранее явные признаки межфазного взаимодействия (Рисунок 14), демонстрируют даже более высокие пьезоэлектрические параметры, как это показано в Таблице 4 для образцов с $x = 40-60$, где для сравнения приведены характеристики композитов на основе BCZT тех же составов. Это указывает на хорошую сохранность пьезоэлектрической фазы в композитах KLNN-содержащей системы, что коррелирует с данными РФА (см. выше). На Рисунке 21,а-в представлены петли магнитного гистерезиса для композитов $(100-x)$ масс.% KLNN + x масс.% YIG с $x = 40-60$, а в Таблице 4 приводятся соответствующие магнитные параметры M_R , M_S , H_C . Сопоставление с керамикой на основе BCZT позволяет увидеть, что KLNN-содержащие композиты при одних и тех же значениях x являются более магнитожесткими, т.е. обладают более высокой коэрцитивной силой H_C , а также большими значениями намагниченности насыщения M_S и остаточной намагниченности M_R . Обнаруженным отличиям не найдено удовлетворительного объяснения. При этом возможно, что большая магнитожесткость KLNN-содержащей керамики является одной из причин того, что коэффициенты МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ у этих композитов невелики и не превышают $1.2 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$. Еще одной и по всей видимости более значимой причиной неожиданно низких значений $\Delta E/\Delta H$ композитов на основе KLNN может быть то, что образующаяся в больших количествах по границам зерен примесная фаза $YNbO_4$ ухудшает механический межфазный контакт и тем самым препятствует эффективной передаче деформаций от магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической в процессе реализации МЭ эффекта.

В Таблице 4 приведены характеристики МЭ композитов $(100-x)$ масс.% BNT + x масс.% YIG с $x = 40-60$. По сравнению с BCZT- и KLNN-содержащими композитами того же состава в данном случае пьезосвойства заметно хуже. Этот факт также находится в соответствии с данными РФА, подтверждающими легирование фазы BNT компонентами феррита, что и приводит к ухудшению ее

свойств. На Рисунке 21,с-d представлены петли магнитного гистерезиса для композитов $(100-x)$ масс.% BNT + x масс.% YIG с $x = 40-60$, а в Таблице 9.1 приводятся соответствующие магнитные параметры (M_R , M_S , H_C). Можно видеть, что в отличие от композитов на основе KLNN МЭ керамика, содержащая в качестве пьезоэлектрической составляющей BNT, оказалась даже более магнитомягкой, чем BCZT-содержащие образцы. Тем не менее эффективность их МЭ преобразования в системе $(100-x)$ масс.% BNT + x масс.% YIG не превышает 0.2 мВ/(см·Э), что может быть связано с деградацией пьезофазы вследствие высокотемпературных межфазных реакций.

Таблица 4 – Свойства МЭ керамики $(100-x)$ масс.% FE + x масс.% YIG

x	$\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0$	$\text{tg}\delta$	d_{33}^T , pC/N	g_{33}^T , mV·m/N	K_p	M_R , emu/g	M_S , emu/g	H_C , Oe	$\Delta E / \Delta H$, mV/(cm·Oe)
KLNN									
40	850	0.87	33	5.0	0.20	0.49	10.1	23.5	1.2
50	770	0.69	25	3.3	0.21	0.56	12.9	22.3	0.7
60	580	0.63	16	3.1	0.18	0.59	15.1	22.3	0.2
BNT									
40	120	0.41	3	2.9	-	0.0073	8.0	3.9	~0.2
50	70	0.38	2	2.9	-	0.0085	8.9	4.1	~0
60	60	0.46	1	1.6	-	0.0105	11.5	4.9	~0
BCZT									
40	480	0.52	12	2.6	0.08	0.0100	8.2	5.4	4.9
50	300	0.71	10	3.8	0.07	0.0101	10.2	5.0	2.1
60	200	0.97	8	4.1	0.05	0.0105	12.7	4.8	0.8

3.1.3 Выводы к разделу 3.1

1. Исследованы межфазные взаимодействия и проведены комплексные диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные и магнитоэлектрические исследования мультиферроичных систем $(100-x)$ масс.% FE + x масс.% YIG ($x = 30-70$ с шагом 10 масс.%), где FE – известные из литературы бессвинцовые пьезоэлектрики ниобат лития-натрия-калия ($[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})]_{1.04}\text{NbO}_3$, KLNN), модифицированный титанат натрия-висмута ($[96 \text{ мол.}\% \text{ Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 4 \text{ мол.}\% \text{ SrTiO}_3 + 0.2 \text{ масс.}\% \text{ La}_2\text{O}_3]$, BNT) и цирконат-титанат бария-кальция ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, BCZT). Установлено, что в KLNN- и BNT-содержащих системах в результате высокотемпературного обжига в больших количествах образуются посторонние фазы, соответственно, YNbO_4 со структурой фергюссонита и пирохлороподобный $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, и лишь композиты на основе BCZT не содержат посторонних фаз несмотря на высокие температуры спекания МЭ керамики (1250-1280°C).

2. Наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают образцы, принадлежащие системе $(100-x)$ масс.% BCZT + x масс.% YIG, для которых максимальное значение коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ достигает ~5 мВ/(см·Э) при $x = 40$.

3. Несмотря на межфазные взаимодействия, керамика $(100-x)$ масс.% KLNN + x масс.% YIG характеризуется высокими пьезопараметрами, что говорит о том, что межфазные реакции протекают по границам зерен и не затрагивают их сердцевины. Однако коэффициенты МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ композитов на основе KLNN невелики, они не превышают 1.2 мВ/(см·Э), т.к. по всей видимости образующаяся в больших количествах по границам зерен примесная фаза YNbO_4 ухудшает механический межфазный контакт и тем самым препятствует эффективной передаче деформаций от магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической в процессе реализации МЭ эффекта.

4. KLNN-содержащая МЭ керамика характеризуется более высокой, а BNT-содержащая – меньшей по сравнению с композитами на основе BCZT магнитожесткостью; обнаруженным отличиям не найдено удовлетворительного объяснения. BNT-содержащая МЭ керамика обладает очень слабой пьезоэлектрической и практически нулевой МЭ активностью, что связано с деградацией пьезофазы вследствие высокотемпературных межфазных реакций.

3.2 Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе титаната-цирконата бария-кальция и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели

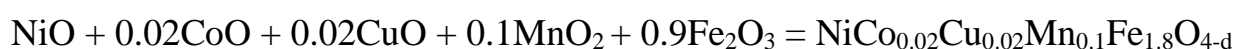
Данный раздел работы посвящен комплексному исследованию структуры и свойств МЭ композитов (100-х) масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + x масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$, (NCCMF).

Как следует из литературных данных, ферриты со структурой шпинели в семействе оксидных материалов с магнитострикционными свойствами обладают наиболее высокими константами магнитострикции, поэтому композиты на их основе имеют, как правило, повышенные коэффициенты МЭ преобразования, в них сравнительно редки высокотемпературные реакции, приводящие к образованию посторонних фаз, поэтому они наиболее перспективны для создания активных элементов для приборов и устройств различного назначения. Среди ферритов со структурой шпинели улучшенными свойствами в динамическом режиме обладает феррит никеля и твердые растворы на его основе [231], поэтому в рамках настоящей работы была изучена МЭ керамика с использованием модифицированного феррита никеля двух составов, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) и $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF). Ферриты указанных составов подтвердили свою эффективность в полученных ранее МЭ композитах [225; 226; 236].

3.2.1 Подготовка образцов

Феррит никеля $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF) и титанат-цирконат бария-кальция $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) были получены как твердофазным способом, так и гель-методами.

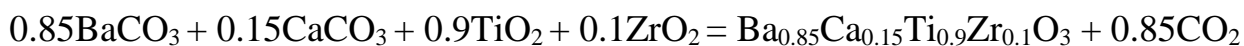
Для получения модифицированного феррита никеля $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF) твердофазным способом необходимые количества оксидов взвешивали на аналитических весах с точностью до четвертого знака и два раза перетирали в ступке с этиловым спиртом:



Затем добавляли водный раствор поливинилового спирта (ПВС) – одну каплю на один грамм шихты, прессовали таблетки и проводили синтез при 900-1000°C в течение 4 часов. Далее, после повторного помола, образцы обжигали в течение того же времени при тех же температурных условиях. Перед изготовлением композитов порошок феррита измельчали и пропускали через сито с размером отверстий 0.074 мм.

Для получения модифицированного феррита никеля гель-методом взвешивали на аналитических весах с точностью до четвертого знака необходимые количества кристаллогидратов нитратов никеля, меди, марганца и кобальта и цитрата железа, растворяли их в воде с добавлением рассчитанного количества лимонной кислоты и глицерина. После упаривали при 80-90°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке высушивали, полученный ксерогель прокаливали при температуре 500-600°C в течение 2 часов.

Пьезоматериал состава $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) так же синтезировали твердофазным способом. Для этого необходимые количества BaCO_3 , CaCO_3 , TiO_2 , ZrO_2 взвешивали на аналитических весах с точностью до четвертого знака и перетирали в яшмовой ступке с этиловым спиртом:



Затем добавляли водный раствор поливинилового спирта (ПВС) – одну каплю на один грамм шихты, прессовали таблетки и проводили синтез при 1200-1250°C в течение 6-8 часов с промежуточным помолом. Далее, после повторного помола, образцы обжигали при 1400°C 8 часов.

Для получения пьезоматериала состава $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ гель-методом взвешивали стехеометрические количества карбоната бария и кальция, нитрат циркония и цитрат титана, содержание катионов Ti^{4+} и Zr^{4+} предварительно определяли гравиметрическим методом. Карбонаты бария и кальция растворяли в азотной кислоте, добавляли лимонную кислоту из расчета 1:3 на моль катионов; нитрат циркония и цитрат титана растворяли в лимонной кислоте при нагревании до полного растворения, добавив необходимое количество концентрированного раствора аммиака до $pH = 6-7$. Далее полученные растворы сливали вместе, корректировали pH до тех же значений, устанавливали на магнитную мешалку с нагревом для выпаривания при интенсивном перемешивании., добавляли глицерин по отношению к лимонной кислоте из расчета 1:3. Раствор упаривали при 80-90°C, просушивали при 120-150°C.

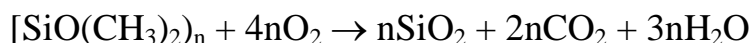
Для получения композиционной керамики x масс.% BCZT + (100-x) масс.% NCCMF с $x = 10-90$ с шагом 10% порошки пьезоэлектрика и феррита смешивали в необходимых массовых соотношениях:

- Способ 1 – BCZT, синтезированный твердофазным методом + NCCMF, синтезированный твердофазным методом
- Способ 2 – BCZT, синтезированный твердофазным методом + NCCMF, синтезированный гель-методом
- Способ 3 - BCZT, синтезированный гель-методом + NCCMF, синтезированный твердофазным методом

Далее порошки прессовали и спекали при 1200°C в течение 2 часов. Из полученных образцов изготавливали таблетки высотой 1 мм, на которые наносили электроды путём вжигания серебряносодержащей пасты при 500°C и поляризовали в

импульсном режиме в среде CCl_4 при комнатной температуре в течение 2-3 минут в поле 3-4 кВ/мм.

С целью исследования влияния добавки SiO_2 на свойства композитов на этапе смешивания прекурсорных фаз в шихту 40 масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + 60 масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF) вводили определенные объемы (0.1, 0.2, 0.3 и 0.4 мл) раствора полисилоксановой жидкости (ПСЖ) в CCl_4 (3 мл ПСЖ в 30 мл CCl_4) Использование раствора способствовало более равномерному распределению легкоплавкой добавки в объеме образца. В ходе термической обработки образцов CCl_4 испарялся, а органические компоненты введенного в образцы раствора выгорали согласно нижеприведенным уравнениям реакций, и в образцах оставался лишь SiO_2 :



3.2.2 Анализ результатов

3.2.2.1 Композиционная керамика x масс.% BCZT + (100-x) масс.% NCCMF, полученная способом 1

На Рисунке 22 представлены дифрактограммы композиционной керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF. Можно видеть, что образцы состоят из двух фаз – перовскита и шпинели, посторонних фаз не обнаружено. Положения пиков на дифрактограммах композитов совпадают с таковыми для чистых фаз, что может служить признаком отсутствия межфазного взаимодействия, в том числе и на уровне легирования. С увеличением содержания феррита наблюдается закономерное увеличение интенсивностей пиков шпинели и уменьшение интенсивностей рефлексов перовскита.

На Рисунке 23 представлены петли магнитного гистерезиса композиционной керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF. С увеличением содержания в композитах магнитоотрицательного компонента можно наблюдать закономерное увеличение намагниченности насыщения (от ~3.8 до ~31 emu/g при x = 20 и 80

масс.% соответственно) при слабом изменении остаточной намагниченности композитов ($\sim 0.4-0.5$ emu/g) и уменьшении коэрцитивной силы (от ~ 45 до ~ 15 кЭ).

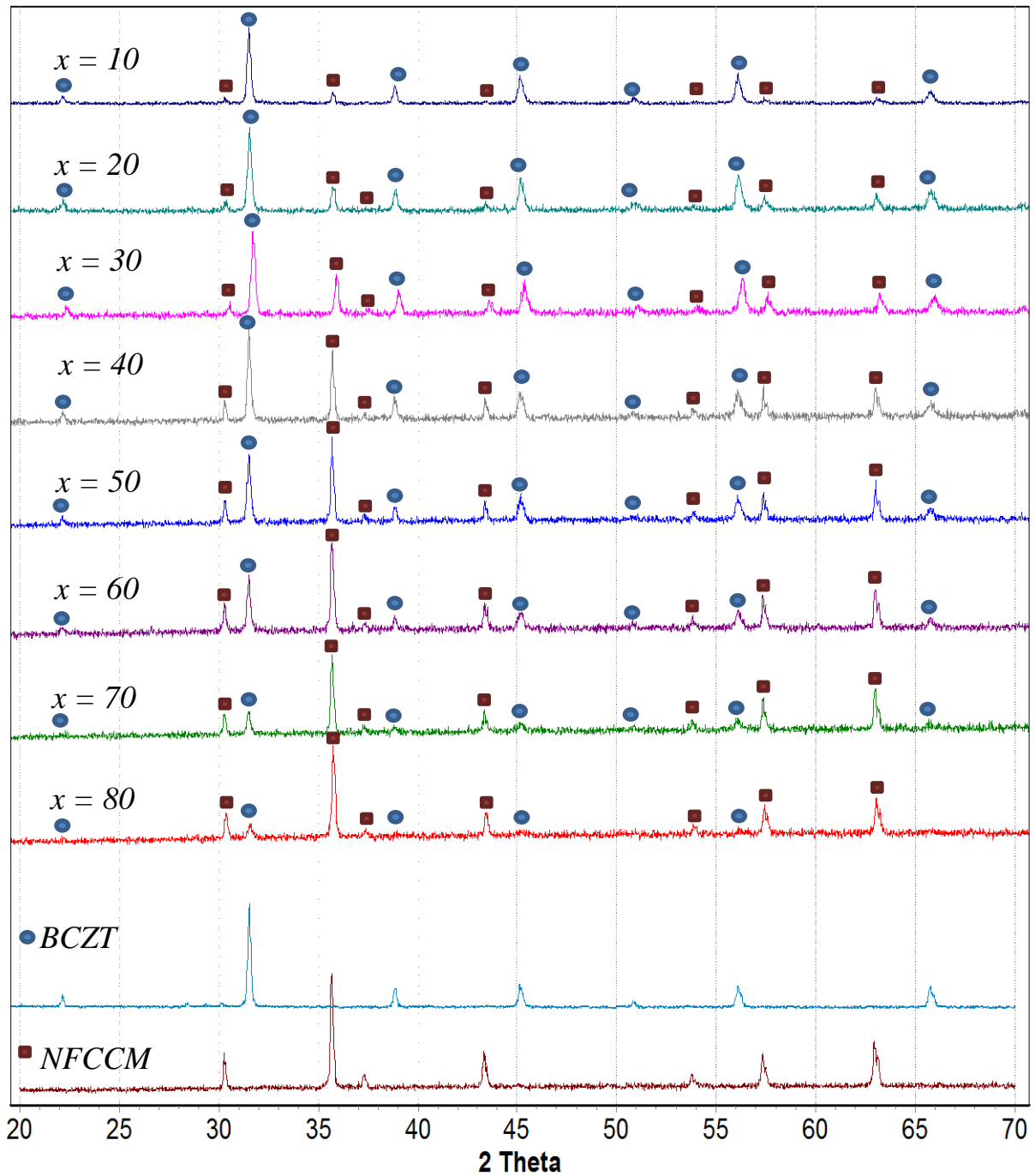


Рисунок 22 – Порошковые дифрактограммы композитов (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF и чистых компонентов

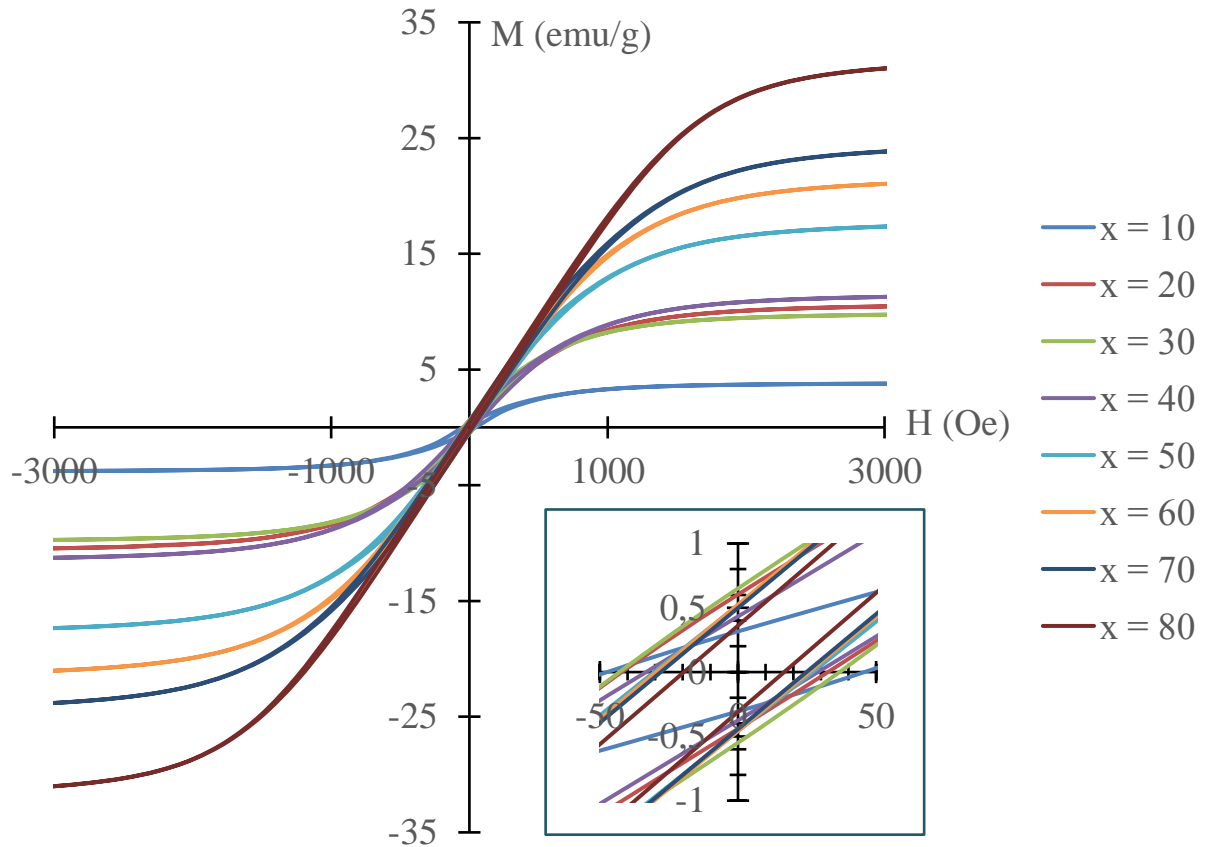


Рисунок 23 – Петли магнитного гистерезиса композиционной керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF

Далее на Рисунке 24 представлены концентрационные зависимости плотности ρ , диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ композитов (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF.

С увеличением содержания феррита закономерно уменьшаются значения ρ и ϵ/ϵ_0 (Рисунок 24,а-б) и увеличивается $\text{tg}\delta$ (Рисунок 24,с). Это объясняется тем, что собственная плотность и диэлектрическая проницаемость пьезоматериала выше, а тангенс угла потерь ниже, чем у феррита. При этом сопротивление образцов на постоянном токе меняется довольно мало (Рисунок 24,д).

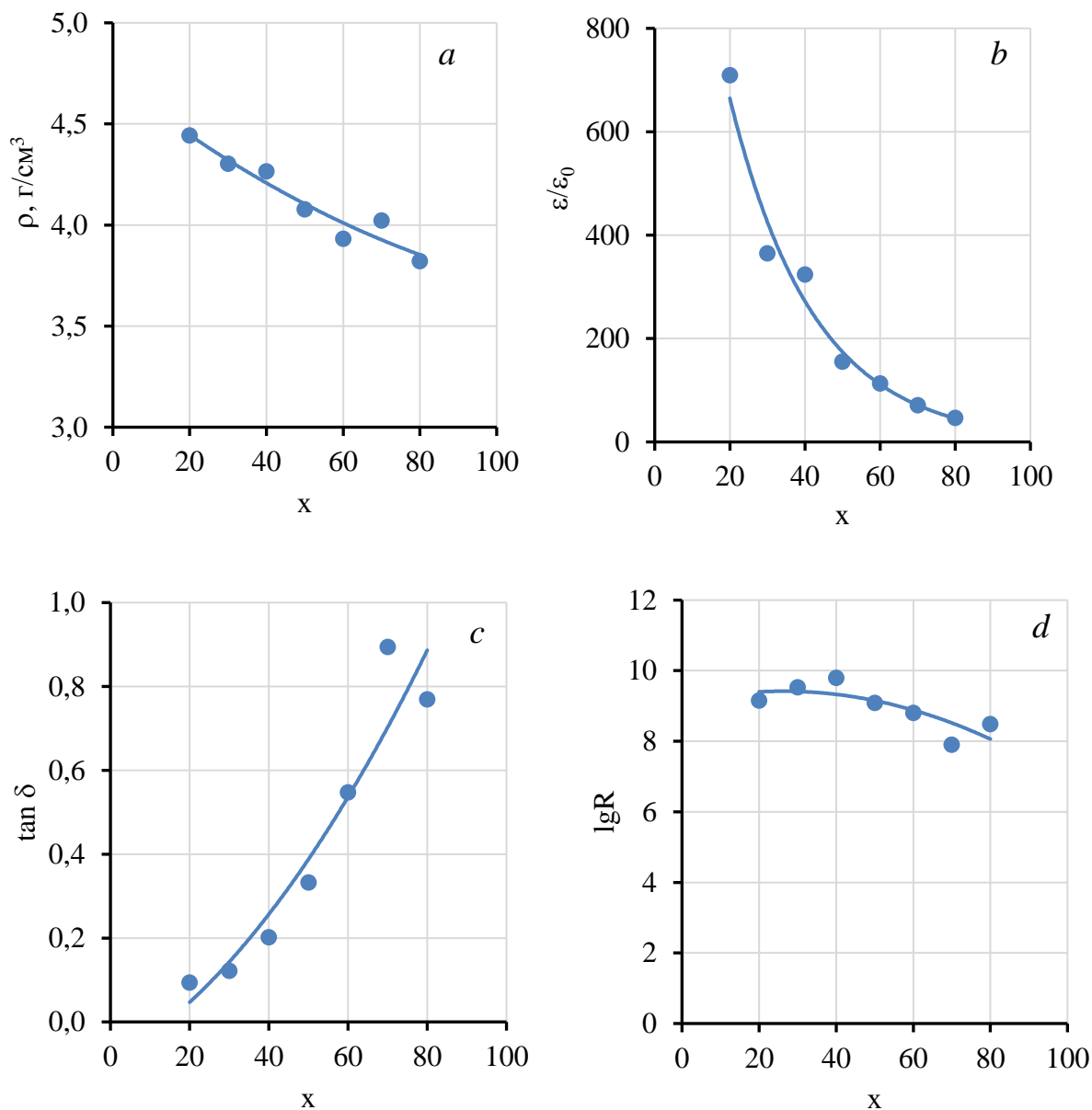


Рисунок 24 – Концентрационные зависимости плотности (а), диэлектрической проницаемости (b), тангенса угла диэлектрических потерь (с) и логарифма удельного электрического сопротивления (d) композиционной керамики (100 x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF

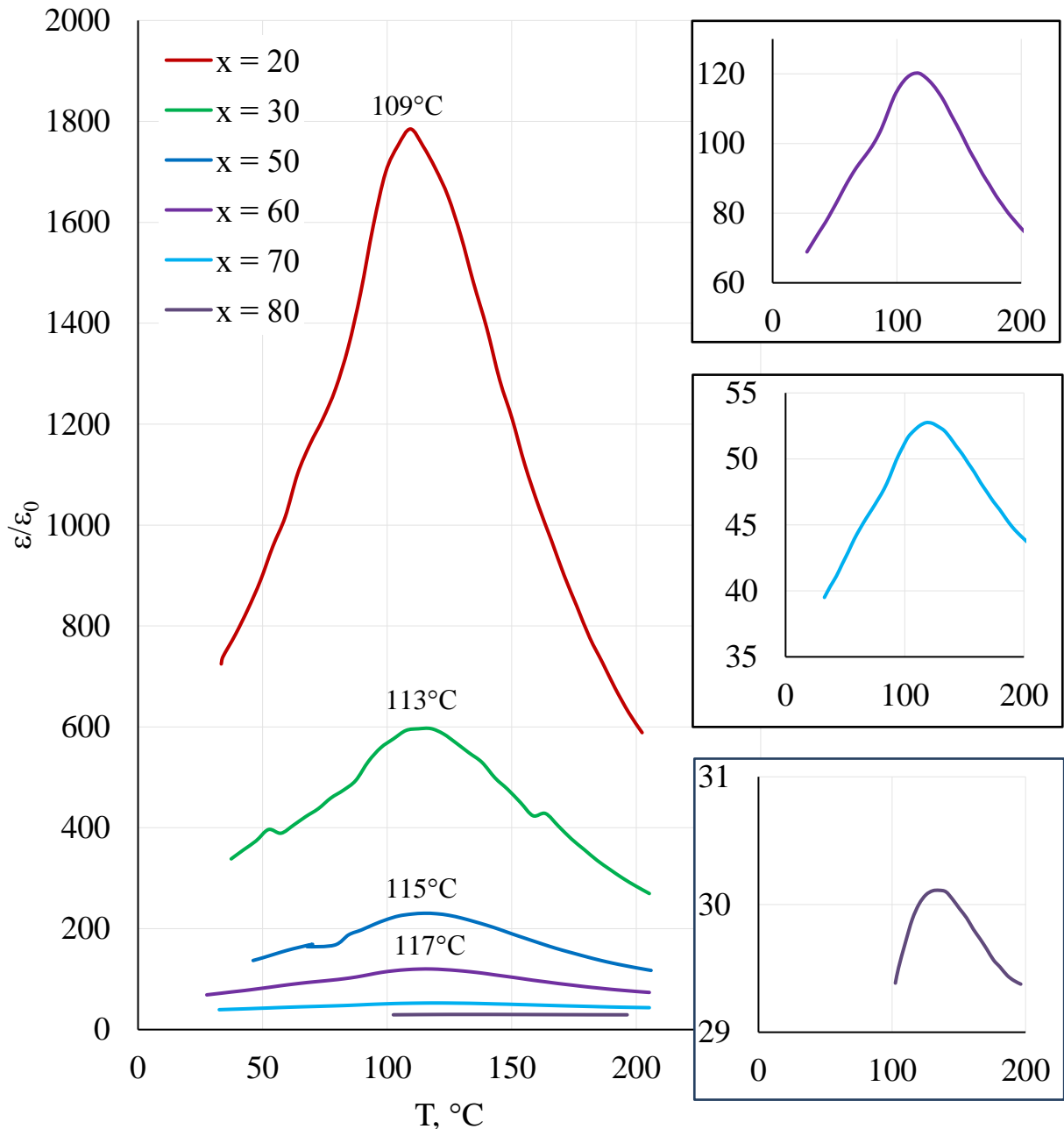


Рисунок 25 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости композиционной керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF на частоте 1 МГц

На Рисунке 25 приведены температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ композиционной керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF, измеренные в переменном электрическом поле на частоте 1 МГц (в диапазоне частот до 10 кГц на величину измерительного сигнала большое влияние оказывает повышенная

электропроводность образцов, особенно если содержание магнитострикционного компонента велико, поэтому данные получаются некорректными). Можно видеть, что с увеличением содержания феррита закономерно и при этом довольно резко уменьшается значение диэлектрической проницаемости в максимуме. При этом сегнетоэлектрическая точка Кюри соответствует температуре $\sim 110^\circ\text{C}$ (что близко к точке Кюри чистого BCZT) и слабо увеличивается с ростом x , что может быть связано с изменением механических характеристик композитов в присутствии ферритового компонента: вследствие большей упругой жесткости магнитострикционная фаза, обжимая зерна пьезоэлектрика, препятствует фазовому переходу в параэлектрическое состояние, что и приводит к повышению температуры фазового перехода. В диапазоне высоких частот (50-1000 кГц) в исследованном температурном интервале ($20-200^\circ\text{C}$) диэлектрическая проницаемость композитов изменяется слабо, частотная дисперсия отсутствует. При температурах выше $200-250^\circ\text{C}$ возрастает электропроводность керамики, что делает диэлектрические измерения некорректными.

С ростом содержания феррита закономерно уменьшается пьезомодуль (Рисунок 26,а), что связано с разбавлением активной пьезофазы неактивным ферритом. Пьезочувствительность g_{33} (Рисунок 26,б) проходит через максимум, что является результатом наложения влияния на данный параметр двух величин – диэлектрической проницаемости и пьезомодуля ($g_{33} = d_{33}/\epsilon_{33}^T$).

Как следствие, коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ (Рисунок 27) также проходит через максимум в интервале составов 60-70 масс. % NCCMF, таким образом, обнаруживается закономерная корреляция параметров g_{33} и $\Delta E/\Delta H$ смесевых композитов на основе $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ и $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$. Таким образом, полученная в настоящей работе бессвинцовая МЭ керамика по пьезопараметрам и эффективности МЭ преобразования не уступает, а по пьезопараметрам даже несколько превосходит свинецсодержащие аналоги [225; 226].

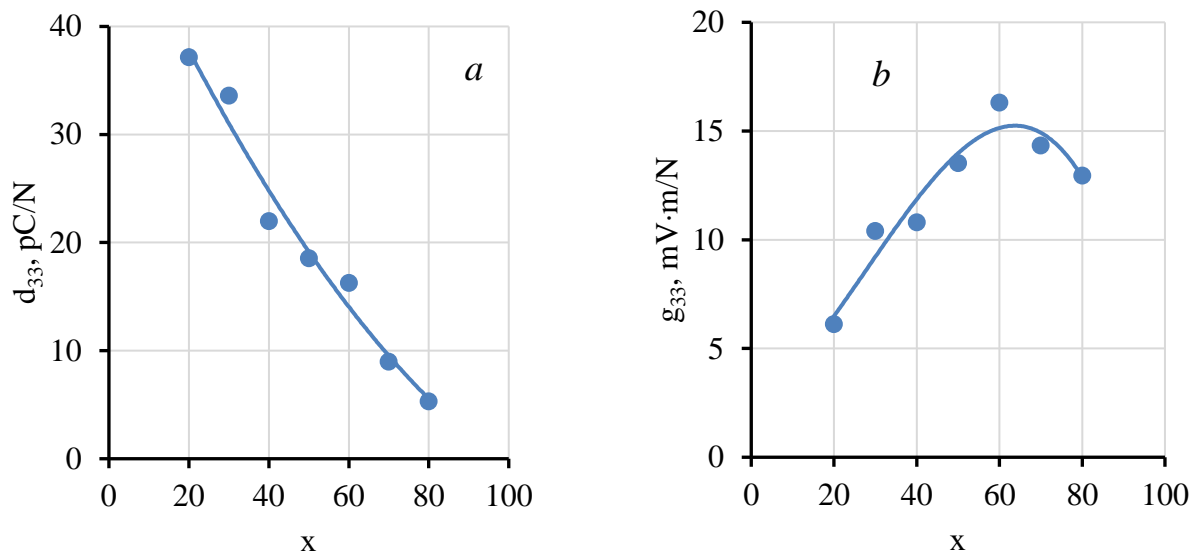


Рисунок 26 – Концентрационные зависимости пьезомодуля (а), пьезочувствительности (b)

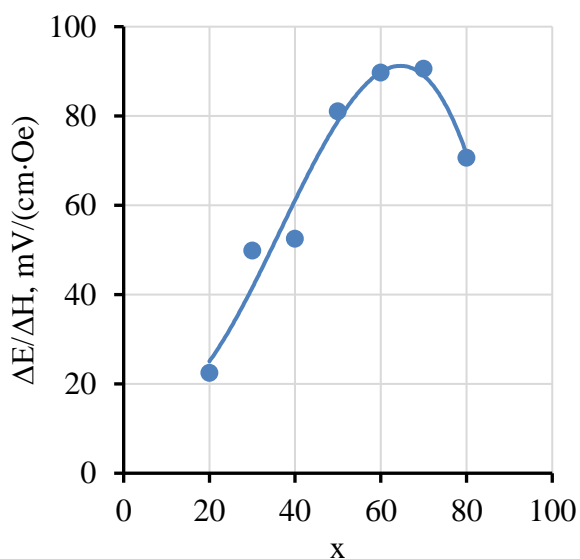


Рисунок 27 – Концентрационная зависимость коэффициента МЭ преобразования (с) композитов (100 x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF

3.2.2.2 Композиционная керамика x масс.% BCZT + (100- x) масс.% NCCMF, полученная способами 2-3

Для получения композитов способами 2-3 использовались порошки пьезоэлектрика и феррита гель-методом.

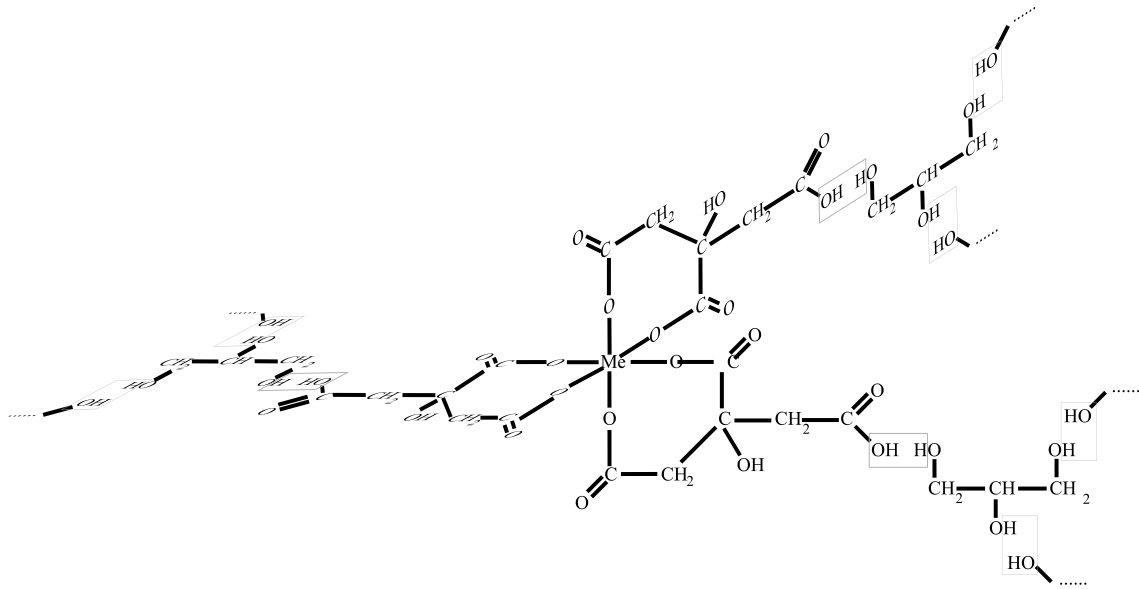


Рисунок 28 – Образование геля в ходе проведения реакций этерификации

В основу метода синтеза пьезоэлектрика $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) и феррита $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF) гель-методом была положена идея Печини, заключающаяся в том, что в ходе синтеза соли или алкоксиды металлов вносят в водный раствор лимонной кислоты с добавлением этиленгликоля. Образование цитратных комплексов металлов, а также протекающие в системе реакции этерификации (рисунок 28) способствуют равномерному распределению катионов в структуре геля и нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать процессов раздельной кристаллизации на последующих стадиях синтеза. На Рисунке 29 представлены кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии. Видно, что в интервале температур 550-600°C в системе протекают процессы, сопровождающиеся резким

изменением массы за счет выгорания органических составляющих ксерогелей и выраженным экзотермическим эффектом.

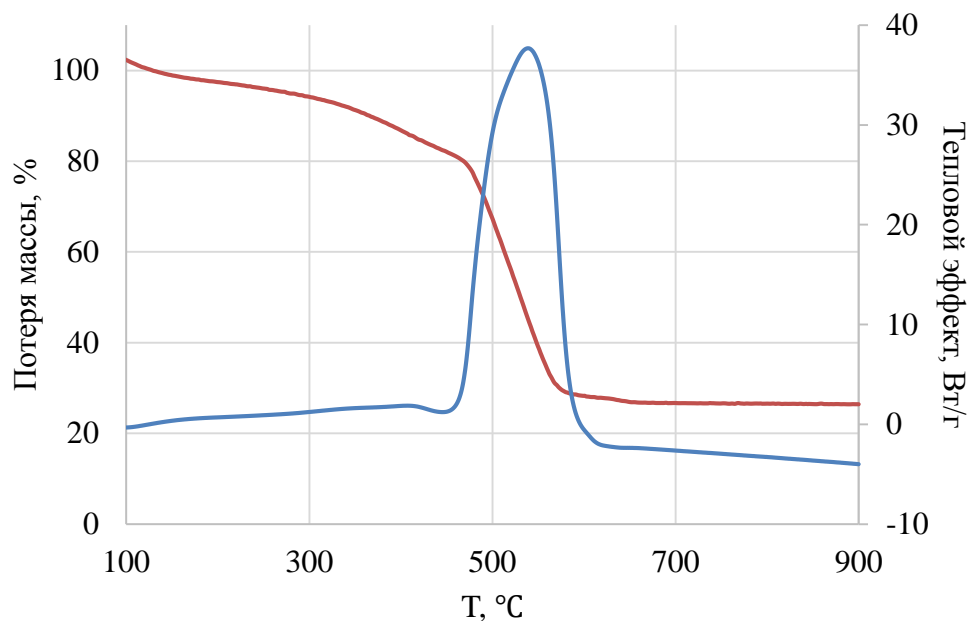


Рисунок 29 – Кривые ТГА и ДСК ксерогеля, полученного в ходе золь-гель синтеза $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$

Далее на рисунке 30 представлены дифрактограммы, иллюстрирующие процессы фазообразования в ходе синтеза $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$. Можно видеть, что в интервале температур 200-500°C продукты синтеза остаются аморфными, но после обжига при 600°C в системе формируется материал со структурой перовскита, не содержащий никаких посторонних фаз (для сравнения на рисунке приведена дифрактограмма $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, изготовленного твердофазным способом после обжига при 1400°C. Дальнейшее повышение температуры приводит лишь к тому, что увеличивается размер частиц полученного порошка, что видно по уменьшению ширины рефлексов на дифрактограммах. Таким образом, для изготовления композитов (способом 2) использовался пьезоматериал $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, полученный гель-методом при температуре 600°C.

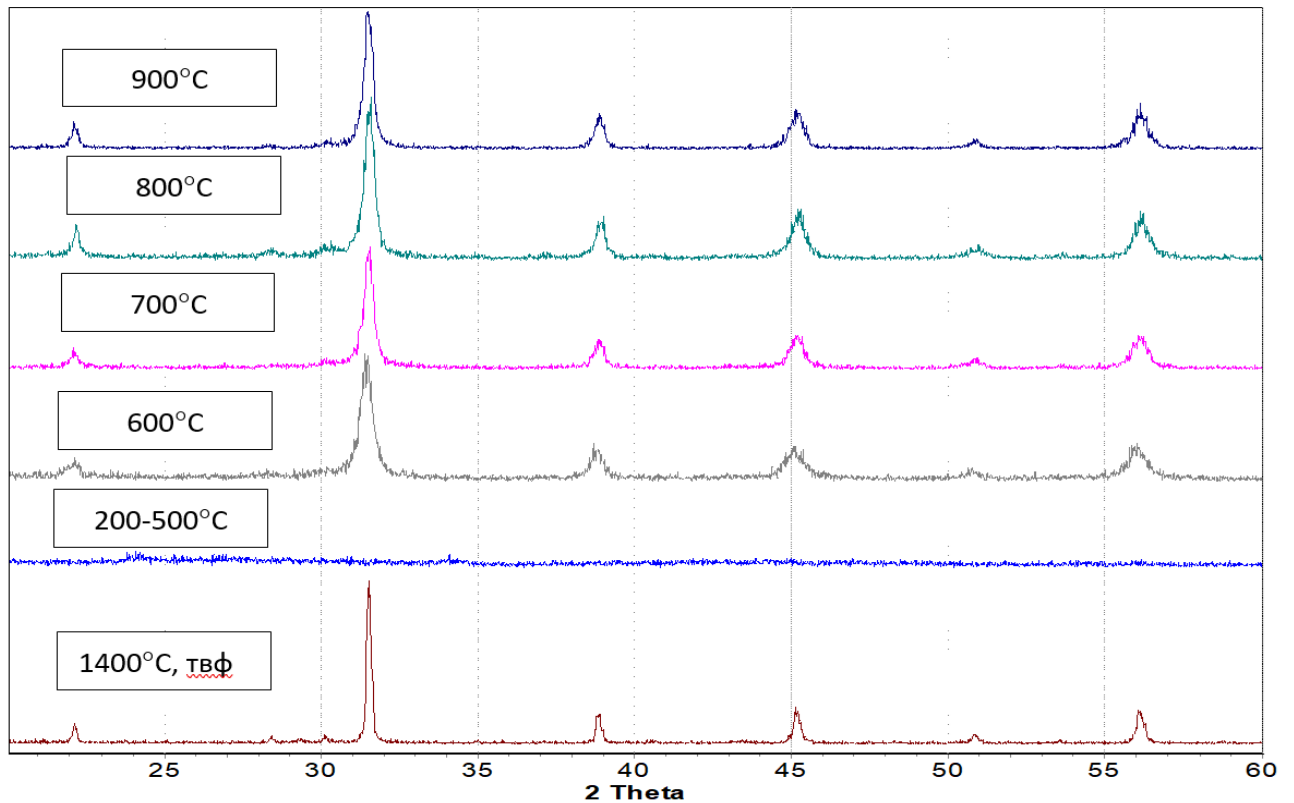


Рисунок 30 – Дифрактограммы порошков, полученных при прокаливании ксерогеля, полученного в ходе синтеза $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, при различных температурах, и (для сравнения) $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, полученного твердофазным способом после обжига при 1400°C

На рисунке 31 приведены дифрактограммы, иллюстрирующие процессы фазообразования в ходе синтеза $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$. Как видно, до 400°C образцы аморфны, а при температуре 500°C и выше появляются широкие рефлексы шпинели; посторонних фаз не наблюдается. Исходя из этого, для изготовления композитов способом 3 использовался модифицированный феррит никеля, полученный гель-методом при температуре 600°C .

Способом 2 (из пьезоматериала, полученного гель-методом, и феррита, полученного твердофазным способом) была получена МЭ керамика аналогичного состава x масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ + $(100-x)$ масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$. Она не содержала посторонних фаз (рисунок 32), однако она обладала нулевыми

пьезопараметрами и нулевой МЭ активностью. Из этого мы сделали вывод, что свойства титаната-цирконата бария-кальция весьма чувствительны к размерам кристаллитов. Попытки длительного обжига композитов (в течение 24-48 часов), а также введение легкоплавких добавок (B_2O_3 и Li_2CO_3) с целью укрупнения размеров частиц пьезофазы композитов не привело к существенному изменению ее пьезопараметров.

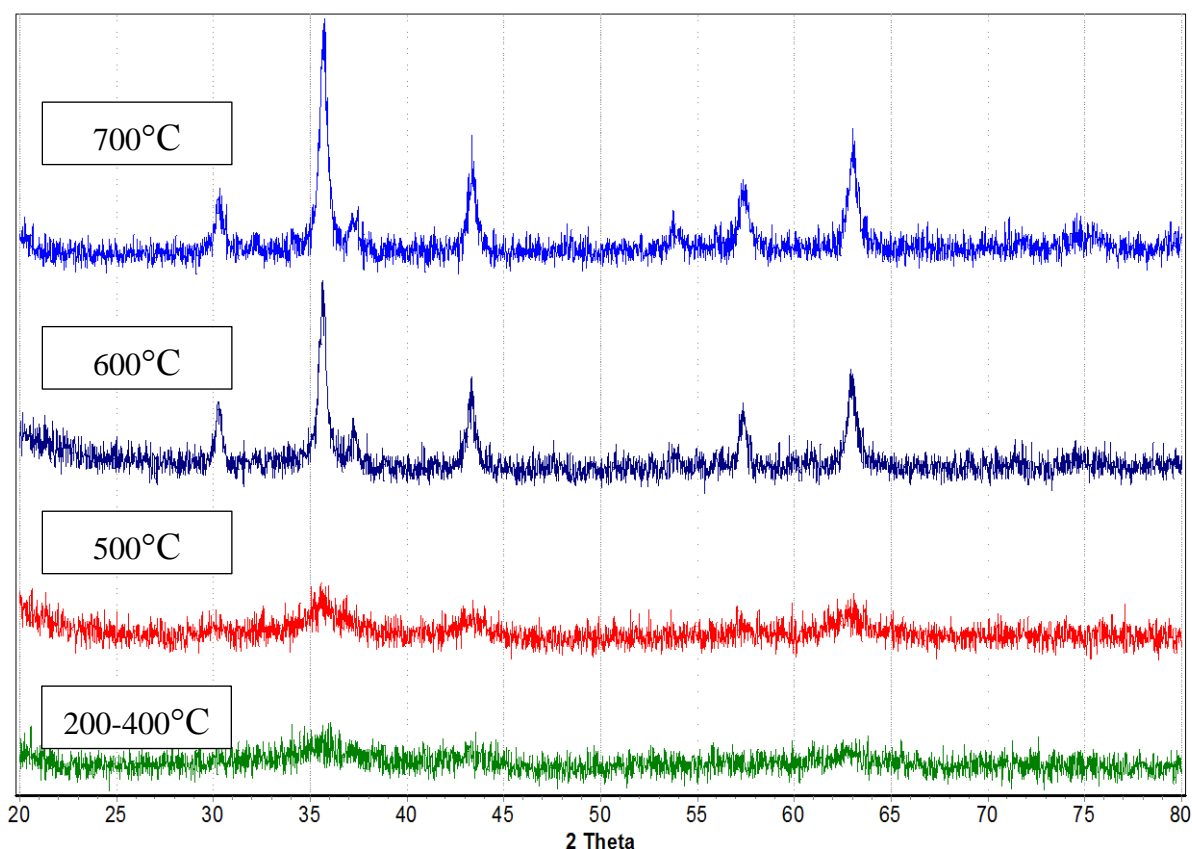


Рисунок 31 – Дифрактограммы порошков, полученных после обжига ксерогеля, полученного в ходе синтеза феррита гель-методом, при различных температурах

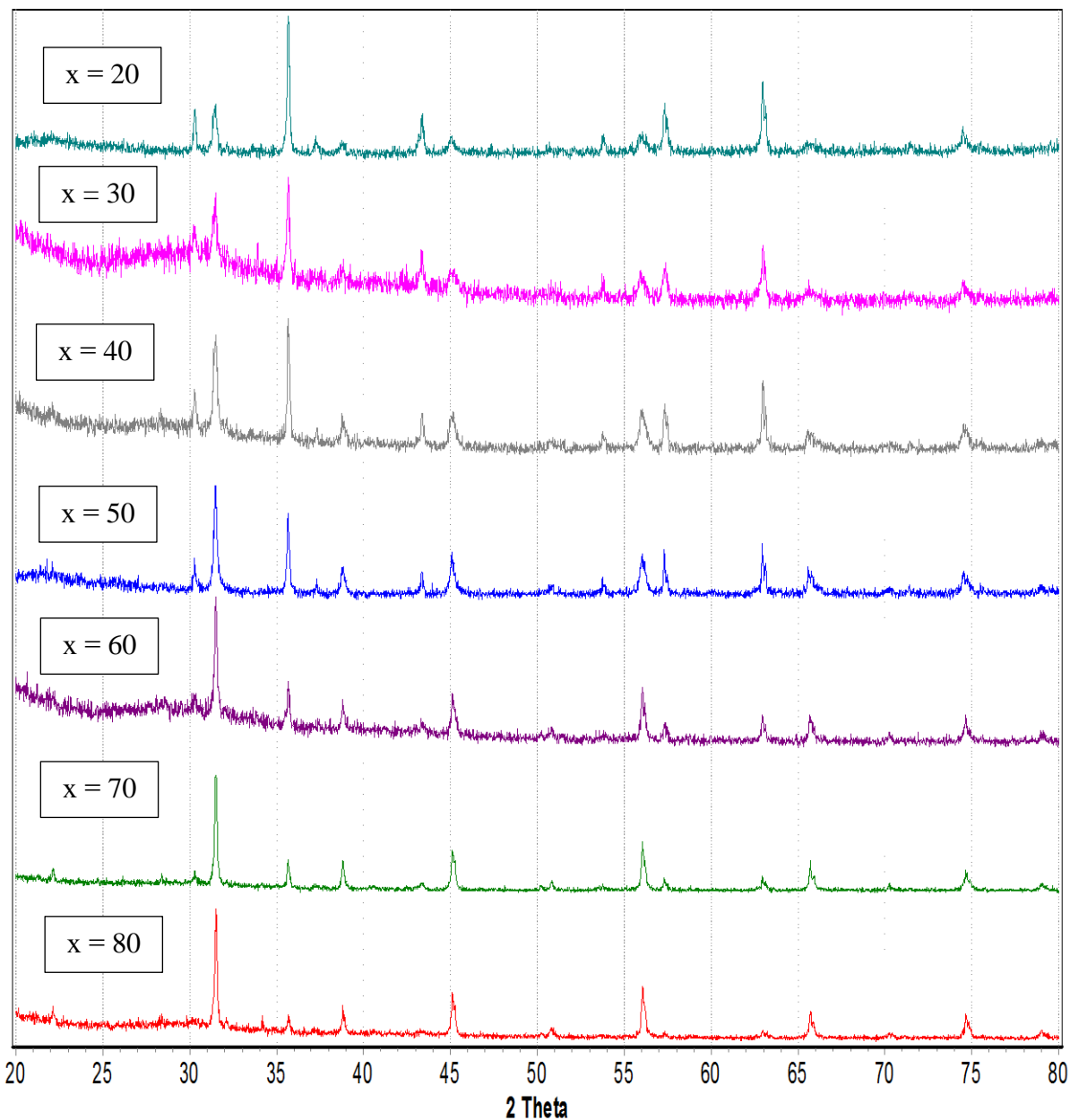


Рисунок 32 – Дифрактограммы композитов x масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ + (100-x) масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$, полученных способом 2

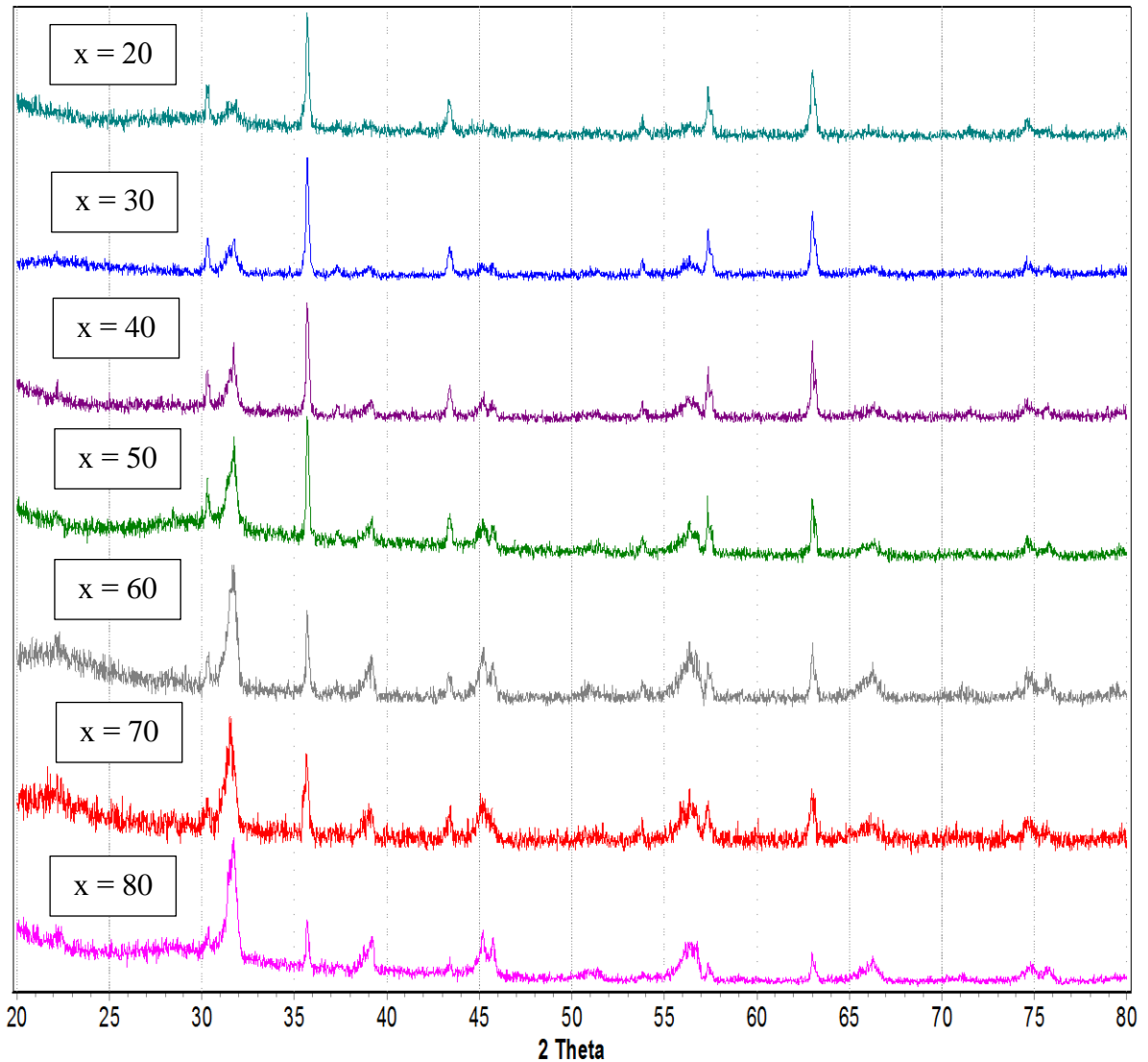


Рисунок 33 – Дифрактограммы композитов x масс.% x масс.%
 $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3 + (100-x)$ масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$,
 полученных способом 3

Далее на рисунке 33 приведены дифрактограммы композитов, полученных способом 3 (на основе феррита, изготовленного гель-методом). Образцы двухфазны, рефлексов примесных фаз не зафиксировано; соотношение пиков пьезоэлектрик-феррит закономерно изменяется в пользу феррита с увеличением его содержания.

На рисунках 34 и 35 представлены концентрационные зависимости электрофизических и МЭ параметров композитов, полученных способами 1 и 3. Можно видеть, что с увеличением содержания пьезоэлектрика закономерно

увеличивается диэлектрическая проницаемость (рисунок 34, а), что объясняется более высоким собственным значением диэлектрической проницаемости пьезоэлектрика по сравнению с ферритом.

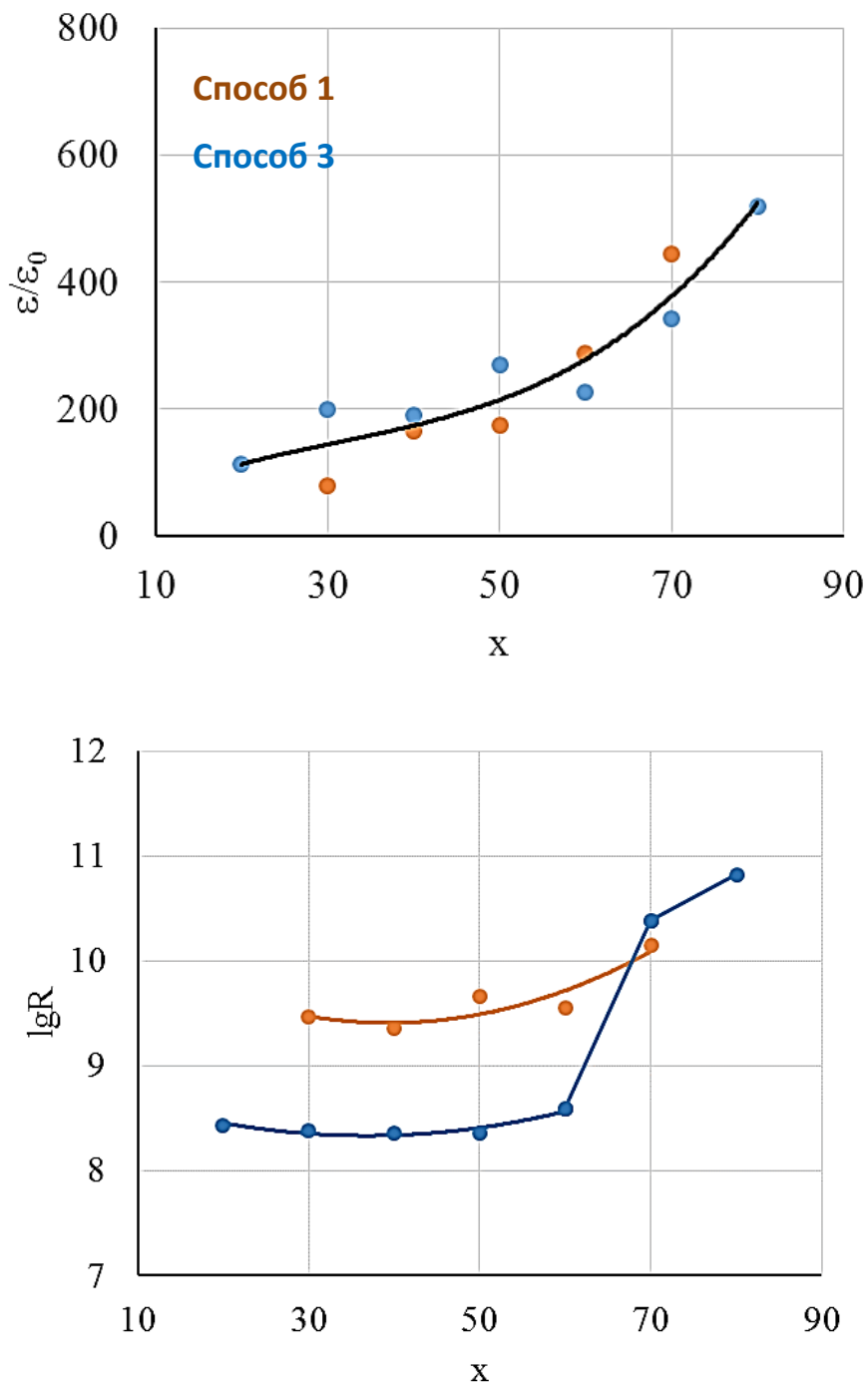


Рисунок 34 – Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и логарифма удельного электрического сопротивления (б)

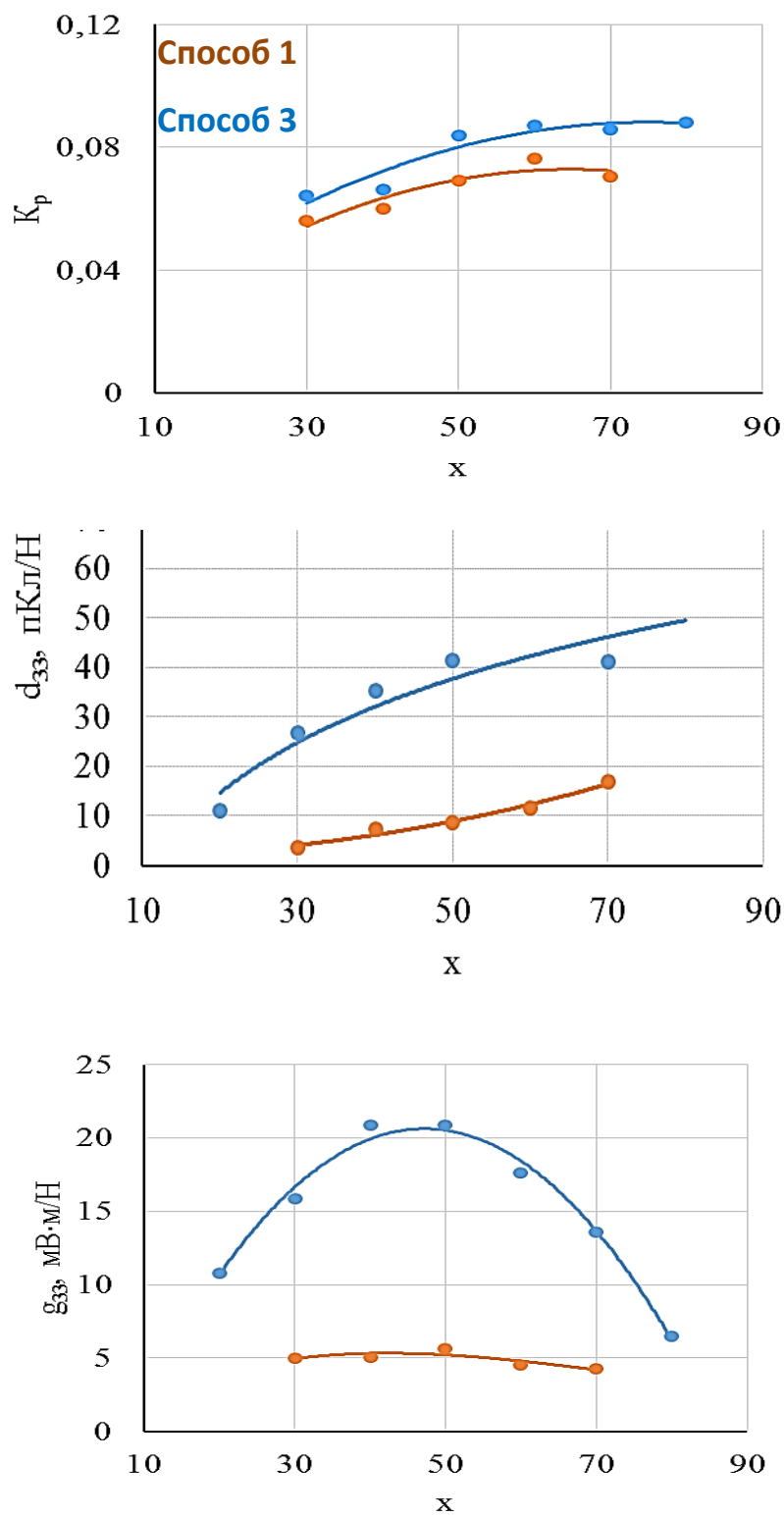


Рисунок 35 – Концентрационные зависимости коэффициента электромеханической связи (а), пьезомодуля (б) и пьезочувствительности (в) композитов x масс.% BCZT + $(100-x)$ масс.% NCCMF

Аналогично, собственные электрические сопротивления чистых фаз – пьезоэлектрика и феррита – сильно отличаются между собой в пользу первого, поэтому с ростом содержания пьезоматериала происходит ожидаемый рост $\lg R$ (рисунок 34, б). Более того, для композитов, полученных способом 3, на графике зависимости логарифма удельного сопротивления от состава наблюдается излом вследствие эффекта перколяции. Это означает, что при высоких концентрациях пьезоэлектрика, в концентрационном диапазоне $x = 60-70$, частицы феррита перестают контактировать между собой, т.е. прерываются транспортные пути этой фазы сквозь образец, что и приводит к скачкообразному уменьшению электропроводности.

На рисунке 35 приведены графики изменения пьезопараметров композитов – коэффициента связи, пьезомодуля и пьезочувствительности. С ростом концентрации пьезоматериала наблюдается улучшение первых двух характеристик композитов (рисунок 35, а-б), что объясняется уменьшением степени разбавления пьезофазы неактивным ферритом. График зависимости пьезочувствительности g_{33} от состава композитов (рисунок 35, в) проходит через максимум, что является результатом наложения влияния на данный параметр двух величин – диэлектрической проницаемости и пьезомодуля ($g_{33} = d_{33}/\epsilon_{33}$). Обращает на себя внимание тот факт, что нам удалось улучшить пьезосвойства в результате применения феррита, полученного гель-методом.

Несмотря на улучшение пьезосвойств композитов при применении порошка феррита, изготовленного низкотемпературным методом, МЭ коэффициенты композитов, полученных обоими методами, практически совпадают. Это довольно неожиданный результат. Видимо, это связано с магнитострикционной фазой композитов, свойства которой исследовать мы не имеем возможности. Предположительно полученный нами феррит содержит примесь магнетита Fe_3O_4 , магнитострикция которого имеет знак противоположный магнитострикции феррита никеля, поэтому полученный гель-методом феррит обладает пониженной магнитострикцией, как следствие, композиты на его основе, несмотря на

повышенные пьезопараметры, обладают примерно той же эффективностью МЭ преобразования, что и изготовленные из феррита, полученного твердофазным способом. Однако, это требует дополнительных исследований.

3.2.2.3 Исследование влияния ряда факторов (добавки оксида кремния, изготовления пресс-заготовок при приложении магнитного поля, размеров частиц пьезоэлектрика) на свойства композитов

На рисунках 36-39 приведены результаты исследования композитов 40 масс.% BCZT + 60 масс.% NCCMF + v (мл) ПСЖ добавкой SiO₂. Её введение обусловлено способностью добавок облегчать межфазный контакт, что в итоге должно приводить к увеличению МЭ эффекта, который реализуется путём передачи упругих деформаций от одной фазы к другой. По данным РФА (рисунок 36) в образцах не наблюдается никаких изменений: посторонние фазы не появляются, положение и форма пиков пьезоэлектрика и феррита не изменяются.

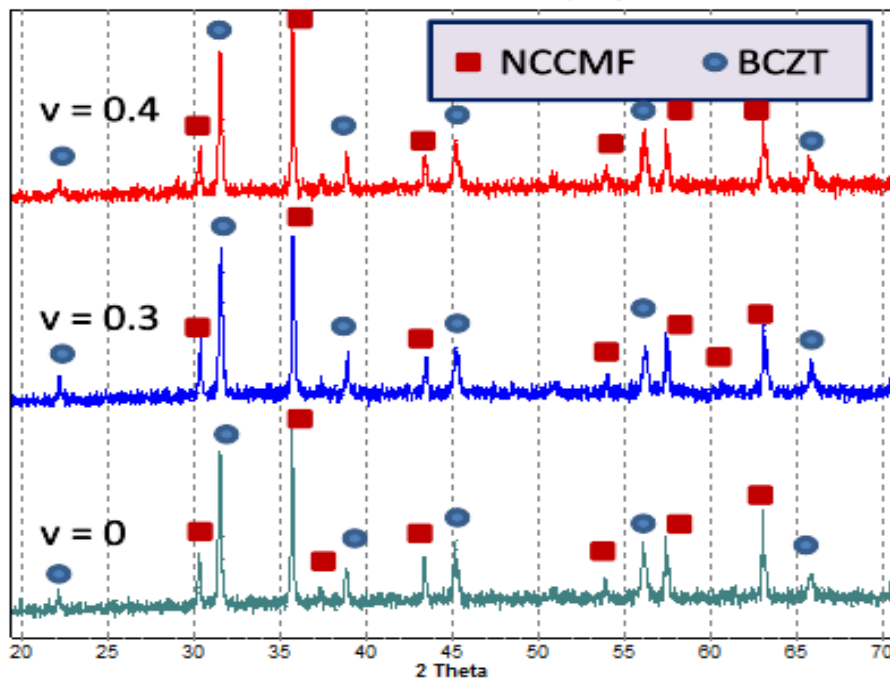


Рисунок 36 – порошковые дифрактограммы смесевых композитов 40 масс.% BCZT + 60 масс.% NCCMF + v (мл) ПСЖ

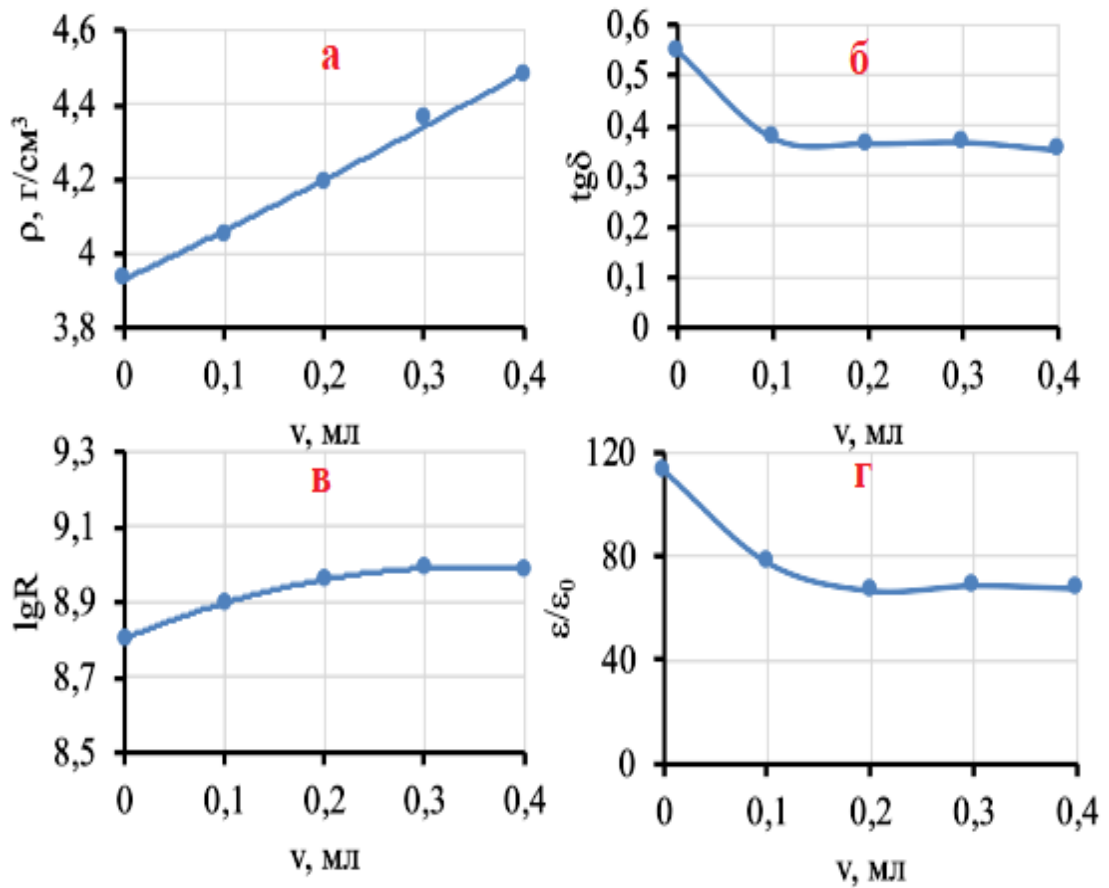


Рисунок 37 – Концентрационные зависимости электрофизических свойств (плотности (а), тангенса угла диэлектрических потерь (б), логарифма удельного электрического сопротивления (в), относительной диэлектрической проницаемости (г) композитов 40 масс.% BCZT + 60 масс.%

В присутствии добавки оксида кремния происходит увеличение плотности керамических образцов, уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь и диэлектрическая проницаемость, растет сопротивление (рисунок 37, а-г). В то же время, к сожалению, резко ухудшаются пьезопараметры композитов (рисунок 38, а-б), как следствие уменьшается эффективность МЭ преобразования, которую планировалось улучшить. Таким образом, введение легкоплавкой добавки следует признать нецелесообразным.

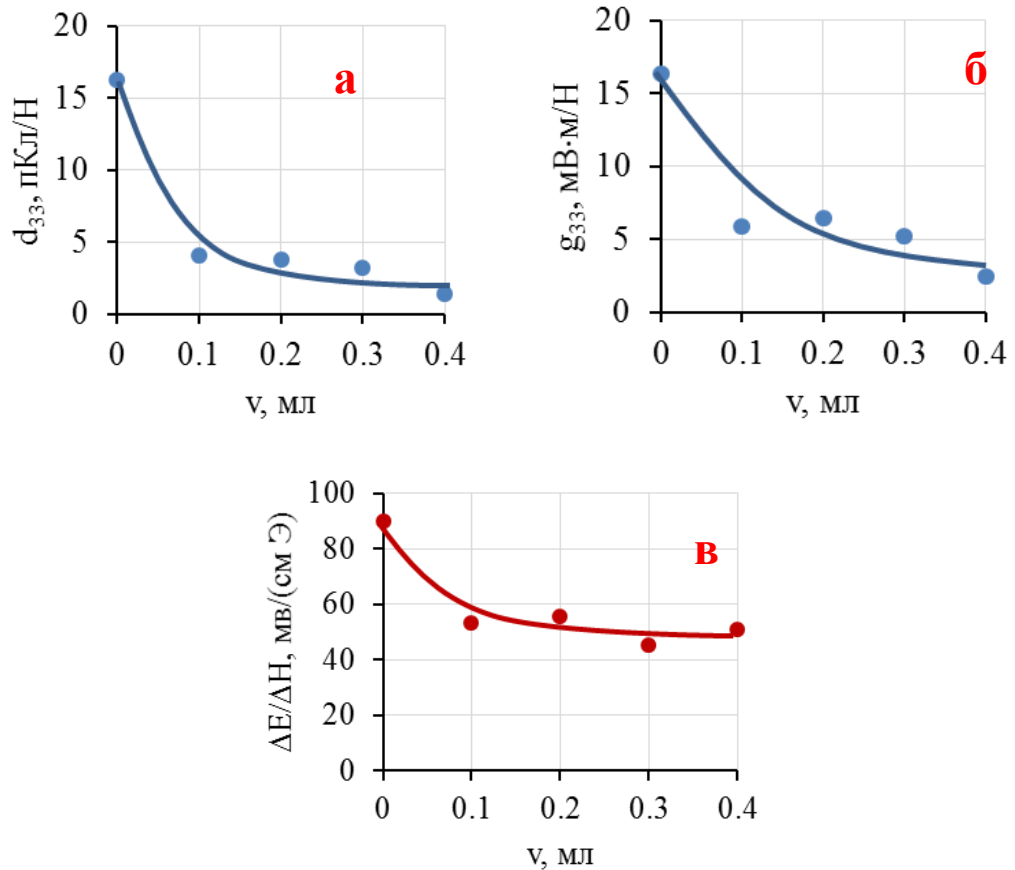


Рисунок 38 – Концентрационные зависимости пьезоэлектрических свойств (пьезомодуля (а) и пьезочувствительности (б)) и коэффициента МЭ преобразования (в) композиционной керамики 40 масс.% BCZT + 60 масс.% NCCMF + v (мл) ПС

Еще одной задачей работы было исследование влияния размеров частиц пьезоэлектрика на свойства МЭ керамики. Для этого пьезоматериал был рассеян через сита с различными размерами отверстий, в интервале 0,5-0,03 мм. Композиты получали методом горячего прессования при выдержке 1 час при температуре 1050°C. Оказалось, что в исследованном диапазоне размеров частиц композиты имели примерно одинаковую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0 \approx 220$ и близкие значения пьезопараметров: пьезомодуль $d_{33} \approx 30$ пКл/Н, пьезочувствительность $g_{33} \approx 16$ мВ м/Н. С уменьшением размеров частиц наблюдается рост коэффициента МЭ преобразования (рисунок 39). Поскольку эффективность МЭ преобразования в композитах пьезоэлектрик-феррит зависит от передачи деформаций от

магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической, то чем больше площадь межфазного контакта, тем лучше. Поэтому в целом график на рисунке 39 в направлении уменьшения размеров частиц имеет вид восходящей линии, и область с размерами частиц меньше 0.03 мм требует дополнительных исследований.

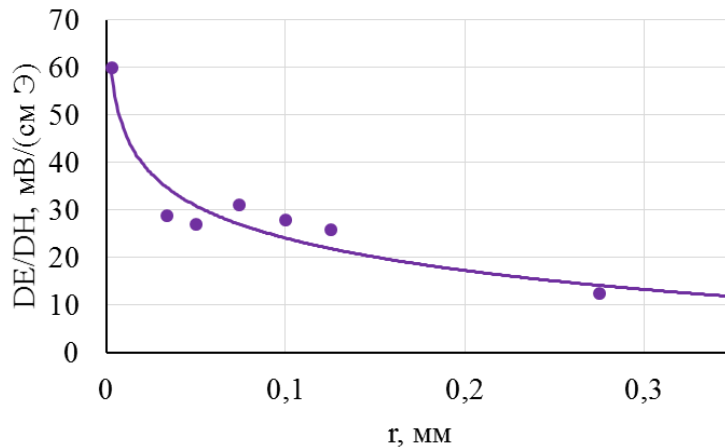


Рисунок 39 — Зависимость МЭ коэффициента композитов x масс.% BCZT + (100- x) масс.% NCCF от размеров частиц пьезоэлектрика

Не привели к положительному результату также и попытки прессования МЭ керамики при приложении внешнего магнитного поля, вероятно, вследствие того, что его напряженность была недостаточной для того, чтобы способствовать формированию преимущественной ориентации частиц порошка феррита.

3.2.3 Выводы к разделу 3.2

1. Твердофазным способом получена бессвинцовая МЭ композиционная керамика (100- x) масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + x масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$, (NCCMF), не содержащая посторонних фаз, а также признаков межфазного взаимодействия на уровне легирования. Керамика обладает высоким удельным электрическим сопротивлением на постоянном токе ($\sim 10^9$ Ом·см) и во всем исследованном диапазоне x демонстрирует сочетание магнитных и пьезоэлектрических свойств, которые изменяются в широком диапазоне и закономерно зависят от состава композитов.

2. Максимум коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \approx 90$ мВ/(см·Э)

наблюдается у образцов с $x = 60-70$ масс. %, для них намагниченность насыщения и остаточная намагниченность составляет соответственно ~ 22 и ~ 0.5 эме/г, коэрцитивная сила ~ 30 кЭ, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре на частоте 1 кГц и 1 МГц равна соответственно ~ 90 и ~ 70 для $x = 60$ и ~ 55 и ~ 40 для $x = 70$, тангенс угла диэлектрических потерь на указанных частотах соответственно 0.4-0.5 и ~ 0.03 , пьезомодуль для образцов с $x = 60$ и 70 составляет 16 и 9 пКл/Н, пьезочувствительность 16.3 и 14.3 мВ·м/Н соответственно.

3. Композиты x масс.% BCZT – $(100-x)$ масс.% NCCMF, полученные с использованием тонкодисперсного порошка феррита, обладают улучшенными пьезосвойствами по сравнению с аналогичными составами, изготовленными из прекурсорных фаз, полученных твердофазным способом, вследствие снижения температуры спекания МЭ керамики и уменьшения последствий межфазного взаимодействия, а также перехода к преимущественному типу связности 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита). Несмотря на это, она обладает той же МЭ активностью, что и полученная из твердофазно синтезированных прекурсоров. Предположительно феррит, полученный гель-методом, содержит примесь магнетита Fe_3O_4 , магнитострикция которого имеет знак противоположный магнитострикции феррита никеля, поэтому полученный гель-методом феррит обладает пониженной магнитострикцией, как следствие, композиты на его основе, несмотря на повышенные пьезопараметры, обладают примерно той же эффективностью МЭ преобразования, что и изготовленные из феррита, полученного твердофазным способом. Однако, это требует дополнительных исследований.

4. Керамика x масс.% BCZT – $(100-x)$ масс.% NCCMF, полученные с использованием тонкодисперсного порошка пьезоэлектрика, обладает нулевыми пьезопараметрами и нулевой МЭ активностью. Это предположительно связано с тем, что свойства титаната-цирконата бария-кальция весьма чувствительны к размерам кристаллитов.

5. Бессвинцовая МЭ композиционная керамика 40 масс.%

$\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3 + 60 \text{ масс.}\% \text{ NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d} + v$ (мл) ПСЖ с добавкой SiO_2 не содержит посторонних фаз, имеет более высокую плотность и электрическое сопротивление, однако существенно уступает керамике без добавки по пьезоэлектрическим свойствам и эффективности МЭ преобразования. Таким образом, введение добавки оксида кремния представляется нецелесообразным.

3.3. Композиционная керамика на основе обогащенного железом пьезоэлектрика титаната-феррониобата свинца и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели

В одной из первых работ по МЭ композитам [25] с целью исключения нежелательных химических взаимодействий предлагается использовать для изготовления МЭ композитов пьезоэлектрические и магнитострикционные компоненты с минимальными различиями в химическом составе, то есть с наибольшим количеством общих ионов. В указанной работе обсуждаются МЭ материалы на основе $\text{Pb}(\text{Co},\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_3$ и CoFe_2O_4 , однако выводы об эффективности такого подхода на основании полученных в работе данных сделать нельзя из-за отсутствия в работе информации о МЭ свойствах композитов. Но в целом идея исследования МЭ композиционных двухфазных керамик с минимальными различиями в составе компонентов представляется заманчивой, хотя и труднореализуемой, т.к. в этом случае существенно ограничивается число возможных комбинаций составов пьезоэлектрик – феррит, поэтому данных о таких системах в литературе практически нет. Тем не менее очевидно априори, что обогащенные железом сегнетоэлектрики могут представлять особый интерес в качестве пьезоактивных компонентов МЭ керамики в связи с тем, что железо как основной компонент ферритов, второй фазы МЭ композитов, может диффундировать в структуру пьезоэлектрика, вызывая деградацию его свойств. Если же в составе пьезоэлектрика и без того имеется в больших количествах железо, то такой процесс не может вызвать негативных последствий. Кроме того, используя железоосодержащие пьезоэлектрики, можно использовать порошки с

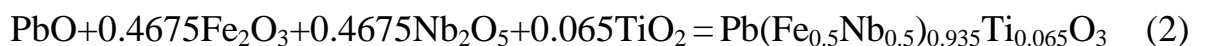
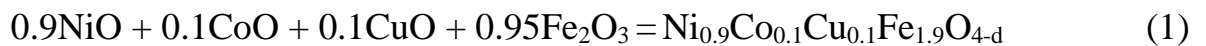
небольшими размерами частиц, тем самым увеличив площадь контакта фаз композита и, как следствие, повысив эффективность МЭ преобразования.

Одним из редких примеров высокоэффективных пьезоэлектриков, обогащенных железом, являются морфотропные тетрагонально-ромбоэдрические составы системы феррониобат - титанат свинца $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $x = 0.06-0.08$ (PFNPT), описанные в [227]. По величине продольного пьезомодуля d_{33} , достигающего 600 пКл/Н, эти материалы не уступают лучшим представителям системы цирконат-титанат свинца и поэтому перспективны для получения МЭ керамики.

Настоящая глава посвящена исследованию МЭ керамических композитов (100-х) масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + х масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) в широком диапазоне $x = 10-90$ с шагом 10 %. Информация о композиционной керамике на основе сегнетоэлектриков системы $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3 - \text{PbTiO}_3$ в литературе отсутствует. Выбор состава феррита $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) обусловлен тем, что в ряде наших более ранних работ [225, 226] на его основе были получены МЭ керамики с достаточно высокой эффективностью МЭ преобразования.

3.3.1 Подготовка образцов

Модифицированный феррит никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ и феррониобат-титанат свинца одного из составов, принадлежащих морфотропной области, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ [227], получали твердофазным способом из оксидов согласно уравнениям реакций:



Порошки оксидов в заданных пропорциях тщательно смешивали, брикетировали с добавлением 3%-ного раствора поливинилового спирта в качестве связующего. Синтез феррита и феррониобата-титаната свинца проводили при температуре 900-1000°C и 900°C соответственно в течение 8 часов с

промежуточной перешихтовкой. Для исследования влияния режима предварительной подготовки пьезоэлектрика на свойства МЭ композиционной керамики порошок $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ подвергали предварительному обжигу при температуре 1050°C и при температуре 1020°C с добавкой 1 масс. % карбоната лития, в обоих случаях в течение 3 часов.

Полученный после синтеза при 900°C (PFNPT-прекурсор 1), а также прокаленные при 1050°C (PFNPT-прекурсор 2) и при 1020°C с добавкой Li_2CO_3 (PFNPT-прекурсор 3) порошки пьезоэлектрика были использованы для изготовления МЭ композитов 50 масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF), которые спекали при 1050°C и 1150°C в течение 2 часов. Из полученных образцов изготавливали таблетки высотой 1 мм, на которые наносили электроды путем вжигания серебрясодержащей пасты при 500°C в течение 3-5 минут. Полученные элементы поляризовали в среде хлороформа в течение 2–3 минут в максимально возможных полях (3-4 кВ/мм).

Результаты пьезоэлектрических и МЭ испытаний, как будет показано ниже, позволили сделать вывод, что наилучшими свойствами обладают МЭ композиты, полученные из порошка пьезоэлектрика с добавкой Li_2CO_3 (PFNPT-прекурсор 3). На его основе изготавливали композиционную керамику состава: (100-х) масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + х масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF), где $x = 10-90$ с шагом 10%. Спекание композитов проводили при 1050°C в течение 2 часов. Далее проводили подготовку образцов для измерений так же, как и МЭ керамику с соотношением фаз 50:50.

3.3.2 Анализ результатов

РФА образцов 50 масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) показал, что все композиты, спеченные при 1050°C , независимо от способа предварительной подготовки пьезоэлектрика (PFNPT-прекурсоры 1-3), не содержат посторонних фаз. На рисунке 40, а представлена дифрактограмма одного из этих композитов, полученного из

порошка PFNPT-прекурсора 3 (композиты на основе порошков PFNPT-прекурсоров 1 и 2, принципиально ничем не отличаются). МЭ композиционная керамика не содержит никаких других фаз, кроме PFNPT и NCCF. Обсуждаемые образцы независимо от способа получения имеют близкую плотность (5.3-5.4 г/см³, таблица 5), но относительно рентгеновской она не превышает ~80 % (при оценке данного показателя использованы рентгеновские плотности PFNPT и NCCF соответственно 8.446 и 5.382 г/см³).

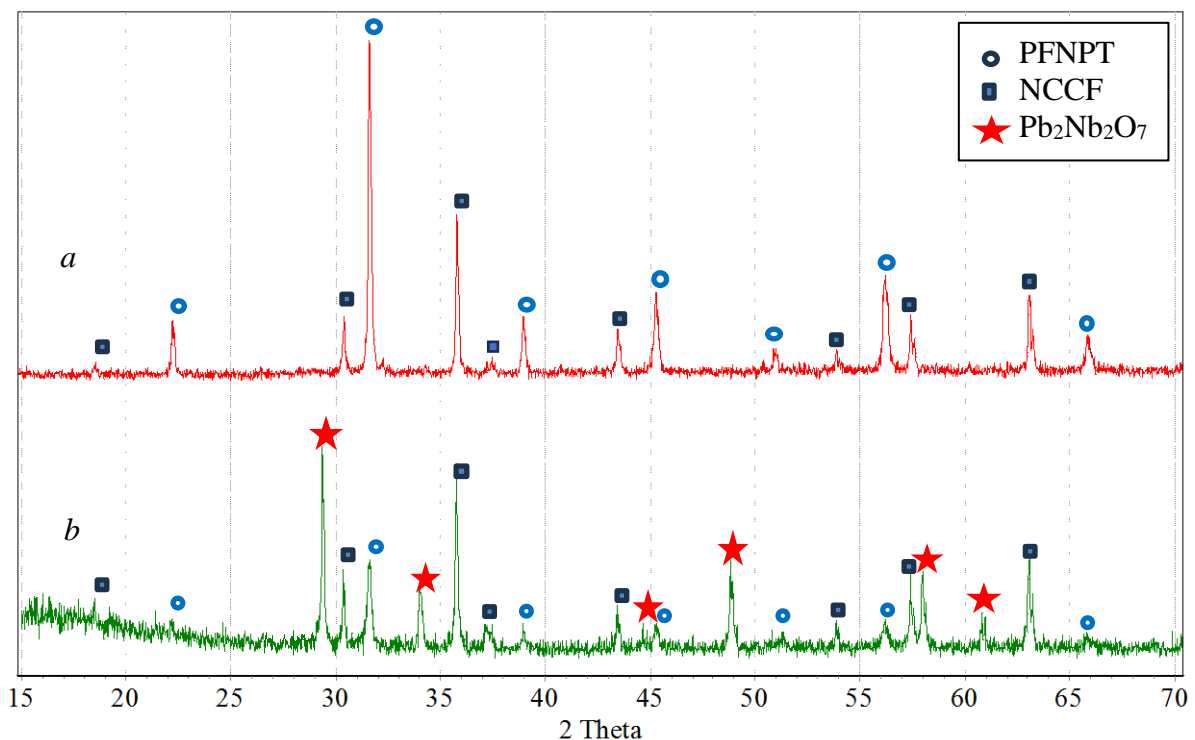


Рисунок 40 – Порошковые дифрактограммы МЭ композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT прекурсора 3 (с добавкой карбоната лития) при температуре 1050 °С (а) и 1150 °С (б)

При попытке повышения температуры спекания (1150°С) с целью получения более плотной керамики в образцах 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF наблюдается образование посторонней фазы со структурой пирохлора, структурно идентичной $Pb_2Nb_2O_7$ (рисунок 40, б). При этом закономерно наблюдается резкое снижение интенсивности рефлексов фазы перовскита по сравнению с пиками шпинели, что говорит о деградации пьезофазы композитов. Несмотря на это, на

дифрактограммах наблюдаются также рефлексы обеих исходных фаз, PFNPT и NCCF, которые не смещаются относительно чистых компонентов. Это означает, что при данной температуре (1150°C) химические межфазные реакции происходят преимущественно по границам их зерен.

Таблица 5. Свойства МЭ композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF

PFNPT-прекурсор	ρ , g/cm ³	lg R	tan δ	$\varepsilon/\varepsilon_0$	K_p	d_{33} , pC/N	$-d_{31}$, pC/N	g_{33} , mV·m/N	$-g_{31}$, mV·m/N	M_R , emu/g	M_S , emu/g	H_c , kOe	$\Delta E/\Delta H$, mV/(cm·Oe)
1	5.27	9.8	0.20	733	0.057	24	7.4	3.7	1.1	0.66	22	48	29
2	5.41	9.8	0.20	318	0.068	23	7.2	8.0	2.6	0.64	21	43	50
3	5.32	10.7	0.07	234	0.076	21	7.3	10.1	3.5	0.66	20	45	75
3'	5.54	8.9	0.14	237	-	8	-	3.8	-	0.27	8	59	15

На рисунке 41 представлены фотографии микроструктуры композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT-прекурсоров 1-3 при температуре 1050°C, а также образца того же состава, полученного при температуре 1150°C (3'). Можно видеть, что зерна пьезоэлектрика в составе керамики 1 ожидаемо более мелкокристалличны по сравнению с образцами 2 и 3, при изготовлении которых использован пьезоматериал, подверженный предварительному обжигу, приведшему к закономерному увеличению размеров зерен пьезопорошков. Итак, в композитах на основе PFNPT-прекурсора 1 и PFNPT-прекурсоров 2 и 3 средний размер зерен составляет соответственно ~2 и ~5 мкм, в последнем случае размер некоторых частиц пьезокомпонента достигает 10 мкм и более. Микроструктура керамики 3' в целом практически не отличается от керамики 3, можно лишь отметить меньшее количество пор, а также некоторую оплавленность зерен пьезоэлектрика, что может быть связано с образованием посторонней фазы со структурой пирохлора по границам зерен. Что касается магнестрикционного компонента, то он в составе

всех композитов представляет собой сравнительно мелкокристаллическую фазу со средними размерами частиц ~ 1 мкм.

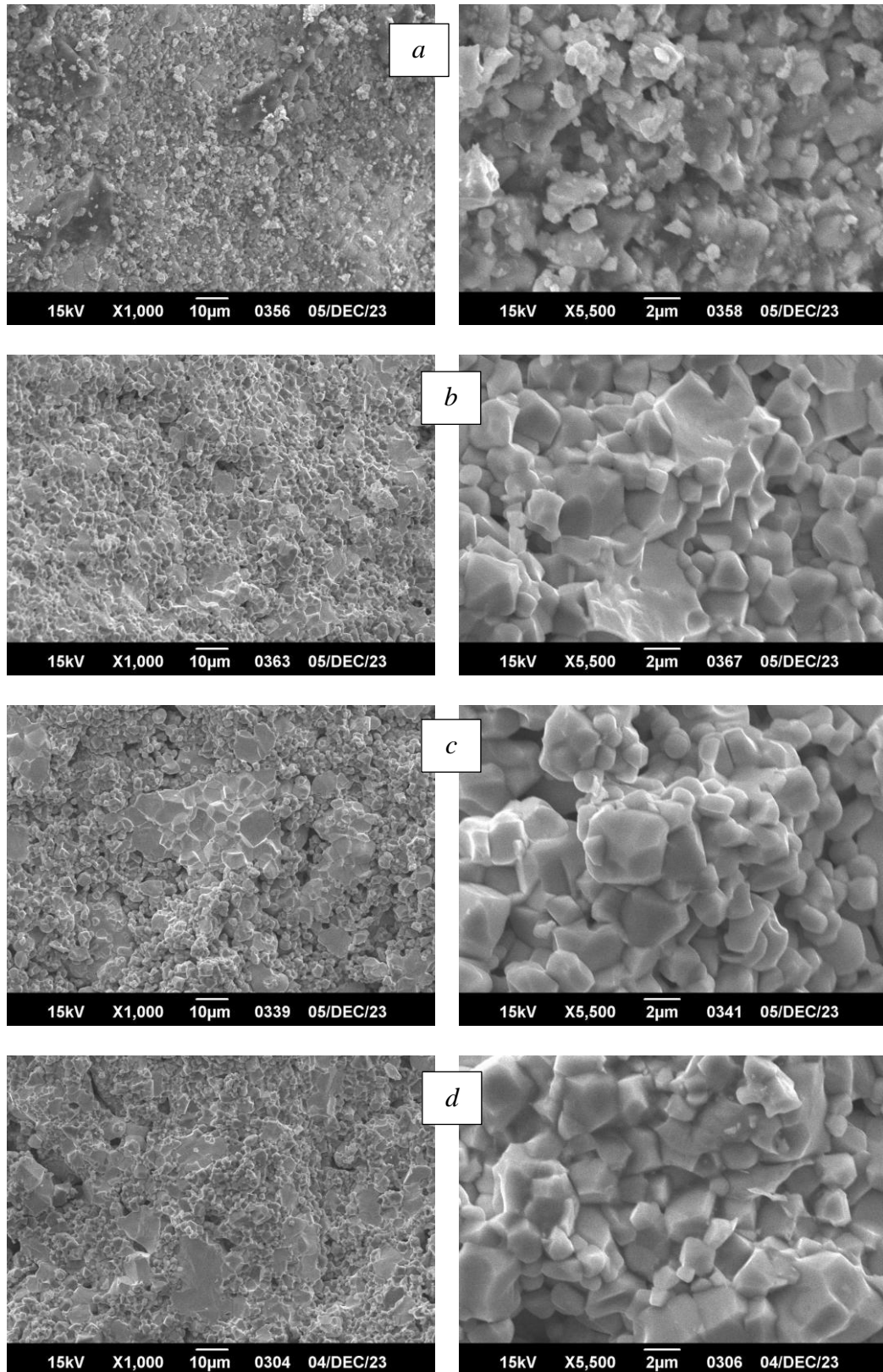


Рисунок 41 – Микроструктура МЭ керамики 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленной на основе PFNPT прекурсоров 1 (a), 2 (b), 3 (c) и 3' (d)

Таким образом, во всех случаях спекание осуществляется преимущественно за счет процессов, связанных с снижением поверхностной энергии пьезофазы, тогда как частицы фазы феррита вследствие его большей тугоплавкости, очевидно, не укрупняются, образуя мелкокристаллическую матрицу, в которую встроены зерна пьезоэлектрика.

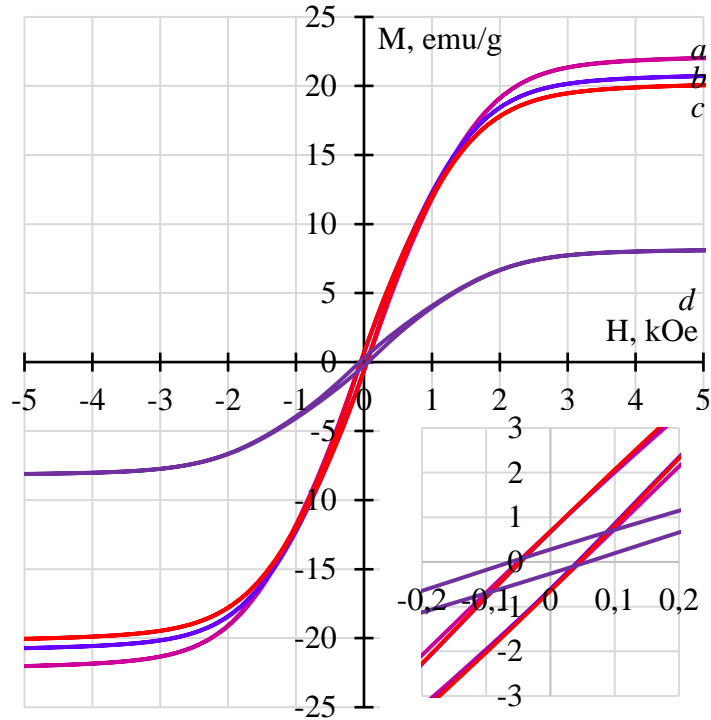


Рисунок 42 – Петли магнитного гистерезиса МЭ композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT прекурсоров 1 (a), 2 (b), 3 (c) и 3' (d)

На рисунке 42 представлены петли магнитного гистерезиса композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF на основе PFNPT-прекурсоров 1-3 и 3', а в таблице 5 приведены значения намагниченности насыщения M_S , остаточной намагниченности M_R и коэрцитивной силы H_C . Можно видеть, что для МЭ керамик 1-3 они практически совпадают между собой, что говорит о сохранности магнестрикционной фазы в составе этих композитов и близости ее морфологических характеристик, в то время как для образцов 3' более чем в три раза снижаются M_S и M_R , а также несколько возрастает H_C . Учитывая данные РФА, свидетельствующие о сохранности фазы феррита в составе керамики 3', резкое

изменение ее магнитных характеристик предположительно может быть связано прежде всего с изменившимся в результате повышения температуры спекания распределением катионов по подрешеткам А и В структуры шпинели, а также, возможно, и с процессами легирования фазы феррита катионами из состава пьезокомпонента.

В таблице 5 приведены диэлектрические и пьезоэлектрические свойства композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF на основе PFNPT-прекурсоров 1-3, полученных при температуре 1050°C, а также образца на основе PFNPT-прекурсора 3 после обжига при 1150°C (3'). Несмотря на то, что МЭ керамика после обжига при 1050°C не содержит посторонних фаз, образцы на основе PFNPT-прекурсоров 1 и 2 имеют более низкие электрические сопротивления $\lg R$ и повышенные значения тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ по сравнению с МЭ композитами на основе PFNPT-прекурсора 3. По всей видимости это связано с состоянием межфазных границ, обладающих более высокой электропроводностью по сравнению с зернами основных фаз. В случае МЭ керамики на основе PFNPT-прекурсора 1 в силу того, что площадь контакта фаз больше, наблюдается завышенное значение диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$, обусловленное повышенным вкладом мнимой части. Добавка карбоната лития в PFNPT-прекурсор 3, судя по всему, улучшает состояние межфазных границ: на порядок увеличивается $\lg R$ и почти в 3 раза уменьшается $\tan \delta$. Из данных работы [227], как сказано ранее, при введении Li_2CO_3 существенно (практически на порядок) улучшаются и пьезосвойства морфотропных составов PFNPT. Композиты 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF с добавкой карбоната (на основе PFNPT-прекурсора 3) в целом также проявляют более высокие пьезозохарактеристики, хотя по сравнению с образцами без Li_2CO_3 (на основе PFNPT-прекурсоров 1 и 2) улучшение пьезопараметров не столь существенное, как у чистого PFNPT. Так, пьезомодули d_{33} и $-d_{31}$ практически не зависят от способа предварительной обработки PFNPT, в то же время за счет снижения $\varepsilon/\varepsilon_0$ при

переходе к образцам на основе PFNPT-прекурсора 3 происходит заметный рост коэффициента электромеханической связи K_p и пьезочувствительностей g_{33} и $-g_{31}$. Из данных таблицы 5 также следует, что МЭ керамика 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF на основе PFNPT-прекурсора 3 обладает и существенно более высокой эффективностью МЭ преобразования. Что касается образцов, полученных из PFNPT-прекурсора 3 при температуре 1150°C (обозначение в таблице 3'), то вследствие деградации пьезофазы в процессе спекания пьезомодуль оказался ожидаемо низким, как следствие, продольные пьезоконстанты (K_p , $-d_{31}$, $-g_{31}$) измерить не удалось. Кроме того, по сравнению с образцами, полученными способами 1-3, у образца 3', как уже отмечено выше, довольно существенно ухудшились магнитные характеристики. Как следствие, МЭ керамика 3' обладает невысокой эффективностью МЭ преобразования, в 2-5 раз ниже, чем у композитов, полученных способами 1-3 при более низкой температуре спекания.

С целью изучения влияния состава композитов на их свойства на основе PFNPT-прекурсора 3 была получена композиционная керамика (100-х) масс.% PFNPT + х масс.% NCCF в широком диапазоне $x = 10-90$ при температуре 1050°C. На рисунке 43 представлены дифрактограммы. Можно видеть, что керамика после спекания не содержит посторонних фаз. С увеличением содержания феррита происходит закономерное снижение рефлексов пьезофазы и изменение соотношения пиков в пользу феррита. Положение рефлексов относительно пиков исходных фаз не изменяется, в то же время можно заметить некоторое уменьшение степени тетрагонального искажения PFNPT в составе композитов даже в тех случаях, когда содержание пьезофазы в них велико.

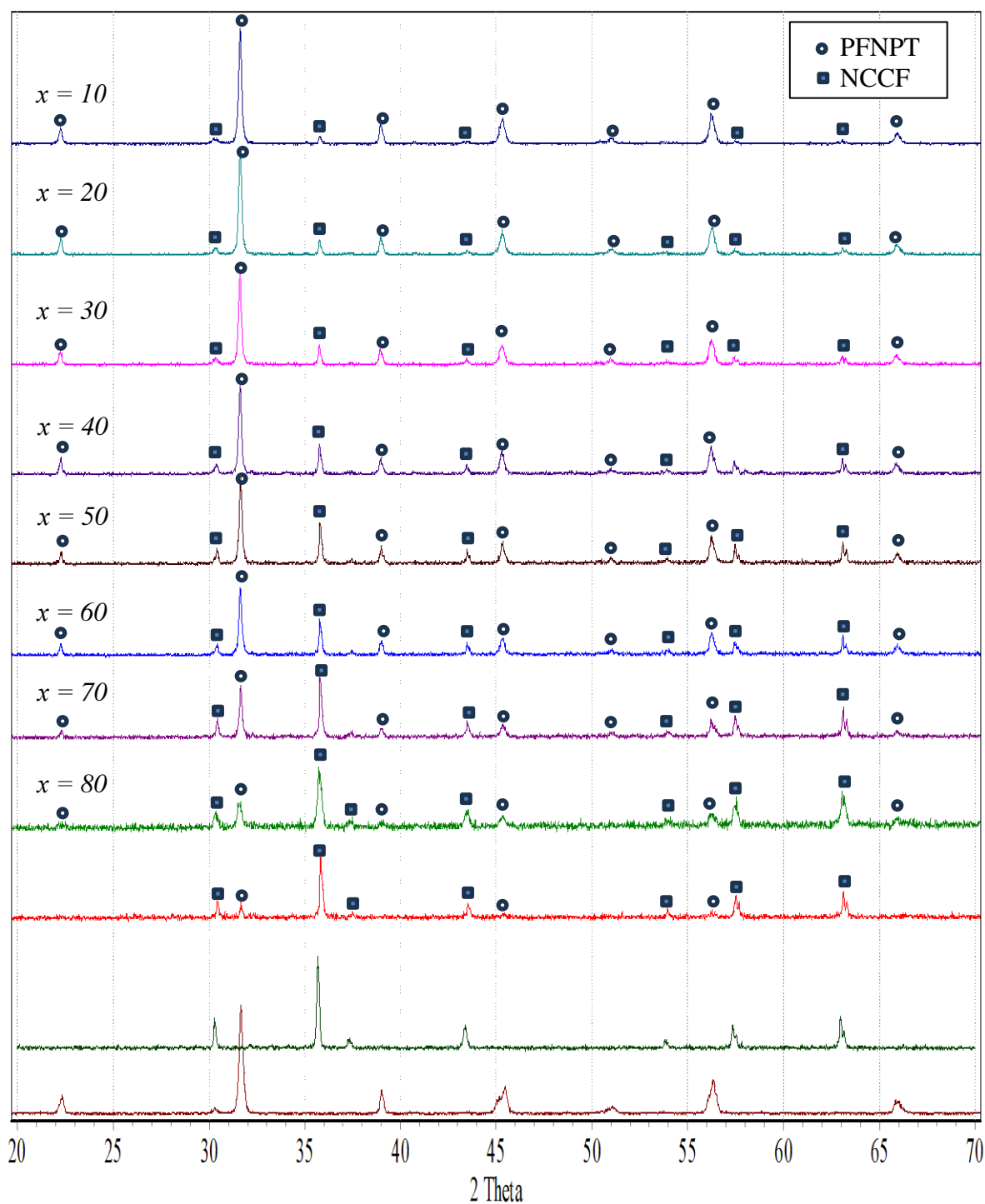


Рисунок 43 – Порошковые дифрактограммы МЭ композитов (100 x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT прекурсора 3 при температуре 1050 С и дифракционные профили чистых фаз (PFNPT и NCCF)

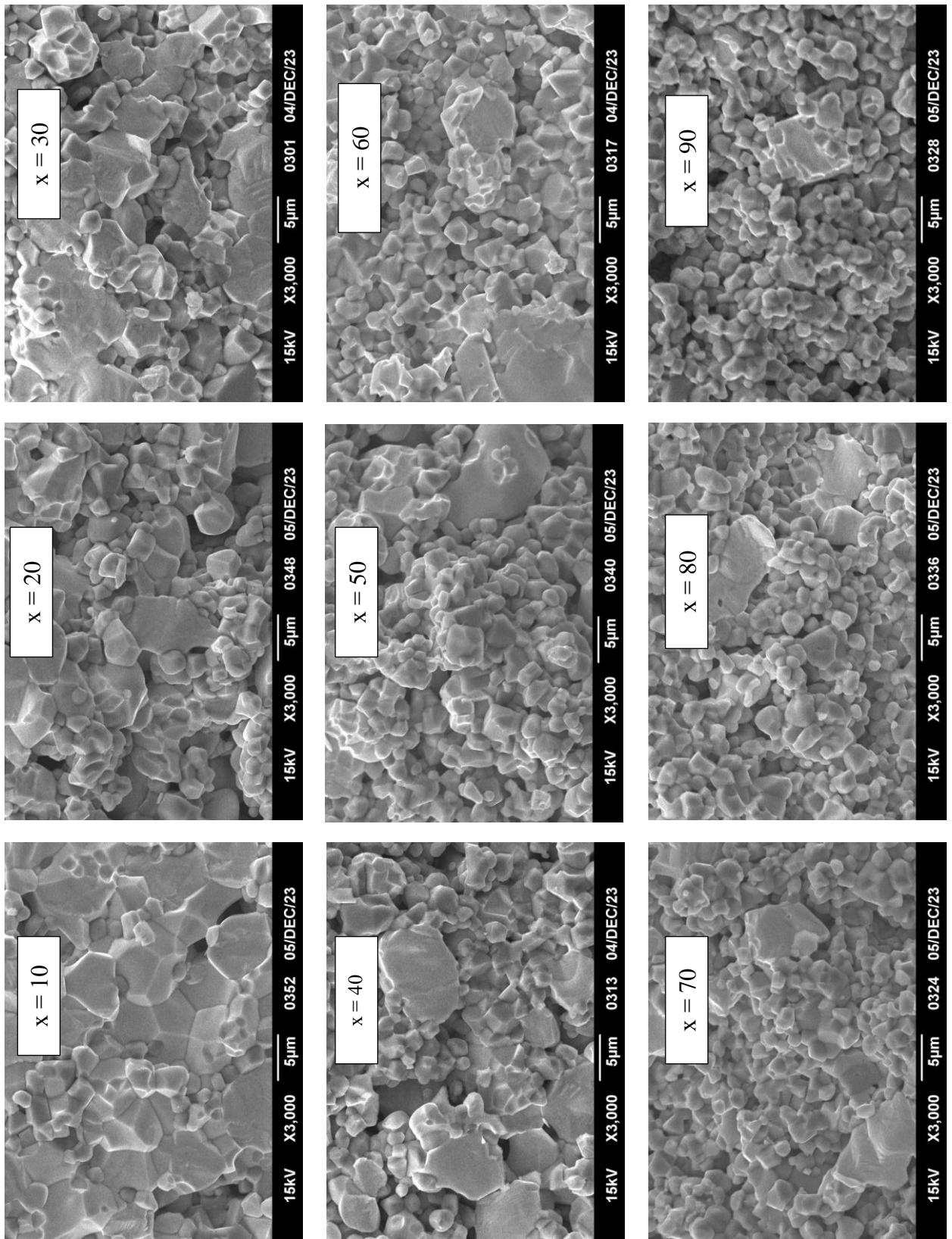


Рисунок 44 – Микроструктура МЭ керамики (100 x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленной на основе PFNPT прекурсора 3

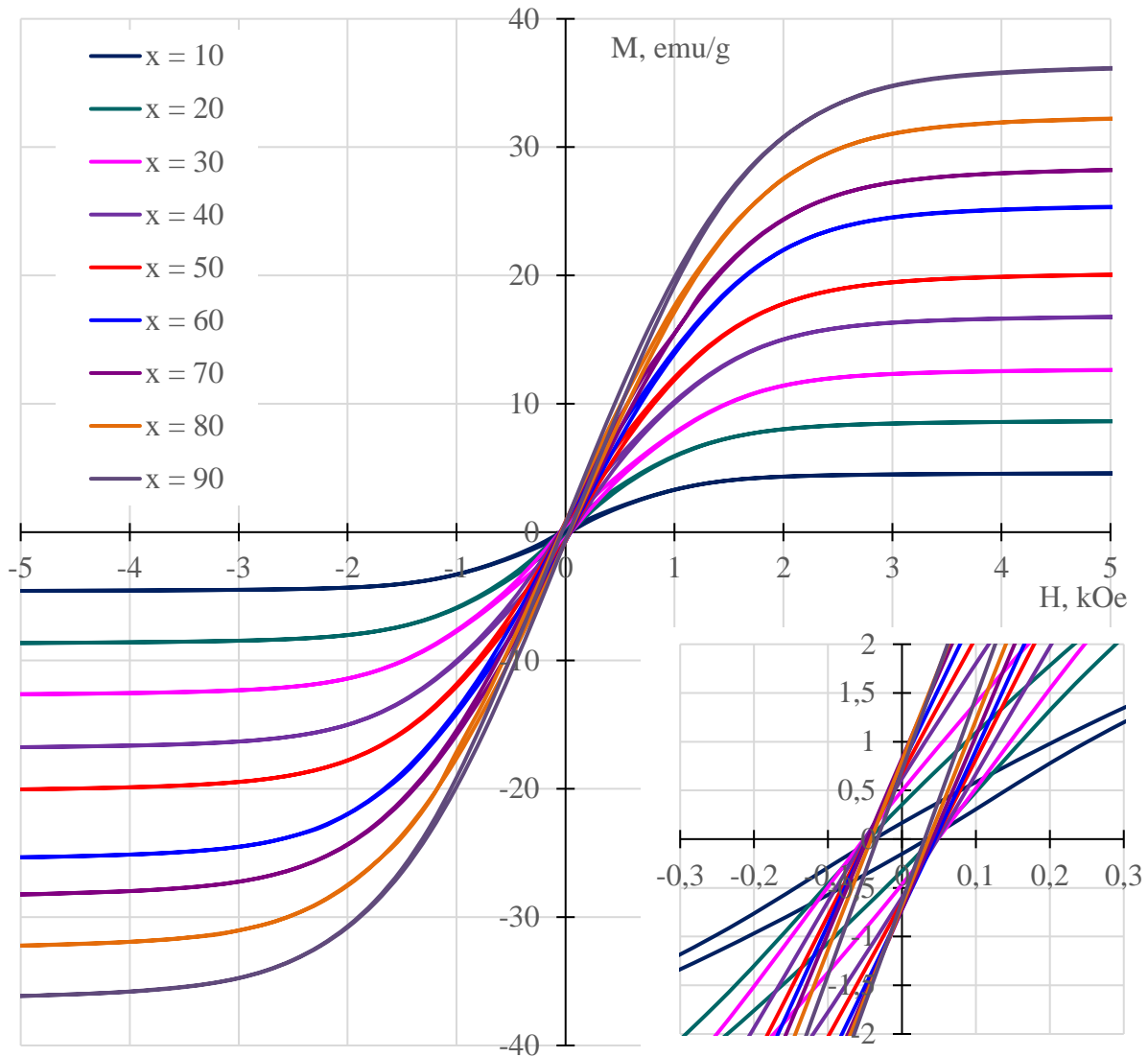


Рисунок 45 – Петли магнитного гистерезиса МЭ композитов МЭ керамики (100 x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленной на основе PFNPT прекурсора 3

Исследования микроструктуры МЭ керамики (100-x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF (рисунок 44) подтверждают наличие двух фаз, феррита и пьезоэлектрика со средним размером частиц соответственно ~ 1 и ~ 5 мкм. С увеличением содержания феррита происходит закономерный переход от керамики с преимущественным типом связности 3-0 (зерна феррита в матрице пьезоэлектрика при $x = 10-40$) к 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита при $x = 70-90$); при средних значениях x наблюдается преимущественный тип связности

3-3 (взаимопроникающие каркасы пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз).

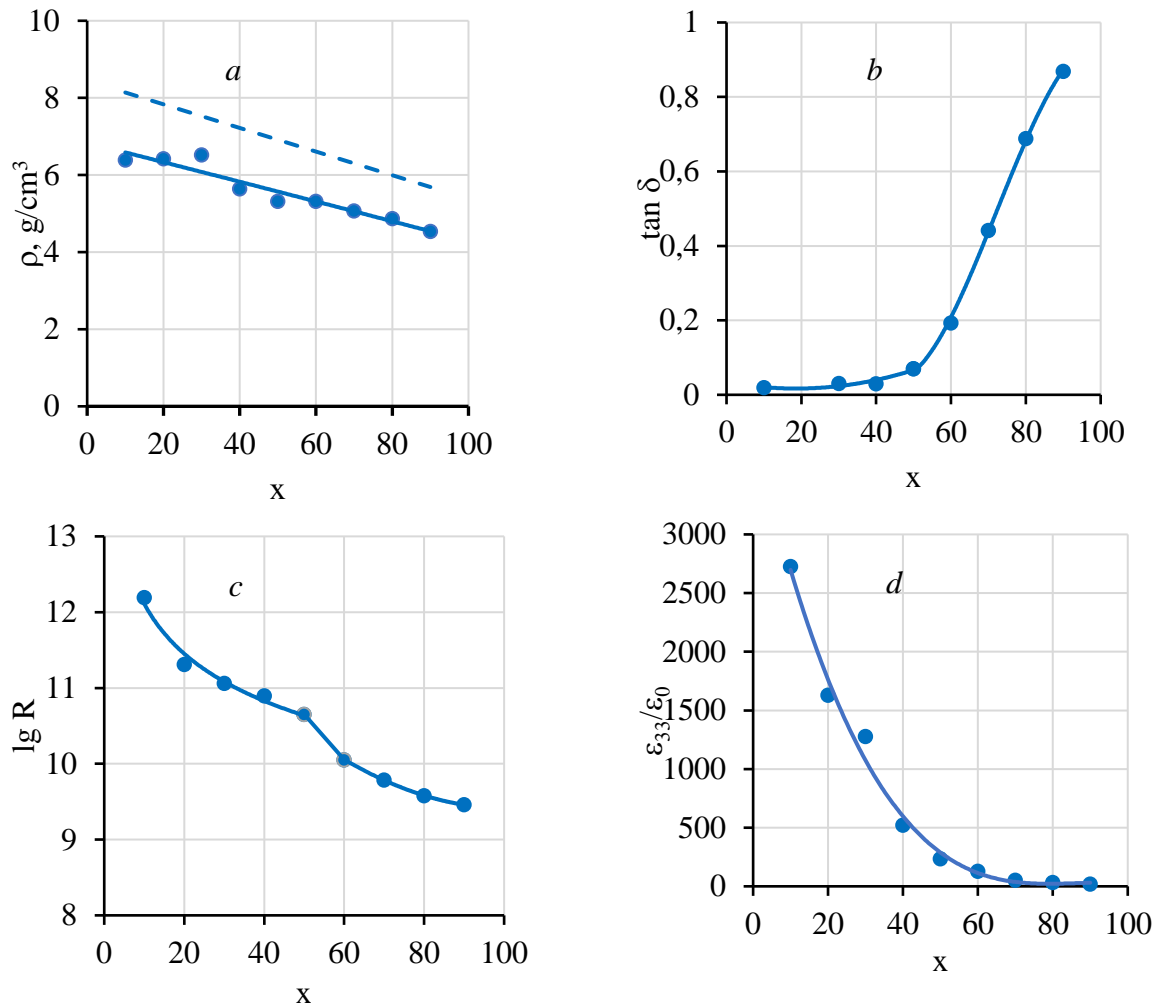


Рисунок 46 – Концентрационные зависимости плотности (а), тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ (b), логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ (с), относительной диэлектрической проницаемости (d) МЭ керамики (100 x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF

На рисунке 45 показаны петли магнитного гистерезиса МЭ керамики (100-x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF. С увеличением содержания в композитах магнитострикционного компонента можно наблюдать закономерное увеличение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности (соответственно от ~5 до ~37 emu/g и от ~0.15 до ~0.75 emu/g) и уменьшения коэрцитивной силы (от ~48 до ~35 кЭ). На рисунке 46, а представлены концентрационные зависимости

плотности образцов, которая во всем исследованном диапазоне x составляет не более 80 % от теоретической. Тангенс угла диэлектрических потерь (рисунок 46, b) в интервале $x = 10-50$ относительно невелик и возрастает от 2 (при $x = 10$) до 7 (при $x = 50$) %, но при $x \geq 60$ наблюдается резкое его увеличение, что связано с повышением содержания фазы феррита в композитах, имеющей более высокую по сравнению с пьезофазой электропроводность. На концентрационной зависимости

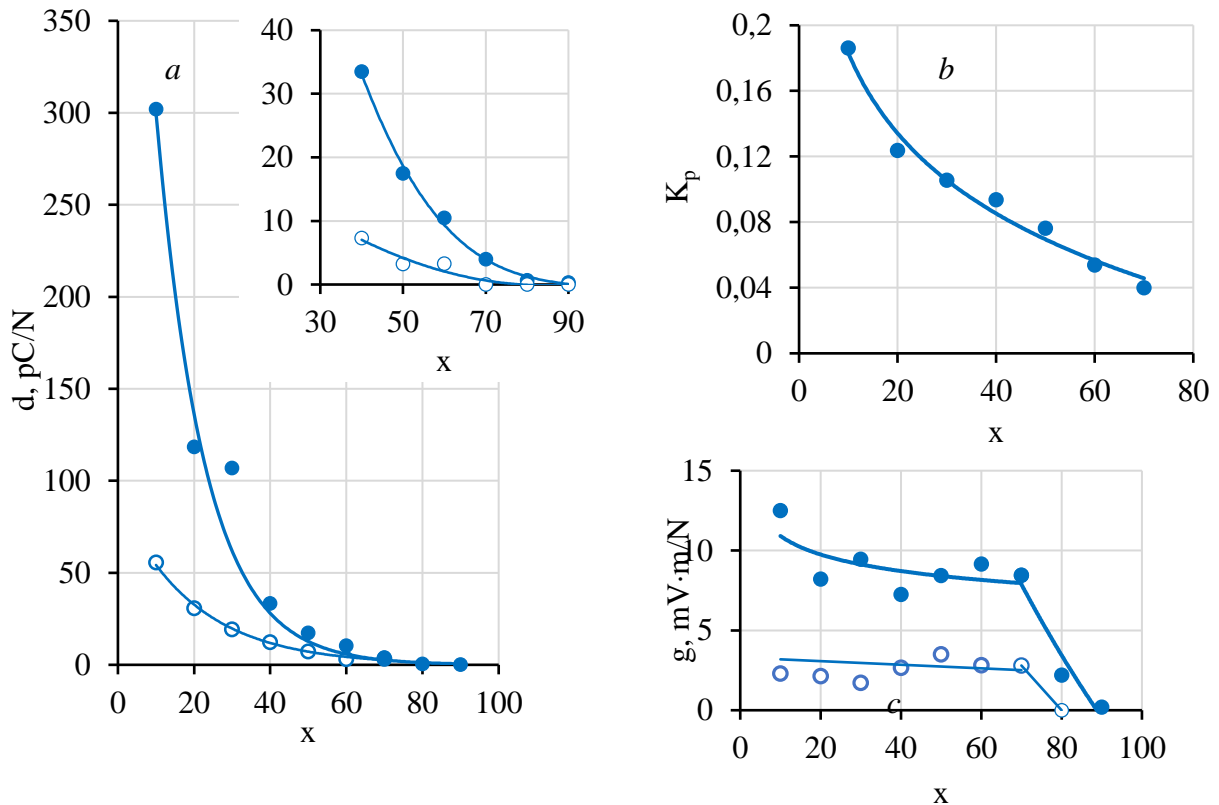


Рисунок 47 – Концентрационные зависимости пьезомодулей d_{33} и $-d_{31}$ (a), продольного коэффициента электромеханической связи K_p (b) и пьезочувствительностей g_{33} и $-g_{31}$ (c) МЭ композитов $(100-x)$ масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT-прекурсора 3 логарифма удельного электрического сопротивления (рисунок 46, c) в интервале $x = 50-60$ можно даже заметить неярко выраженный характерный скачок, соответствующий порогу перколяции. Что касается диэлектрической проницаемости (рисунок 46, d), то она имеет характерный экспоненциальный вид и удовлетворительно описывается уравнением $\varepsilon_{33}/\varepsilon_0 = 4500e^{-0.06x}$, при этом

резкое ее снижение с ростом x , очевидно, связано с большими различиями диэлектрических проницаемостей PFNPT и NCCF.

В случае пьезомодулей d_{33} , $-d_{31}$ (рисунок 47, а и вставка к этому рисунку) и коэффициента электромеханической связи K_p (рисунок 47, б) также наблюдается экспоненциальное изменение, что хорошо описывается уравнениями $d_{33} = 600e^{-0.077x}$, $|d_{31}| = 90e^{-0.051x}$ и $K_p = 0.24e^{-0.025x}$ соответственно и согласуется с разбавлением пьезоэлектрика неактивным ферритом. Что касается пьезочувствительностей g_{33} и $-g_{31}$ (рисунок 47, с), то в широком диапазоне $x = 20-70$ они практически не изменяются и составляют ~ 8.5 и ~ 3.5 мВ·м/Н соответственно, что является результатом взаимного наложения уменьшающихся величин, d_{33} , $-d_{31}$ и $\varepsilon/\varepsilon_0$ ($|g_{ij}| = |\varepsilon_{33}/d_{ij}|$).

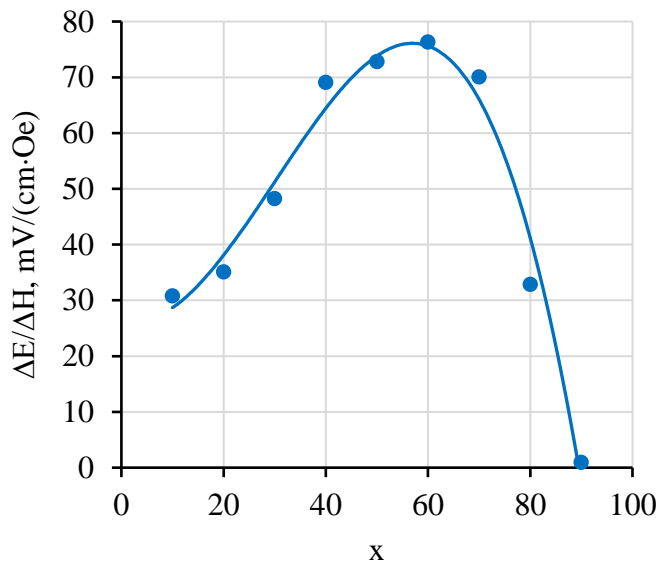


Рисунок 48 – Концентрационная зависимость коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ керамических композитов (100- x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT-прекурсора 3

Далее на рисунке 48 представлена зависимость коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ от состава композитов (100- x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, которая проходит через максимум при $x = 60$ и достигает 75 мВ/(см·Э), что типично для аналогичных смесевых композитов на основе других высокоэффективных пьезоэлектриков.

3.3.3 Выводы к разделу 3.3

1. На основе высокоэффективного Fe-содержащего сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) твердофазным способом при температуре спекания 1050°C получена не содержащая посторонних фаз МЭ композиционная керамика $(100-x)$ масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) + x масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) с плотностью $\sim 80\%$ от теоретической.

2. Показано, что на эффективность МЭ преобразования, диэлектрические и пьезоэлектрические свойства композитов оказывает влияние способ предварительной обработки прекурсора PFNPT: максимум МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H = 75$ мВ/(см·Э) наблюдается у образцов с $x = 50-60$, изготовленных из порошка PFNPT с добавкой карбоната лития, что в 1.5-2.5 раза больше, чем у образцов без добавки Li_2CO_3 , изготовленных на основе порошков PFNPT, отличающихся средними размерами зерен.

3. Повышение температуры спекания МЭ композитов до 1150°C приводит к образованию по границам зерен посторонней фазы $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. МЭ коэффициент таких композитов $\Delta E/\Delta H$ не превышает 15 мВ/(см·Э), при этом наблюдается ~ 3 -кратное падение пьезопараметров композитов (пьезомодулей d_{ij} , g_{ij}), что связано с деградацией пьезофазы, а также их магнитных свойств (намагниченностей M_S , M_R), что предположительно объясняется изменением катионного распределения по подрешеткам А и В структуры шпинели за счет повышения температуры спекания.

3.4. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе модифицированного гексаферрита свинца и пьезоматериала цирконата-титаната свинца промышленной марки ЦТСНВ-1

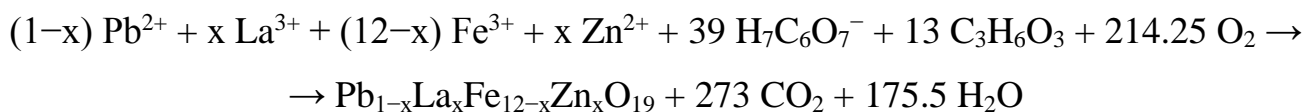
В данном разделе приводятся результаты исследования фазообразования в ходе синтеза гексаферрита свинца, модифицированного ионами цинка и лантана, и МЭ смесевых композитов на основе промышленного материала системы цирконат-титанат свинца марки ЦТСНВ-1. Очевидным преимуществом таких композитов в отличие, например, от аналогичных систем на основе магнитомягких ферритов (шпинелей или гранатов), является отсутствие необходимости создания подмагничивающего поля для реализации МЭ эффекта, т.к. композиционная керамика на основе гексаферритов в силу их магнитотвердости может быть предварительно намагничена и, следовательно, способна сохранять собственную остаточную намагниченность при условии ее эксплуатации в переменных магнитных полях невысокой напряженности, не достаточной для размагничивания.

3.4.1 Подготовка образцов

В работе использовался низкотемпературный гель метод синтеза гексаферрита свинца, что обосновано необходимостью сохранения стехиометрии конечного продукта, которая может нарушаться при высокотемпературной обработке в связи с летучестью оксида свинца.

Для получения твердых растворов $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$, где $x = 0-1$, отвешивали необходимое количество цитрата железа, содержание железа в котором предварительно определяли гравиметрическим методом, а затем растворяли в воде с лимонной кислотой и глицерином. Растворы нитратов свинца, лантана и цинка готовили отдельно путем растворения необходимых количеств оксидов PbO , La_2O_3 и ZnO , в азотной кислоте с добавлением расчетных количеств лимонной кислоты и глицерина. Оксид свинца был взят с избытком 5 масс.% для компенсации потерь при термообработке. Молярные соотношения катион:

лимонная кислота : многоатомный спирт в конечном растворе составляли 1:3:1 в соответствии с общим уравнением реакции:



Полученные растворы сливали и медленно упаривали при температуре ~ 90 °С; при упаривании получали прозрачные полимерные гели. Затем их высушивали, медленно повышая температуру до ~ 120 °С. Для изучения электрофизических и магнитных свойств твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ксерогели прокаливали при 800 °С в течение 3 ч; после этого из полученных ферритовых порошков спекались керамические образцы при температуре 1000 °С в течение 2 ч, из которых для дальнейших измерений были изготовлены диски высотой 1 мм.

Полученные гексаферриты были испытаны в качестве магнитострикционных фаз для приготовления МЭ композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$. Для получения композитов из порошков феррита и пьезоэлектрического материала были изготовлены прессованные заготовки, которые были спечены при температуре 1000 °С в течение 2 часов. Далее были изготовлены таблетки высотой 1 мм, на которые наносились электроды обжигом серебряносодержащей пасты при 600 °С. Элементы поляризовали в импульсном режиме в среде четыреххлористого углерода с полем 3–4 кВ/мм при комнатной температуре в течение 3 мин.

3.4.2 Анализ результатов

3.4.2.1 Исследование фазообразования при синтезе гексаферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ гель-методом

На Рисунке 49 представлены кривые ТГА и ДСК ксерогеля, полученного при синтезе $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ (для твердых растворов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ графики в основном такие же). Видно, что процессы окисления органических остатков ксерогелей под действием кислорода воздуха завершаются при ~ 450 °С, а в интервале температур от ~ 250 до 450 °С масса образцов быстро уменьшается, что сопровождается

выраженным экзотермическим эффектом. Выше 450 °С изменений на кривых ТГА и ДСК не наблюдается.

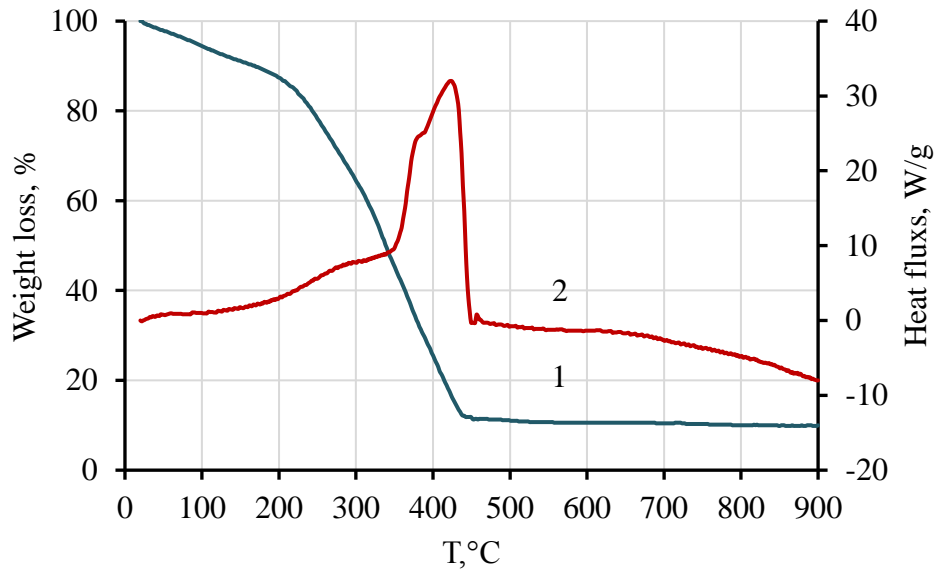


Рисунок 49 – Кривые ТГА и ДСК ксерогеля, полученного при синтезе $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$

По данным рентгенофазового анализа, в интервале температур от 200 до 500 °С гель-синтез гексаферрита и твердых растворов независимо от x проходит стадию образования магнетита Fe_3O_4 со структурой шпинели, как показано на Рисунке 50,а на примере состава с $x = 0$. Fe_3O_4 содержит железо в смешанной степени окисления +2 и +3. Восстановительная среда ксерогеля, вероятно, способствует стабилизации этой фазы, в которой, по данным дифференциально-термического анализа, органические остатки присутствовали до температуры ~450 °С. Образование фаз со структурой гексаферрита начинается при температуре 600 °С. На этом этапе синтеза образцы содержат примесные фазы – Fe_2O_3 со структурой гематита и PbO в массивной модификации. Их пики можно наблюдать на дифрактограммах продуктов синтеза. Интенсивности PbO были чрезвычайно малы (на рисунке 50 они указаны стрелками), что, естественно, связано с малой долей свинца в образцах, в соответствии с их стехиометрией. Причина наличия примесных фаз при синтезе $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ и твердых растворов на

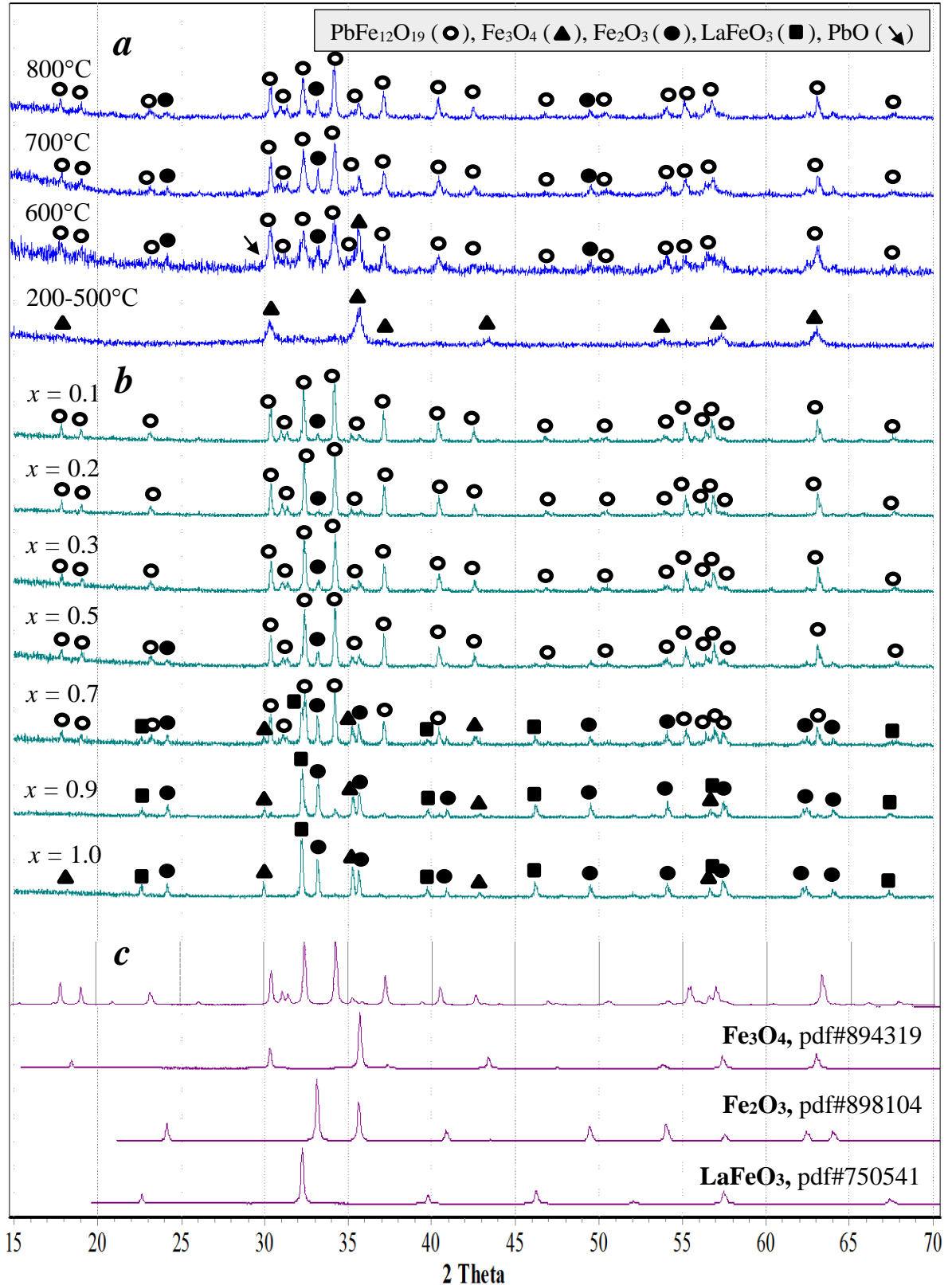


Рисунок 50 – Дифрактограммы продуктов, полученных гель-методом: (а) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ после прокаливания при различных температурах, (б) $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ после прокаливания при 800 °С и (в) дифрактограммы некоторых оксидов фазы из базы ICDD (для сравнения)

его основе видится в том, что при их синтезе гель-методом шпинель формировалась на ранних стадиях, тогда как синтез целевых фаз со структурой гексаферрита проходил уже в твердофазном режиме, когда оксид свинца присутствовал в системе в виде отдельной фазы, а диффузионные процессы были затруднены. С повышением температуры обжига до 800–900 °С интенсивность рефлексов примесных фаз уменьшалась, т.е. однако даже после изотермической выдержки при 900–1000 °С полностью удалить примеси Fe_2O_3 в образцах с $x = 0–0,5$ не удалось. При $x < 0,5$ Fe_2O_3 был единственной наблюдаемой примесной фазой.

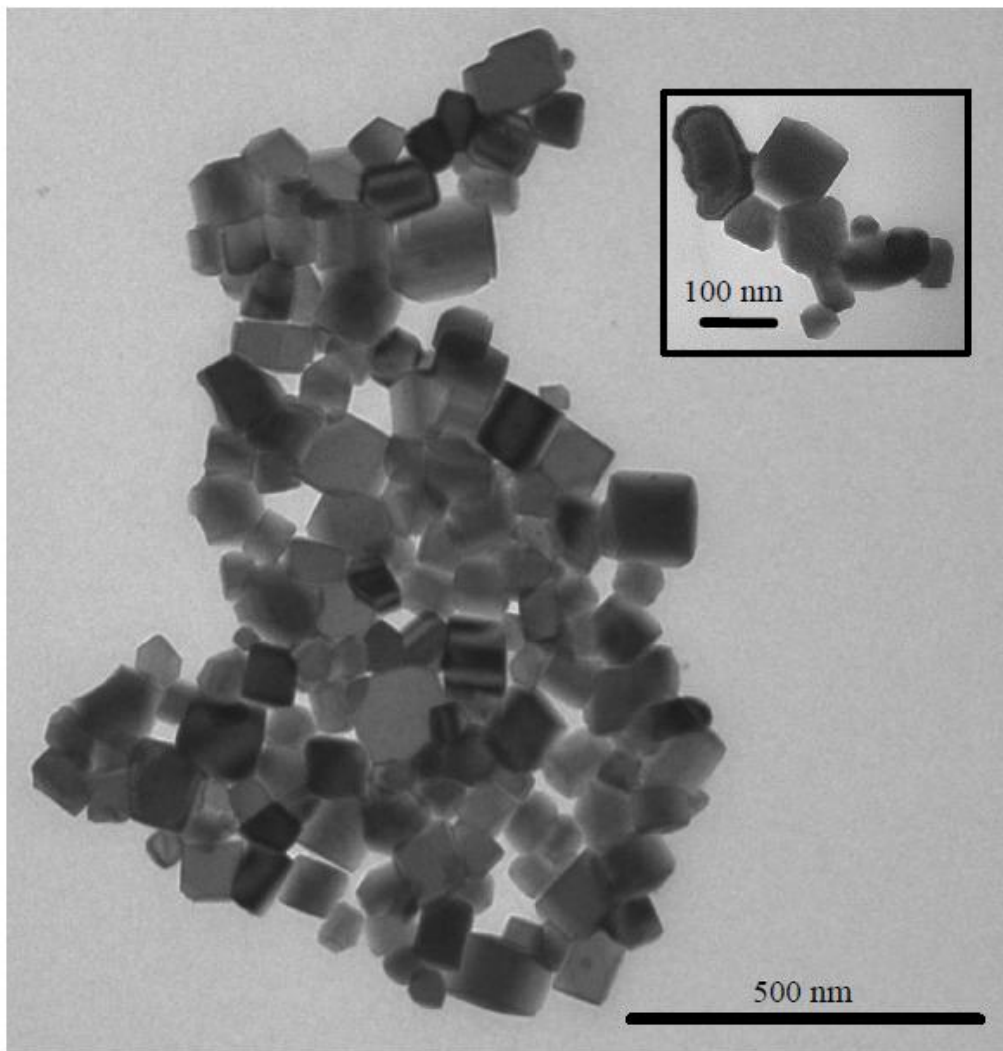


Рисунок 51 – ПЭМ-изображение наночастиц $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1$), синтезированных гель-методом

При $x = 0,5$ примеси перовскитоподобной фазы LaFeO_3 в продуктах синтеза твердых растворов практически отсутствуют, а при $x = 0,7$ она становится

отчетливо различимой. Наконец, образцы с $x = 0,9-1$ практически не содержали фаз со структурой гексаферрита и представляли собой смесь LaFeO_3 , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

В области существования однофазных продуктов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($0 \leq x \leq 0.5$) их электрические и магнитные характеристики слабо зависят от x и имеют следующие усредненные значения: относительная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0 \sim 45$, тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta \sim 0.6$, удельное электрическое сопротивление $R \sim 10^9$ Ом·см, коэрцитивная сила $H_c \sim 3$ кЭ, намагниченность насыщения $M_s \sim 50$ ему/г, остаточная намагниченность $M_r \sim 25$ ему/г. На рисунке 51 показаны наночастицы $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1$), синтезированные обработкой геля (изображение ПЭМ для образцов с другими значениями x принципиально не отличаются). Средний размер частиц порошков $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ после синтеза составляет ~ 100 нм.

3.4.2.2 Композиционная керамика 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Теперь обсудим результаты по композиционной керамике 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ на основе однофазных гексаферритов с $x = 0-0.5$. На Рисунке 52 представлены дифрактограммы композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ на основе гексаферритов с $x = 0,1$, а также рентгеновские профили фаз, составляющих композит. Видно, что керамика состоит из двух фаз: перовскита (ЦТСНВ-1) и магнетоплюмбита ($\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$). Посторонних фаз не обнаружено; более того, те рефлексы, которые принадлежали малой примеси гематита в ферритах, после синтеза не были обнаружены в композиционной керамике, что может быть признаком легирования пьезоэлектрической фазы при высокотемпературном обжиге образцов. При этом фазовые рефлексы в составе композитов не были смещены относительно пиков чистых компонентов; поэтому можно предположить, что межфазное легирование происходило только по границам зерен.

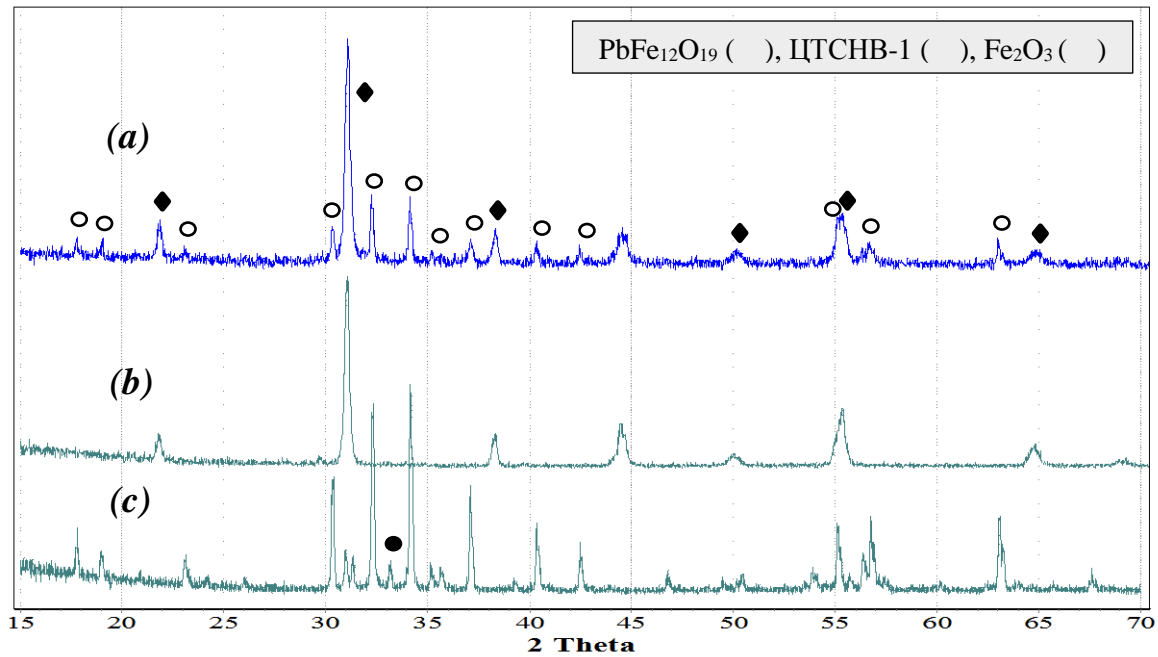


Рисунок 52 – Порошковые рентгенограммы (а) композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,1$) и чистых фаз: (b) ЦТСНВ-1 и (c) $\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{11.9}\text{Zn}_{0.1}\text{O}_{19}$

На Рисунке 53, а-с представлены изображения микроструктуры композитов на основе гексаферрита при различных значениях x . Как видно, независимо от состава гексаферрита композиционная керамика имеет одинаковые структурные особенности: имеет плотную структуру и состоит из крупных пьезоэлектрических зерен размером 2–10 мкм и более, в пространстве между которыми находятся мелкие зерна феррита размером менее 2 мкм. Можно отметить характерную гексагональную форму наиболее крупных кристаллитов гексаферритной фазы (см. вставки на Рисунке 53), а также отсутствие их преимущественной ориентации в керамических образцах.

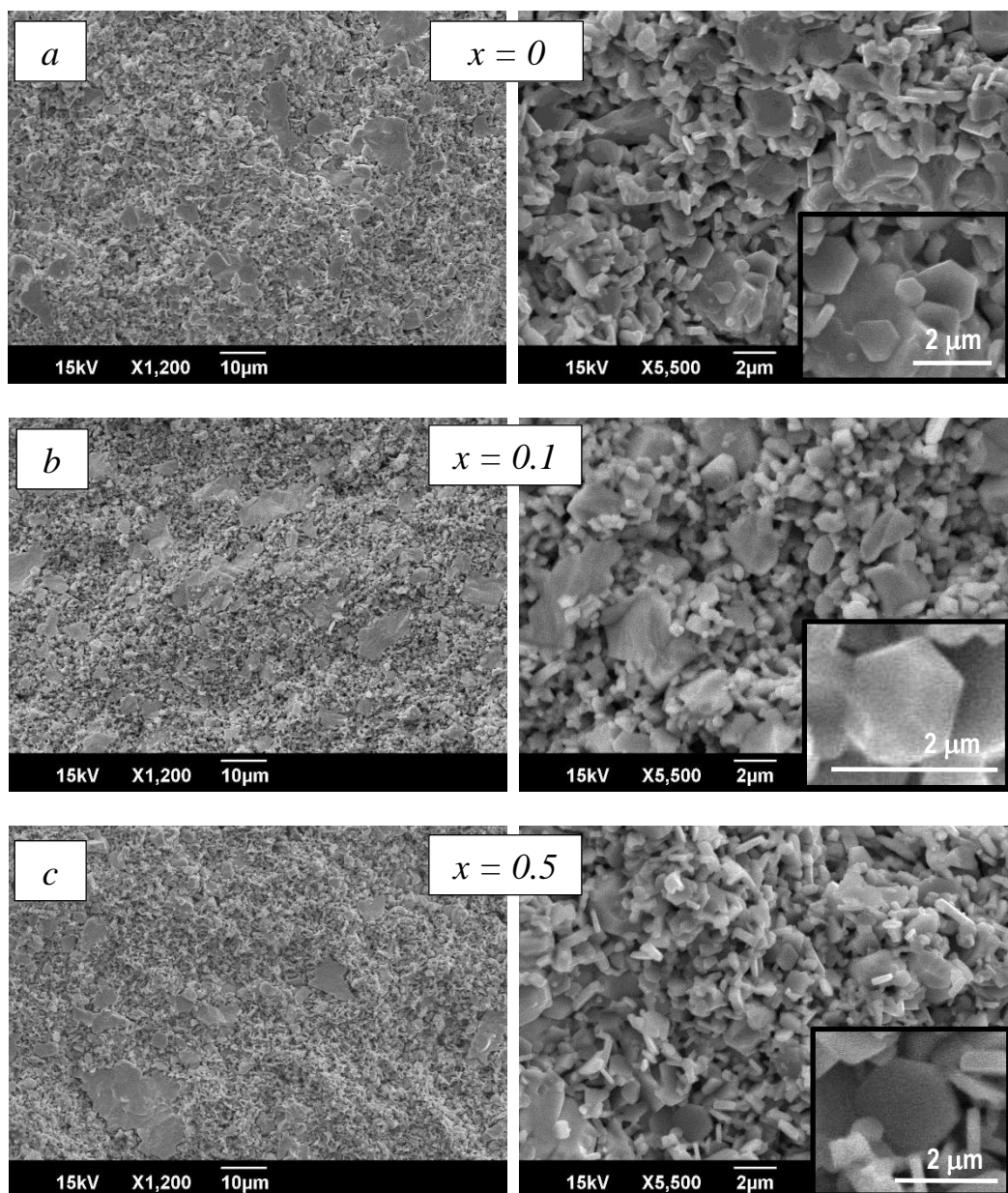


Рисунок 53 – СЭМ-изображения МЭ керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с (a) $x = 0$, (b) $x = 0,1$, (c) $x = 0,5$

На Рисунке 54, а–с представлены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, логарифма удельного сопротивления $\lg R$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$. Видно, что введение легирующих добавок в целом улучшает электрические свойства композитов, уменьшая проводимость по постоянному току и диэлектрические потери в переменных полях. В то же время электрическое сопротивление композитов (10^6 – 10^8 Ом*см) было

значительно ниже, чем у чистых фаз (характерные значения $\sim 10^9$ и $\sim 10^{11}$ Ом*см для феррита и ЦТСНВ-1, соответственно), из чего можно сделать вывод, что электропроводность образцов была обусловлена состоянием межфазных границ, которые имели низкое сопротивление из-за процессов межфазного легирования.

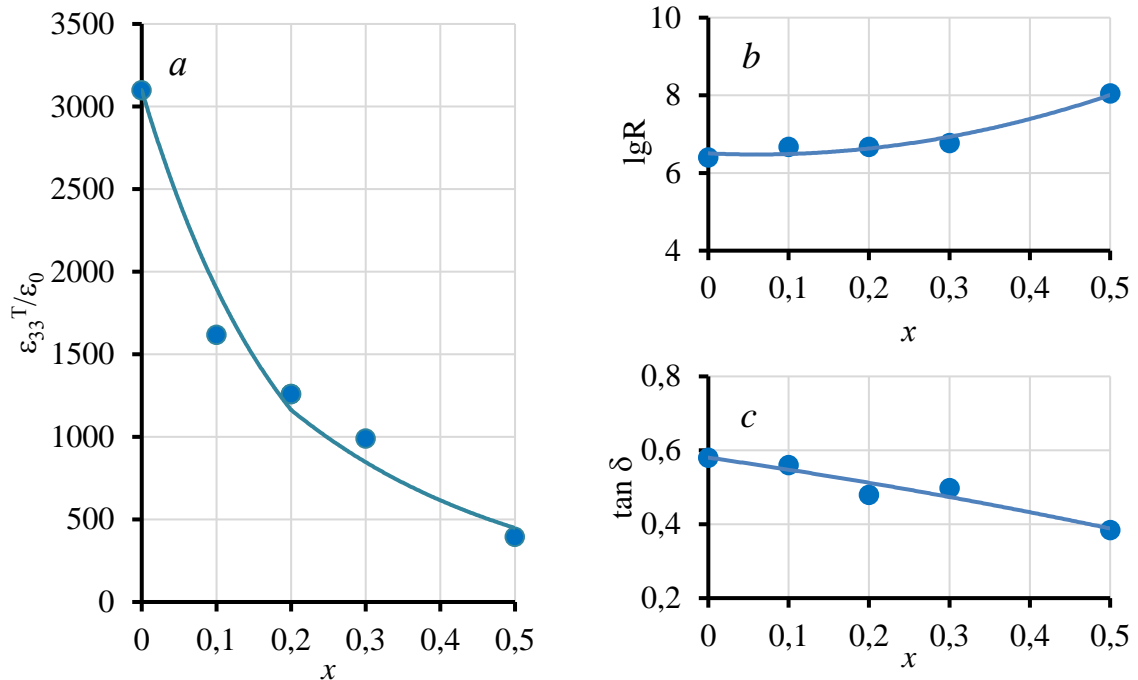


Рисунок 54 – Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости (а), логарифма удельного электрического сопротивления (б) и тангенса угла диэлектрических потерь (с) композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

По-видимому, процессы межфазного легирования являются причиной резкой зависимости магнитных параметров МЭ композитов от x , тогда как свойства самих ферритов, на основе которых они изготовлены, достаточно близки друг к другу. На Рисунке 55 представлены петли магнитного гистерезиса для композиционной керамики, а также (для сравнения) вид петли гистерезиса для одного из ферритов (как указано выше, магнитные характеристики ферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ в диапазоне $x = 0-0,5$ и, следовательно, формы петель гистерезиса мало отличаются друг от друга). Видно, что с увеличением концентрации легирующих добавок в составе феррита в диапазоне $x = 0-0,5$ происходит примерно двукратное уменьшение коэрцитивной силы H_c , намагниченности насыщения M_s и остаточной

намагниченности намагниченность M_r композитов на их основе; иными словами, магнитомягкость композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ увеличилась и, в то же время, керамика по-прежнему оставалась магнитотвердой, поскольку обладала высокой коэрцитивной силой $H_C > 1$ кЭ.

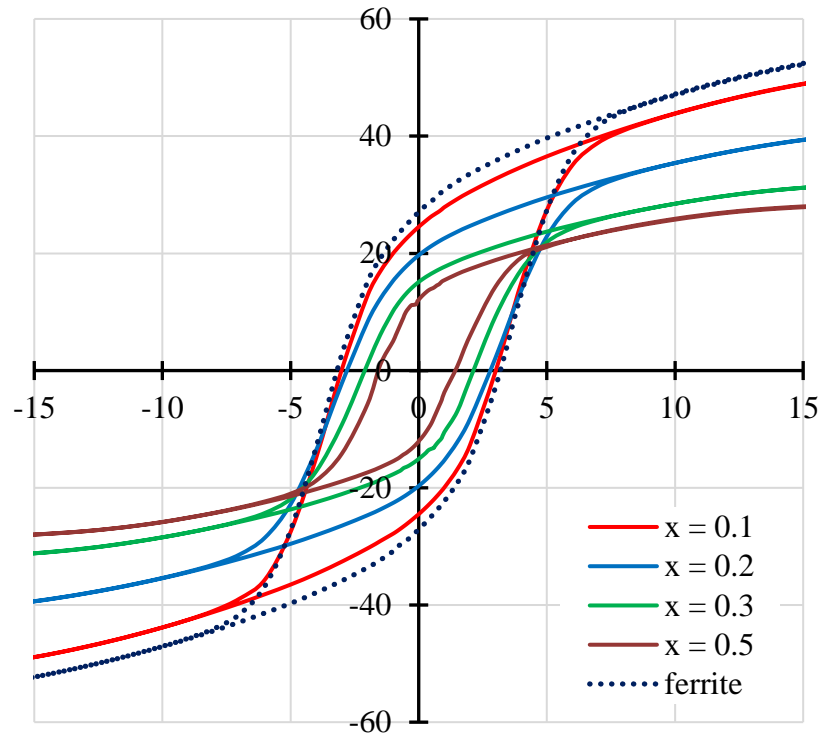


Рисунок 55 – Петли магнитного гистерезиса для МЭ керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ и чистого феррита с $x = 0,2$ (пунктирная линия)

Концентрационные зависимости пьезоэлектрических параметров композитов 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ - пьезоэлектрические коэффициенты d_{33} и $-d_{31}$, пьезоэлектрические коэффициенты напряжения g_{33} и $-g_{31}$, продольный коэффициент электромеханической связи K_p — показаны на Рисунке 56, а–д. При одинаковом массовом содержании композитов при увеличении концентрации легирующих добавок в ферритовую фазу в диапазоне $x = 0-0,3$ наблюдалось значительное увеличение пьезокоэффициентов d_{33} и $-d_{31}$ и коэффициента связи K_p , и только при переходе к образцам с $x = 0,5$ небольшой спад в них. Коэффициенты пьезоэлектрического напряжения g_{33} и $-g_{31}$,

как параметры, зависящие одновременно от d_{33} ($-d_{31}$) и ε_{33}^T , увеличивались во всем диапазоне изменения x .

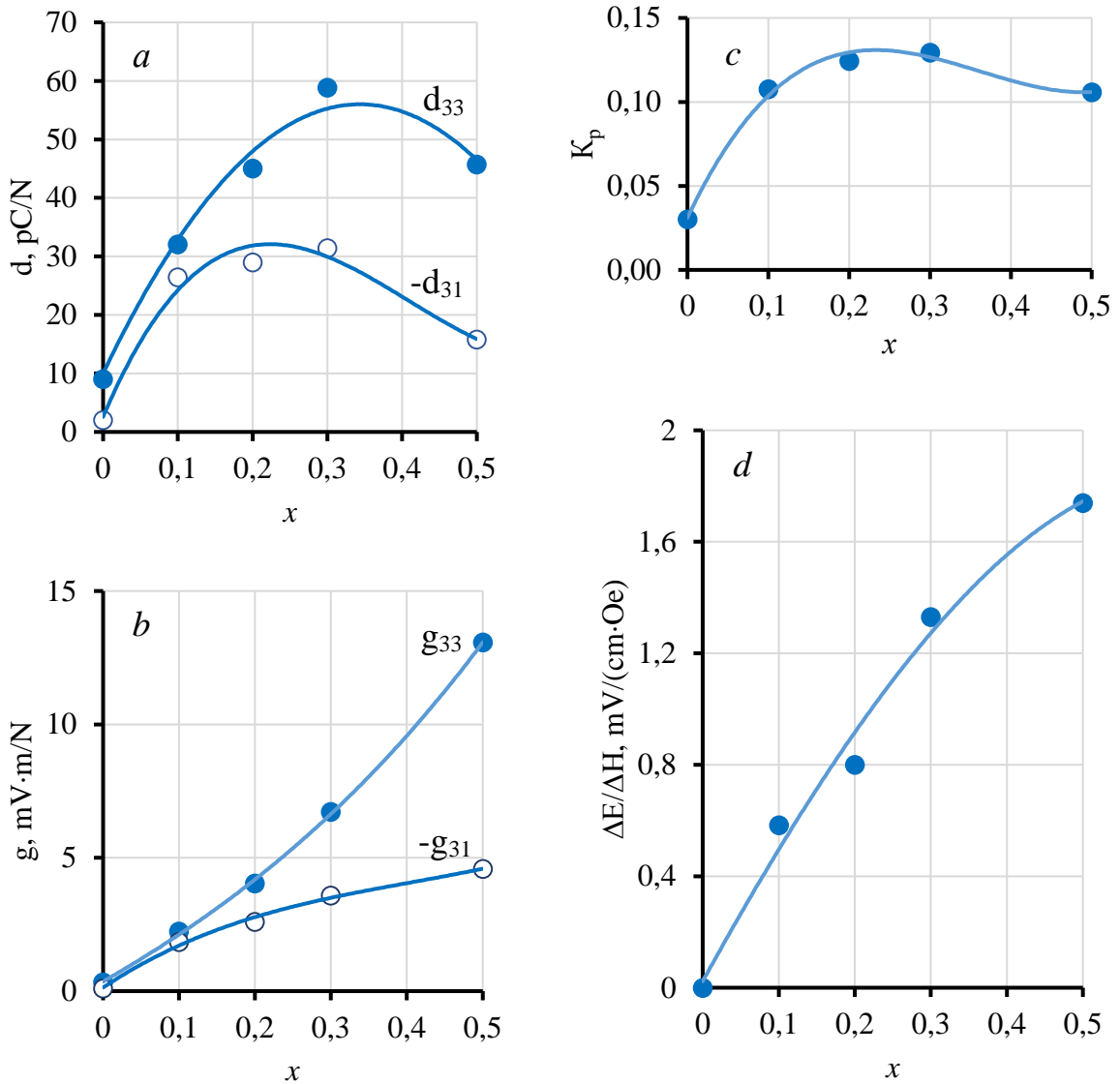


Рисунок 56 – Концентрационная зависимость пьезоэлектрических коэффициентов d_{33} и $-d_{31}$ (a), коэффициентов пьезоэлектрического напряжения g_{33} и $-g_{31}$ (b), коэффициента электромеханической связи K_p (c) и коэффициента МЭ $\Delta E/\Delta H$ (d) композиционной керамики 50 масс. %

ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$

Значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$, которое можно наблюдать при увеличении содержания легирующих компонентов в составе гексаферрита, а также изменение их магнитных параметров в сторону увеличения магнитомягкости,

стало неожиданным положительным результатом, который может быть связан с процессами межфазного легирования. Предположительно можно дать следующее объяснение обнаруженным явлениям. Как отмечалось ранее, ниже температуры Кюри катионы железа образуют пять магнитных подрешеток. Магнитные моменты ионов железа в кристаллографических позициях 12k, 2a и 2b дают основной вклад в общую намагниченность, тогда как вклад катионов железа, находящихся в позициях 4f1 и 4f2 противоположен. Легирование $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ немагнитными катионами, входящими в состав ЦТС (Zr^{4+} , Ti^{4+}) и стремящимися занимать октаэдрические позиции, может сильно влиять на магнитные свойства гексаферритов. При этом чем больше двухзарядных катионов Zn^{2+} в составе гексаферрита, тем активнее процесс легирования, поскольку заряд смешанного катиона $(\text{Zn}_{1/2}(\text{Ti,Zr})_{1/2})^{3+}$ равен заряду катиона Fe^{3+} . Как следствие, это должно облегчить процесс легирования пьезофазы катионами La^{3+} , взаимодействующими с примесью Fe_2O_3 (которая, как отмечалось, отсутствовала в композитах, в отличие от самих ферритов) с образованием LaFeO_3 , изоструктурного ЦТС, что приводит к улучшению пьезопараметров в составе композитов.

На Рисунке 56,d представлен график изменения линейного МЭ-коэффициента композиционных материалов, измеренный на предварительно намагниченных образцах в отсутствие внешнего постоянного магнитного поля. Максимальное значение МЭ-эффекта $\Delta E/\Delta H \sim 1,75$ мВ/(см Э) достигнуто на наиболее магнитомягких образцах с $x = 0,5$, обладавших максимальной пьезочувствительностью среди рассмотренных в данной главе композитов.

3.4.2.3 Выводы к разделу 3.4

1. Установлено, что в ходе синтеза гексаферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0-1$ из цитратно-глицеринового геля процесс фазообразования происходит через стадию формирования Fe_3O_4 . После обжига при 800–900 °С составов с $0 \leq x \leq 0,5$ остается небольшое количество примесной фазы гематита Fe_2O_3 , тогда как при $x > 0,5$ в образцах гексаферритов уже образуется перовскитоподобная

примесная фаза LaFeO_3 , а при $x = 0,9-1$ продукты синтеза практически не содержат искомой фазы и представляли собой смесь LaFeO_3 , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

2. Получена магнитоэлектрическая (МЭ) керамика 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$, ЦТСНВ-1 — промышленный пьезоэлектрический материал на основе цирконата-титаната свинца) не содержащая примесных фаз, где за счет процессов межфазного легирования при увеличении x в диапазоне от 0 до 0,5 наблюдается значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов, а также изменение их магнитных параметров в сторону увеличения магнитомягкости: Пьезоэлектрические коэффициенты $d_{33} = 10-60$ и $-d_{31} = 2-30$ пКл/Н, коэффициенты пьезоэлектрического напряжения $g_{33} = 2-13$ и $-g_{31} = 1-5$ мВ·м/Н, коэффициент электромеханической связи $K_p = 0,03-0,13$, коэрцитивность $H_c = 3-1$ кЭ, намагниченность насыщения $M_s = 50-30$, остаточная намагниченность $M_r = 25-12$ эме/г.

3. Предварительно намагниченная и электрически поляризованная МЭ керамика 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0-0,5$) обладала линейным МЭ эффектом. Максимальный коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 1,75$ мВ/(см Э) наблюдался для состава с $x = 0,5$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования выделено три принципиально различных типа систем, отличающихся друг от друга в плане состояния межфазных границ, сформированных в результате высокотемпературного обжига.

I. Первый тип систем – это двухфазные композиты, принадлежащие системам (3), (4), (5). Для них:

1) выявлено, что в керамических образцах после спекания отсутствуют признаки межфазного взаимодействия даже на уровне легирования;

2) путем варьирования различных факторов (использование тонкодисперсных порошков прекурсоров, введение добавок оксида кремния и карбоната лития, изменение соотношения фаз и нек. др.) оптимизированы условия получения композиционной керамики;

3) показано, что композиционные материалы оптимизированных составов, принадлежащие этим системам, обладают каждый в своем классе наибольшей эффективностью МЭ преобразования (40-30 масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + 60-70 масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ (NCCMF) $\Delta E/\Delta H \approx 80-90$ мВ/(см·Э), 60 масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ (BCZT) + 40 масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG) $\Delta E/\Delta H \sim 5$ мВ/(см·Э), 50-40 масс.% $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.945}\text{Ti}_{0.055}\text{O}_3$ (PFNPT) + 50-60 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) $\Delta E/\Delta H \sim 75$ мВ/(см·Э)), что сопоставимо с аналогами, известными из литературы.

II. Второй тип систем – это гетерофазные мультиферроичные системы (1) и (2), в которых после высокотемпературного обжига образуются новые, более термодинамически стабильные по сравнению с исходными фазами, продукты межфазного взаимодействия. Для них:

1) идентифицированы продукты межфазного взаимодействия, которые образуются по межзеренным границам, не затрагивая их сердцевину: это в системе (1) YNbO_4 со структурой фергюссонита, в системе (2) пирохлороподобный $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$.

2) определены кинетические особенности межфазных взаимодействий в процессе высокотемпературного обжига и показано, что образование посторонних фаз в системе (2) можно рассматривать как преимущественно односторонний процесс, от фазы феррита к пьезоэлектрику, на что указывает сохранность свойств первого и деградация последнего, а в системе (2) взаимодействие фаз имеет признаки встречного, двухстороннего процесса, так как фаза граната в композите обладает явно более высокой магнитожесткостью, при этом наблюдается неожиданное улучшение пьезопараметров композитов по сравнению с аналогичными материалами системы (3), где нет межфазных взаимодействий.

3) показано, что композиты систем (1) вследствие деградации пьезофазы обладают нулевой, а композиты системы (2) слабой эффективностью МЭ преобразования (~ 1 мВ/(см·Э)), из-за наличия прослоек $YNbO_4$ по границам зерен, ухудшающих передачу деформаций и несмотря на улучшение свойств пьезокомпонента.

III. Третий тип систем – это композиты на основе гексаферрита свинца (система (6)), для которых достигнуты синергетические эффекты взаимного влияния фаз в процессе высокотемпературного обжига. Для них:

1) при увеличении доли легирующей добавки происходит неожиданное и значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов, а также одновременное изменение магнитных параметров композитов в сторону увеличения магнитомягкости;

2) предложен механизм, описывающий синергетические эффекты взаимного межфазного влияния (см. стр. 20);

3) максимальный коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 1.75$ мВ/(см·Э) наблюдается для состава с $x = 0.5$.

Итак, исходя из совокупности полученных в настоящей работе результатов и на основе массива литературных данных можно сделать вывод, что эффективный МЭ керамический состав – это в общем случае не есть просто механическая смесь

высокоэффективных пьезоэлектрика и феррита, на основе индивидуальных свойств которых можно спрогнозировать свойства композита. В большинстве случаев межфазные взаимодействия приводят к заранее непредсказуемым синергетическим и диссинергетическим эффектам.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. I. E. Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets / I. E. Dzyaloshinskii. – 1960. – Vol. 10. – Soviet Physics JETP. – P. 628-629.
2. Astrov D. N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics / Astrov D. N. – 1960. – Vol. 11. – № 3. – P. 708-709.
3. Astrov D.N. Magnetoelectric effect in chromium oxide / D.N. Astrov. – 1961. – Vol. 13. – № 4. – P. 729-733.
4. D'Souza N. Four-state nanomagnetic logic using multiferroics / N. D'Souza, J. Atulasimha, S. Bandyopadhyay // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2011. – Vol. 44. – № 26. – P. 265001.
5. Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites: from Bulk to Thin Films / J. Ma [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – Vol. 23. – Recent Progress in Multiferroic Magnetoelectric Composites. – № 9. – P. 1062-1087.
6. Multiferroic magnetoelectric nanostructures for novel device applications / J.-M. Hu [et al.] // MRS Bulletin. – 2015. – Vol. 40. – № 9. – P. 728-735.
7. Thermal effects in magnetoelectric properties of $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3/\text{NiFe}_2\text{O}_4$ tri-layered composite / L.F. Cótica [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 2016. – Vol. 174. – № 1. – P. 203-209.
8. Magnetoelectric effect: principles and applications in biology and medicine– a review / S. Kopyl [et al.] // Materials Today Bio. – 2021. – Vol. 12. – Magnetoelectric effect. – P. 100149.
9. Веневцев Ю. Н. Сегнетомагнетики / Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В., Любимов В. Н. – 1982.
10. Van Suchtelen J. Product properties: a new application of composite materials / Van Suchtelen J. – 1972. – Т. 27. – С. 28-37.
11. Newnham R.E. Comprehensive Composite Materials / Newnham R.E., J. R. Giniewicz. – 2000. – С. 431-463.
12. Newnham R.E. Composite Electroceramics / Newnham R.E. – 1986. – Т. 16. – № 1. – С. 47-68.
13. Newnham R.E. Composite electroceramics. Part 1 / Newnham R.E. – 1986. – Т. 16. – № 12. – С. 732-739.
14. Newnham R.E. Composite electroceramics. Part 2 / Newnham R.E. – Т. 17. – № 1. – С. 38-45.

15. An in situ grown eutectic composite material. Part 1. Composition and solidification / Boomgaard J. [и др.]. – 1974. – Т. 9. – № 10. – С. 1705-1709.
16. Run A.M.J.G. An in situ grown eutectic magnetolectric composite material, Part 2 / Run A.M.J.G., Terrell D.R., Scholing J.H. – 1974. – Т. 9. – № 10. – С. 1710-1714.
17. Boomgaard J. Magnetolectricity in piezoelectric magnetostrictive composites / Boomgaard J., Run A.M.J.G., Suhtelen J. – 1976. – Т. 10. – № 1/4. – С. 295-298.
18. Boomgaard J.V.D. Magnetolectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites / J.V.D. Boomgaard, A.M.J.G. Van Run, J. Van Suchtelen // *Ferroelectrics*. – 1976. – Vol. 10. – № 1. – P. 295-298.
19. Boomgaard J. Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetolectric effect / Boomgaard J., Run A.M.J.G., Suchtelen J. – 1976. – Т. 14. – № 1/4. – С. 727-728.
20. Д. Най. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Д. Най. – Москва: Иностранная литература, 1960. – 376 с.
21. Л. А. Шувалов. Физические свойства кристаллов. Современная кристаллография в 4-х т. под ред. Б. К. Вайнштейн. Т. 4 / Л. А. Шувалов. – Москва: Наука, . – 495 с.
22. Multiferroic magnetolectric composites: Historical perspective, status, and future directions / C.-W. Nan [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103. – Multiferroic magnetolectric composites. – № 3. – P. 031101.
23. Giant magnetolectric effect in vacuum / C. Kirchoff [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2013. – Vol. 102. – № 23. – P. 232905.
24. Aminoff G. *Geol Foren* / Aminoff G. – 1925. – 47-283 с.
25. Adelskold V. *Arkiv Kemi*. Т. 12 / Adelskold V. – *Min Geol*, 1938. – 1-9 с.
26. Wijn HPJ. A New Method of Melting Ferromagnetic Semiconductors. BaFe₁₈O₂₇, a New Kind of Ferromagnetic Crystal with High Crystal Anisotropy / Wijn HPJ. – 1952. – Т. 170. – № 4330. – С. 707-708.
27. P. B. Braun. Crystal Structure of BaFe₁₈O₂₇ / P. B. Braun. – 1952. – Т. 170. – № 4330. – С. 708.
28. G. H. Jonker. Ferroplana, hexagonal ferromagnetic iron-oxide compounds for very high frequencies / G. H. Jonker, H. P. J. Wijn, P. B. Braun. – 1956. – Т. 18. – С. 145-154.
29. Смит Я. Ферриты / Смит Я., Вейн Х. – Издательство иностранной литературы, 1962. – 496 с.

30. О.П. Алешко-Ожевский. Магнитные и поглощающие свойства замещенных гексаферритов М-типа $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ga}_x\text{O}_{19}$ ($0.1 < x < 1.2$) / О.П. Алешко-Ожевский, Р.А. Сизов, И.И. Ямзин. – 1968. – Т. 150. – № 3 (9). – С. 536-545.
31. Н.Н. Ефимова. Температурная зависимость парамагнитной восприимчивости индийзамещенных ферритов типа М / Н.Н. Ефимова, Ю.А. Мамалуй. – 1971. – Т. 61. – № 3. – С. 1073-1077.
32. В.Ф. Белов. Магнитная структура и локализация ионов Co^{2+} и Ge^{2+} в гексагональных ферритах / В.Ф. Белов, Т.А. Климич, М.Н. Шипко. – 1973. – Т. 64. – № 6. – С. 2160-2172.
33. Ш.Ш. Башкиров. Магнитные превращения в индийзамещенных гексаферритах / Ш.Ш. Башкиров, А.Б. Либерман, В.И. Синявский. – 1975. – Т. 69. – № 5. – С. 1841-1843.
34. Multiferroic M -Type Hexaferrites with a Room-Temperature Conical State and Magnetically Controllable Spin Helicity / Y. Tokunaga [et al.] // *Physical Review Letters*. – 2010. – Vol. 105. – № 25. – P. 257201.
35. Магнитные и магнитоэлектрические свойства замещенных / А.М. Балбашов [и др.]. – 2015.
36. Перекалина Т.М. Магнитные свойства гексагональных ферритов со слабой обменной связью между подрешетками / Т.М. Перекалина, М.А. Винник, Р.И. Зверева. – 1970. – Т. 29. – № 5. – С. 1490-1493.
37. Physical and magnetic properties of highly aluminum doped strontium ferrite nanoparticles prepared by auto-combustion route / H. Luo [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2012. – Vol. 324. – № 17. – P. 2602-2608.
38. The magnetic properties of strontium hexaferrites with La–Cu substitution prepared by SHS method / L. Qiao [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 318. – № 1-2. – P. 74-78.
39. Magnetic and microstructural properties of the Ti^{4+} -doped Barium hexaferrite / P.A. Mariño-Castellanos [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2004. – Vol. 280. – № 2-3. – P. 214-220.
40. Infrared Spectroscopy, X-ray Diffraction and Neutron Diffraction Study of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ Solid Solutions / R.E. Huseynov [et al.] // *Journal of the Korean Physical Society*. – 2019. – Vol. 74. – № 6. – P. 584-588.

41. Crystal structure and magnetic properties of the $\text{BaFe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ ($x=0.1-1.2$) solid solutions / A.V. Trukhanov [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2015. – Vol. 393. – P. 253-259.
42. Effect of non-magnetic and magnetic trivalent ion substitutions on BaM-ferrite properties synthesized by hydrothermal method / T. Ben Ghzaiel [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 671. – P. 245-253.
43. Preparation and electromagnetic properties of La-doped barium-ferrite/polythiophene composites / Y. Xie [et al.] // *Synthetic Metals*. – 2012. – Vol. 162. – № 17-18. – P. 1643-1647.
44. Ounnunkad S. Improving magnetic properties of barium hexaferrites by La or Pr substitution / S. Ounnunkad // *Solid State Communications*. – 2006. – Vol. 138. – № 9. – P. 472-475.
45. La–Zn Substituted Hexaferrites Prepared by Chemical Method / A. Grusková [et al.] // *Hyperfine Interactions*. – 2006. – Vol. 164. – № 1-4. – P. 27-33.
46. Kumar P. Room temperature magneto-electric coupling in La–Zn doped $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0-0.4$) hexaferrite / P. Kumar, A. Gaur // *Applied Physics A*. – 2017. – Vol. 123. – № 12. – P. 732.
47. Refinement of the structure of yttrium iron garnet (YIG). A case of severe extinction and absorption / M. Bonnet [et al.] // *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1975. – Vol. 31. – № 9. – P. 2233-2240.
48. True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and magnetic moments of iron ions / D. Rodic [и др.]. – 1999. – Т. 191. – № 1-2. – С. 137-145.
49. Size-Dependent Structural, Magnetic and Magnetothermal Properties of $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Fine Particles Obtained by SCS / T. Kiseleva [et al.] // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – № 16. – P. 2733.
50. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method / R.D. Sánchez [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 247. – № 1. – P. 92-98.
51. Меньшова С.Б. Особенности распределения катионов ферритов со структурой шпинели / Меньшова С.Б. – 2006. – Т. 2.
52. Magnetic and structural properties of NiFe_2O_4 ferrite nanopowder doped with Zn^{2+} / A.C.F.M. Costa [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2008. – Vol. 320. – № 14. – P. e370-e372.

53. Chakradhary V.K. Design, synthesis, and testing of high coercivity cobalt doped nickel ferrite nanoparticles for magnetic applications / V.K. Chakradhary, A. Ansari, M.J. Akhtar // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2019. – Vol. 469. – P. 674-680.
54. Тикадзуми С. Физика Ферромагнетизма Магнитные характеристики и практические применения. Т. 2 / Тикадзуми С. – Мир, 1987. – 416 с.
55. Evidence of magnetic dilution due to unusual occupancy of zinc on B-site in NiFe₂O₄ spinel nano-ferrite / A.S. Kakde [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. – 2021. – Vol. 300. – P. 122279.
56. Influence of Cu²⁺ doping on the structure, dielectric and magnetic properties of NiFe₂O₄ prepared by the sol-gel method / L. Sun [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 449. – P. 545-551.
57. Influence of the sintering temperature on the magnetic and electric properties of NiFe₂O₄ ferrites / F.L. Zabotto [et al.] // *Materials Research*. – 2012. – Vol. 15. – № 3. – P. 428-433.
58. Фазовый переход в Y₃Fe₅O₁₂ при высоких давлениях по данным спектроскопии комбинационного рассеяния / С.Н. Аксенов [и др.] // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2021. – Т. 114. – № 11-12(12). – С. 802-811.
59. J. Smit. Ferrites / J. Smit, H. P. J. Wijn. – Wiley. – New York, 1959. – 143 с.
60. A. S. Pakhomov. Magnetic and Crystal Chemical Studies of Ferrites / A. S. Pakhomov. – Mosk. Gos. Univ. – Moscow, 1971.
61. Features of the Interaction of a Magnon Bose—Einstein Condensate with Acoustic Modes in Yttrium Iron Garnet Films / A.N. Kuzmichev [et al.] // *JETP Letters*. – 2020. – Vol. 112. – № 11. – P. 710-714.
62. Resonances of the Faraday Effect in Nanostructured Iron Garnet Films / A.A. Voronov [et al.] // *JETP Letters*. – 2020. – Vol. 112. – № 11. – P. 720-724.
63. Long-Lived Induction Signal in Yttrium Iron Garnet / Yu.M. Bunkov [et al.] // *JETP Letters*. – 2020. – Vol. 111. – № 1. – P. 62-66.
64. Lyubutin I.S. ChemInform Abstract: Phase Transformations in 3d-Metal Oxides at High and Ultrahigh Pressure: State of the Art / I.S. Lyubutin, A.G. Gavriliuk // *ChemInform*. – 2010. – Vol. 41. – ChemInform Abstract. – № 52. – P. no-no.

65. Ovchinnikov S.G. Metallization and spin crossover in Magnesiowüstite ($Mg_{1-x}Fe_xO$) at high pressures / S.G. Ovchinnikov // JETP Letters. – 2011. – Vol. 94. – № 3. – P. 192-196.
66. Metallic layer in the Earth's lower mantle / S.G. Ovchinnikov [et al.] // JETP Letters. – 2012. – Vol. 96. – № 2. – P. 129-132.
67. Effect of samarium substitution on structural and magnetic properties of magnesium ferrite nanoparticles / S. Thankachan [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 348. – P. 140-145.
68. A ferrite permanent magnet axial gap motor with segmented rotor structure for the next generation hybrid vehicle / T. Miura [et al.] // The XIX International Conference on Electrical Machines - ICEM 2010 2010 XIX International Conference on Electrical Machines (ICEM). – Rome, Italy: IEEE, 2010. – P. 1-6.
69. Evaluation of structural, morphological and magnetic properties of CuZnNi ($Cu_{0.5}Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe_2O_4$) nanocrystalline ferrites for core, switching and MLCI's applications / M.N. Akhtar [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2017. – Vol. 421. – P. 260-268.
70. Zaki H.M. Structural, magnetic and dielectric studies of copper substituted nanocrystalline spinel magnesium zinc ferrite / H.M. Zaki, S.H. Al-Heniti, T.A. Elmosalami // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 633. – P. 104-114.
71. Preparation and characterization of ultra-stable biocompatible magnetic fluids using citrate-coated cobalt ferrite nanoparticles / P.C. Morais [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – № 1. – P. 266-270.
72. Iron oxide nanoparticles for magnetically-guided and magnetically-responsive drug delivery / Estelrich, J. [и др.]. – 2015. – Т. 16. – № 4. – С. 8070-8101.
73. Titania-Coated Magnetite and Ni-Ferrite Nanocomposite-Based RADAR Absorbing Materials for Camouflaging Application / S. Das [et al.] // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2015. – Vol. 54. – № 14. – P. 1483-1493.
74. Šutka A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors / A. Šutka, K.A. Gross // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 222. – P. 95-105.
75. Moghaddam F.M. A copper-free Sonogashira reaction using nickel ferrite as catalyst in water / F.M. Moghaddam, G. Tavakoli, H.R. Rezvani // Catalysis Communications. – 2015. – Vol. 60. – P. 82-87.

76. Size and shape-controlled synthesis and characterization of CoFe_2O_4 nanoparticles embedded in a PVA- SiO_2 hybrid matrix / T. Dippong [et al.] // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 128. – P. 121-130.
77. Effect of annealing on the structure and magnetic properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4:\text{SiO}_2$ nanocomposites / T. Dippong [et al.] // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43. – Effect of annealing on the structure and magnetic properties of CoFe_2O_4 . – № 12. – P. 9145-9152.
78. Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 ferrite: Sol-gel and hydrothermal synthesis routes effect on magnetic, structural and dielectric characteristics / F. Majid [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2021. – Vol. 258. – Synthesis and characterization of NiFe_2O_4 ferrite. – P. 123888.
79. Synthesis and magnetic characterization of nickel ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation route / K. Maaz [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321. – № 12. – P. 1838-1842.
80. E.J. Baran. Structural chemistry and physicochemical properties of perovskite-like materials / E.J. Baran. – 1990. – T. 8. – № 2. – C. 133-151.
81. Richard E Eitel. Novel piezoelectric ceramics: Development of high temperature, high performance piezoelectrics on the basis of structure / Richard E Eitel. – The Pennsylvania State University, 2003.
82. Piezoelectric activity in Perovskite ferroelectric crystals / F. Li [et al.] // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*. – 2015. – Vol. 62. – № 1. – P. 18-32.
83. Fanning D.M. Structure property relations in ferroelectric materials / D.M. Fanning. – University of Illinois at Urbana-Champaign, 2000.
84. Isupov V.A. Phases in the PZT Ceramics / V.A. Isupov // *Ferroelectrics*. – 2002. – Vol. 266. – № 1. – P. 91-102.
85. Bhalla A.S. Some comments on the morphotropic phase boundary and property diagrams in ferroelectric relaxor systems / A.S. Bhalla, R. Guo, E.F. Alberta // *Materials Letters*. – 2002. – Vol. 54. – № 4. – P. 264-268.
86. PZT phase diagram determination by measurement of elastic moduli / A. Bouzid [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 25. – № 13. – P. 3213-3221.

87. Newnham R. E. Molecular mechanisms in smart materials / Newnham R. E. – 1997. – Т. 22. – № 5. – С. 20-34.
88. Jaffe W. R. Piezoelectric Ceramics / Jaffe W. R., H. Jaffe, W. R. Cook. – London: Academic Press, 1971.
89. Liu W. Large Piezoelectric Effect in Pb-Free Ceramics / W. Liu, X. Ren // Physical Review Letters. – 2009. – Vol. 103. – № 25. – P. 257602.
90. Remanent-polarization-induced enhancement of photoluminescence in Pr³⁺-doped lead-free ferroelectric (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ ceramic / X. Tian [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – № 4. – P. 042907.
91. Enhanced piezoelectric properties of praseodymium-modified lead-free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Ti_{0.90}Zr_{0.10})O₃ ceramics. , 98(10),. / Coondoo, I. [и др.]. – 2015. – Т. 98. – № 10. – С. 3127-3135.
92. (K, Na)NbO₃-based lead-free piezoceramics: Fundamental aspects, processing technologies, and remaining challenges / Li J.F. [и др.]. – 2013. – Т. 96. – № 12. – С. 3677-3696.
93. Large piezoelectric effect in Pb-free Ba(Ti,Sn)O₃-x(Ba,Ca)TiO₃ ceramics / D. Xue [et al.] // Applied Physics Letters. – 2011. – Vol. 99. – № 12. – P. 122901.
94. Triple-point-type morphotropic phase boundary based large piezoelectric Pb-free material—Ba(Ti_{0.8}Hf_{0.2})O₃-(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ / C. Zhou [et al.] // Applied Physics Letters. – 2012. – Vol. 100. – № 22. – P. 222910.
95. Universal Phase Diagram for High-Piezoelectric Perovskite Systems / D.E. Cox [et al.] // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 79. – № 3. – P. 400-402.
96. Revised structural phase diagram of (Ba_{0.7}Ca_{0.3}TiO₃)-(BaZr_{0.2}Ti_{0.8}O₃) / D.S. Keeble [et al.] // Applied Physics Letters. – 2013. – Vol. 102. – № 9. – P. 092903.
97. Maiti T. Structure-Property Phase Diagram of BaZrxTi1-xO3 System / Maiti T., Guo R., Bhalla A. S. – 2008. – Т. 91. – Journal of the American Ceramic Society. – № 6. – С. 1769-1780.
98. Mitsui T. Dielectric and X-Ray Studies of Ca_xBa_{1-x}TiO₃ and Ca_xSr_{1-x}TiO₃ / T. Mitsui, W.B. Westphal // Physical Review. – 1961. – Vol. 124. – № 5. – P. 1354-1359.
99. Liu W. Prospective of (BaCa)(ZrTi)O₃ Lead-free Piezoelectric Ceramics / W. Liu, L. Cheng, S. Li // Crystals. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 179.

100. Enhancement of dielectric properties of lead-free BCZT ferroelectric ceramics by grain size engineering / Z. Hanani [et al.] // *Superlattices and Microstructures*. – 2019. – Vol. 127. – P. 109-117.
101. Sintering temperature-induced electrical properties of $(\text{Ba}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})(\text{Ti}_{0.85}\text{Zr}_{0.15})\text{O}_3$ lead-free ceramics / J. Wu [et al.] // *Materials Research Bulletin*. – 2012. – Vol. 47. – № 5. – P. 1281-1284.
102. Xin-Gui Tang. Effect of grain size on the electrical properties of $(\text{Ba,Ca})(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ relaxor ferroelectric ceramics / Xin-Gui Tang, Helen Lai-Wah Chan // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – № 3. – P. 034109.
103. Structural and electrical properties of BCZT ceramics synthesized by sol–gel process / X. Ji [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – № 9. – P. 7592-7599.
104. Synthesis, structure, dielectric, piezoelectric, and energy storage performance of $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ ceramics prepared by different methods / Zhongming Wang [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – № 5. – P. 5047-5058.
105. Grain growth, densification and electrical properties of lead-free piezoelectric ceramics from nanocrystalline $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10})\text{O}_3$ powder by sol–gel technique / X. Yan [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2014. – Vol. 25. – № 5. – P. 2220-2226.
106. Solid State Processing of BCZT Piezoceramics Using Ultra Low Synthesis and Sintering Temperatures / M. Mureddu [et al.] // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – № 3. – P. 945.
107. Lead-free $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ - $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ -xwt %CuO ceramics with high piezoelectric coefficient by low-temperature sintering / Y. Cui [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2012. – Vol. 23. – № 7. – P. 1342-1345.
108. Ferroelectric relaxor behavior and dielectric properties of La/Y co-doped $(\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1})(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ceramics / A. Li [et al.] // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27. – № 6. – P. 6150-6155.
109. High piezoelectric properties of Sm_2O_3 doped $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.90}\text{Zr}_{0.10}\text{O}_3$ ceramics / Q. Li [et al.] // *Materials Technology*. – 2016. – Vol. 31. – № 1. – P. 18-23.
110. Modification of the structure and electrical properties of $\text{Ba}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ceramics by the doping of Mn ions / Y. Zhang [et al.] //

- Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2015. – Vol. 26. – № 12. – P. 10034-10043.
111. Effects of V₂O₅ doping on the structure and electrical properties of BCZT lead-free piezoelectric ceramics / Y. Yang [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2019. – Vol. 30. – № 3. – P. 2854-2863.
112. Enhanced dielectric properties and energy storage density of surface engineered BCZT/PVDF-HFP nanodielectrics / S.P.P. Sadhu [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29. – № 8. – P. 6174-6182.
113. Fabrication, characterization, properties and theoretical analysis of ceramic/PVDF composite flexible films with high dielectric constant and low dielectric loss / B. Luo [et al.] // J. Mater. Chem. A. – 2014. – Vol. 2. – № 2. – P. 510-519.
114. Phase Transition Behavior and Large Piezoelectricity Near the Morphotropic Phase Boundary of Lead-Free (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ Ceramics / Y. Tian [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2013. – Vol. 96. – № 2. – P. 496-502.
115. Dielectric nonlinearity and electric breakdown behaviors of Ba_{0.95}Ca_{0.05}Zr_{0.3}Ti_{0.7}O₃ ceramics for energy storage utilizations / D. Zhan [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2016. – Vol. 682. – P. 594-600.
116. Dielectric and magnetodielectric properties of LSMO-BCZT composites / S.D. Chavan [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – Vol. 27. – № 2. – P. 1254-1260.
117. High-performance La-doped BCZT thin film capacitors on LaNiO₃/Pt composite bottom electrodes with ultra-high efficiency and high thermal stability / S. He [et al.] // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – № 9. – P. 11749-11755.
118. INFLUENCE OF Sr²⁺ DOPANT ON MICROSTRUCTURE AND ELECTRIC PROPERTIES OF (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.1}Ti_{0.9})O₃ (BCZT) CERAMICS / D. Radoszewska [et al.].
119. Ferroelectric, Piezoelectric and Dielectric Behaviors of CoO-and Fe₂O₃ -Doped BCZT Ceramics / Jaimeewong, P. [и др.]. – 2018. – Т. 215. – № 20. – С. 1701023.
120. Structure, Ferroelectric, Dielectric and Energy Storage Studies of Ba_{0.70}Ca_{0.30}TiO₃, Ba(Zr_{0.20}Ti_{0.80})O₃ Ceramic Capacitors / V.S. Puli [et al.] // Integrated Ferroelectrics. – 2014. – Vol. 157. – № 1. – P. 139-146.
121. Yan X. Microstructure and electrical properties of (Ba_{0.85}Ca_{0.15})(Zr_{0.10}Ti_{0.90})O₃ lead-free piezoelectric ceramics prepared by spark

- plasma sintering / X. Yan, B. Peng // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2015. – Vol. 26. – № 12. – P. 9649-9653.
122. Structural analysis, optical and dielectric function of $[\text{Ba}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}](\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_3$ nanocrystals / G. Herrera-Pérez [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2016. – Vol. 120. – № 9. – P. 094303.
123. Matthias B. T. Ferroelectricity / Matthias B. T. – 1951. – T. 113. – № 2943. – C. 591-596.
124. Raman spectroscopy of $(\text{K},\text{Na})\text{NbO}_3$ and $(\text{K},\text{Na})_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ / H.J. Trodahl [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 93. – № 26. – P. 262901.
125. Dai Y.-J. Morphotropic phase boundary and electrical properties of $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ lead-free ceramics / Y.-J. Dai, X.-W. Zhang, K.-P. Chen // *Applied Physics Letters*. – 2009. – Vol. 94. – № 4. – P. 042905.
126. Large electrical strain in lead-free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ -based ceramics by heterovalent doping / X. Wang [et al.] // *Journal of Materiomics*. – 2023. – P. S2352847823000576.
127. Ultrahigh Performance in Lead-Free Piezoceramics Utilizing a Relaxor Slush Polar State with Multiphase Coexistence / H. Tao [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2019. – Vol. 141. – № 35. – P. 13987-13994.
128. Guo Y. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-LiNbO}_3$ ceramics / Y. Guo, K. Kakimoto, H. Ohsato // *Applied Physics Letters*. – 2004. – Vol. 85. – № 18. – P. 4121-4123.
129. Jones G.O. Investigation of the structure and phase transitions in the novel A-site substituted distorted perovskite compound $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ / G.O. Jones, P.A. Thomas // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 2002. – Vol. 58. – № 2. – P. 168-178.
130. Hiruma Y. Thermal depoling process and piezoelectric properties of bismuth sodium titanate ceramics / Y. Hiruma, H. Nagata, T. Takenaka // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – Vol. 105. – № 8. – P. 084112.
131. Origin of high piezoelectric response in A-site disordered morphotropic phase boundary composition of *lead-free* piezoelectric $0.93(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.07\text{BaTiO}_3$ / D. Maurya [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – № 11. – P. 114101.

132. Dielectric, ferroelectric and piezoelectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ceramics at morphotropic phase boundary composition / J. Yang [et al.] // *Materials Science and Engineering: B*. – 2011. – Vol. 176. – № 3. – P. 260-265.
133. Jan S.U. Electrical Properties of Ca-modified $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 ceramics / S.U. Jan, A. Zeb, S.J. Milne // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – № 10. – P. 15439-15445.
134. Chemical composition and tolerance factor at the morphotropic phase boundary in $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ -based piezoelectric ceramics / W.-C. Lee [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2009. – Vol. 29. – № 8. – P. 1443-1448.
135. High Piezoelectric Response in $(\text{Li}_{0.5}\text{Sm}_{0.5})_{2+}$ -Modified $0.93\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.07BaTiO_3 Near the Nonergodic–Ergodic Relaxor Transition / J. Xu [et al.] // *Journal of Electronic Materials*. – 2016. – Vol. 45. – № 6. – P. 2967-2973.
136. Tailoring the piezoelectric and relaxor properties of $(\text{Bi } 1/2 \text{ Na } 1/2) \text{TiO}_3$ – BaTiO_3 via zirconium doping / Glaum, J. [и др.]. – 2013. – Т. 96. – № 3. – С. 2881-2886.
137. Han W.-H. Shrinkage mechanism and enhanced piezoelectric properties of Ta doped $0.94\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ – 0.06BaTiO_3 lead free ceramics / W.-H. Han, J.-H. Koh // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 5. – P. 5352-5358.
138. 0.6ST - 0.4NBT thin film with low level Mn doping as a lead-free ferroelectric capacitor with high energy storage performance / Y. Zhang [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 112. – № 9. – P. 093902.
139. Microstructure and electrical properties of $(\text{Ba}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Ti}_{0.94}\text{Sn}_{0.06})\text{O}_3$ -modified $\text{Bi}_{0.51}\text{Na}_{0.50}\text{TiO}_3$ lead-free ceramics / B. Wu [et al.] // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38. – № 7. – P. 5677-5681.
140. Ferroelectric and magnetic properties of the PMN-PT-nickel zinc ferrite multiferroic ceramic composite materials / D. Bochenek [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 157. – P. 116-123.
141. Room temperature multiferroic properties of $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$ – $\text{Co}_{0.65}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites / D.K. Pradhan [et al.] // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 114. – № 23. – P. 234106.
142. Upadhyay S.K. Study of 0.9BaTiO_3 – $0.1\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magneto-electric composite ceramics / S.K. Upadhyay, V.R. Reddy // *Journal of Applied Physics*. – 2013. – Vol. 113. – № 11. – P. 114107.

143. Singh A. Structural and magnetic studies on $(x)\text{PbTiO}_3 - (1 - x)\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite multiferroics / A. Singh, V. Singh, K.K. Bamzai // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 155. – P. 92-98.
144. Stabilization of metastable tetragonal phase in a rhombohedral magnetoelectric multiferroic $\text{BiFeO}_3 - \text{PbTiO}_3$ / A. Siddaramanna [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2014. – Vol. 47. – № 4. – P. 045004.
145. Magnetoelectric Response in $(1 - x)\text{PbZr}_{0.65}\text{Ti}_{0.35}\text{O}_3 - x\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ Multiferroic Ceramic Composites / J.D.S. Guerra [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2015. – Vol. 98. – № 5. – P. 1542-1547.
146. Ansari F. $\text{PbTiO}_3/\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocomposites: Green synthesis through an eco-friendly approach / F. Ansari, A. Sobhani, M. Salavati-Niasari // *Composites Part B: Engineering*. – 2016. – Vol. 85. – $\text{PbTiO}_3/\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ nanocomposites. – P. 170-175.
147. Formation of multiferroic $\text{PbTiO}_3/\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ composite by exceeding the solubility limit of Fe in PbTiO_3 / G.H. Jaffari [et al.] // *Physica B: Condensed Matter*. – 2017. – Vol. 520. – P. 139-147.
148. Pullar R.C. Combinatorial Bulk Ceramic Magnetoelectric Composite Libraries of Strontium Hexaferrite and Barium Titanate / R.C. Pullar // *ACS Combinatorial Science*. – 2012. – Vol. 14. – № 7. – P. 425-433.
149. Selezneva E. Magnetoelectric Composites Based on Hexagonal Ferrites / E. Selezneva. – Portugal: Universidade de Aveiro, 2008.
150. Investigation of magnetoelectric effect in lead free $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3 - \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ novel composite system / Y. Kumar [et al.] // *Journal of Advanced Ceramics*. – 2019. – Vol. 8. – № 3. – P. 333-344.
151. Resonance magnetoelectric effect on composition materials / Bichurin, M. I. [и др.]. – 1985. – Т. 28. – № 1. – С. 121-122.
152. Microwave magnetoelectric effects in single crystal bilayers of yttrium iron garnet and lead magnesium niobate-lead titanate / S. Shastri [et al.] // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 70. – № 6. – P. 064416.
153. Electric-Field-Tunable Low Loss Multiferroic Ferrimagnetic-Ferroelectric Heterostructures / J. Das [et al.] // *Advanced Materials*. – 2009. – Vol. 21. – № 20. – P. 2045-2049.

154. Electric field tuning of magnetism in heterostructure of yttrium iron garnet film/lead magnesium niobate-lead zirconate titanate ceramic / J. Lian [et al.] // *Applied Physics Letters*. – 2018. – Vol. 112. – № 16. – P. 162904.
155. Ferroelectric Phase Transition Induced a Large FMR Tuning in Self-Assembled BaTiO₃:Y₃Fe₅O₁₂ Multiferroic Composites / G. Dong [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2017. – Vol. 9. – Ferroelectric Phase Transition Induced a Large FMR Tuning in Self-Assembled BaTiO₃. – № 36. – P. 30733-30740.
156. Stability of ferroelectric phases and magnetoelectric response in multiferroic (1-x)Bi(Ni_{1/2}Ti_{1/2})O₃-PbTiO₃/xNi_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄ particulate composites / R. Pandey [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – № 17. – P. 23013-23021.
157. A systematic study of structural, magnetic and electric properties of perovskite-spinel composites prepared by sol-gel technique / J.S. Bangruwa [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 739. – P. 319-326.
158. Magnetic-dielectric properties of NiFe₂O₄/PZT particulate composites / J. Zhai [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2004. – Vol. 37. – № 6. – P. 823-827.
159. Resonance magnetoelectric effects in layered magnetostrictive-piezoelectric composites / M.I. Bichurin [et al.] // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 68. – № 13. – P. 132408.
160. Rani J. Enhanced magnetodielectric effect and optical property of lead-free multiferroic (1-x)(Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃/xCoFe₂O₄ composites / J. Rani, K.L. Yadav, S. Prakash // *Materials Chemistry and Physics*. – 2014. – Vol. 147. – № 3. – P. 1183-1190.
161. Structural, multiferroic, dielectric and magnetoelectric properties of (1-x)Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.90}Zr_{0.10}O₃-(x)CoFe₂O₄ lead-free composites / N.S. Negi [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2018. – Vol. 456. – P. 292-299.
162. Strain mediated magnetoelectric coupling in a NiFe₂O₄-BaTiO₃ multiferroic composite / V. Gorige [et al.] // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2016. – Vol. 49. – № 40. – P. 405001.
163. Miah M.J. Synthesis and enhancement of multiferroic properties of (x)Ba_{0.95}Sr_{0.05}TiO₃-(1-x)BiFe_{0.90}Dy_{0.10}O₃ ceramics / M.J. Miah, M.N.I. Khan, A.K.M. Akther Hossain // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 397. – P. 39-50.

164. Multiferroic and magnetoelectric properties of $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ core-shell nanocomposite / A.S. Kumar [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 418. – P. 294-299.
165. Magnetoelectric, magnetodielectric effect and dielectric, magnetic properties of microwave-sintered lead-free $x(\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4)\text{-(1-x)[0.5(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3)\text{-0.5(BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3)]$ particulate multiferroic composite / S.M. Mane [et al.] // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 3. – P. 3311-3323.
166. Structural, dielectric and magnetoelectric studies of $[0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3\text{-0.5(Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites / J. Rani [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 696. – P. 266-275.
167. Enhanced magnetoelectric response from lead-free $(\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})(\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9})\text{O}_3\text{-CoFe}_2\text{O}_4$ laminate and particulate composites / P. Praveen J [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 4. – P. 4298-4306.
168. Multiferroic and magnetoelectric properties of lead-free $\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3\text{-Ni}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite films with different deposition sequence / M. Shi [et al.] // *Ceramics International*. – 2018. – Vol. 44. – № 14. – P. 16624-16631.
169. Hu M. Orientation-modulated multiferroic properties of BCZT/LCMO bilayer heterostructures / M. Hu, S. Li, C. Wang // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46. – № 3. – P. 3406-3411.
170. Multiferroic effects in $\text{MFe}_2\text{O}_4/\text{BaTiO}_3$ (M = Mn, Co, Ni, Zn) nanocomposites / K.C. Verma [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 709. – P. 344-355.
171. Enhanced multiferroic and magnetoelectric properties of $\text{Ni}_{0.92}(\text{Cu}_{0.05}\text{Co}_{0.03})\text{Fe}_2\text{O}_4/\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Zr}_{0.10}\text{Ti}_{0.90}\text{O}_3$ lead-free composite films / H. Sharma [et al.] // *Solid State Sciences*. – 2019. – Vol. 90. – P. 34-40.
172. Synthesis, characterization, and magneto-electric properties of $(1-x)\text{BCZT-xCFO}$ ceramic particulate composites / J. Paul Praveen [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2017. – Vol. 14. – № 2. – P. 200-210.
173. A new (Ba, Ca) (Ti, Zr) O_3 based multiferroic composite with large magnetoelectric effect / M. Naveed-Ul-Haq [et al.] // *Scientific Reports*. – 2016. – Vol. 6. – № 1. – P. 32164.

174. Investigation of magneto-electric properties of BCZT-NFO particulate composite / N.S. Sowmya [et al.] // International conference on condensed matter and applied physics (ICC 2015): Proceeding of International Conference on Condensed Matter and Applied Physics. – Bikaner, India, 2016. – P. 020528.
175. Enhanced electrical and magnetic properties in BZT/NFO multiferroic composites derived by MARH / A. Singh [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2018. – Vol. 29. – № 21. – P. 18221-18230.
176. Characterization of a BCZT/LCMO/BCZT laminated composite fabricated by plasma-activated sintering / S. Li [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2019. – Vol. 125. – № 7. – P. 074101.
177. Multiferroic properties of (1-x)BCZT-xLCMO laminated composites / S.B. Li [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 1. – P. 231-235.
178. Electric-field control of electronic transport properties and enhanced magnetoresistance in $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3/0.5\text{BaZr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8}\text{O}_3-0.5\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{TiO}_3$ lead-free multiferroic structures / J.-M. Yan [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2017. – Vol. 122. – № 13. – P. 134102.
179. Dielectric, magnetic, and magnetodielectric properties of $x[\text{Co}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4]-(1-x)[0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3]-0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ multiferroic composites / S. Mane [et al.] // Journal of the Chinese Advanced Materials Society. – 2016. – Vol. 4. – № 4. – P. 269-284.
180. Magnetoelectric and magnetodielectric properties of LSMO-(BCT-BZT) composites / S.S. Mane [et al.] // Indian Journal of Physics. – 2016. – Vol. 90. – № 5. – P. 519-528.
181. High magnetic and ferroelectric properties of BZT-LSM multiferroic composites at room temperature / P. Jarupoom [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44. – № 8. – P. 8768-8776.
182. Core Shell Structured Multiferroic Nanocomposites for Smart Energy Harvesting: Electric Powering for Portable Electronic Devices / K. Ramam [et al.].
183. Giant room-temperature electrostrictive coefficients in lead-free relaxor ferroelectric ceramics by compositional tuning / A. Ullah [et al.] // APL Materials. – 2018. – Vol. 6. – № 1. – P. 016104.
184. Structural, Dielectric, Ferroelectric and Magnetic Properties of (BNT-BT)-NCZF Composites Synthesized by a Microwave-Assisted Solid-State Reaction Route / D.

- Nanda [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48. – № 8. – P. 5039-5047.
185. Babu S.N. Studies on lead-free multiferroic magnetoelectric composites / S.N. Babu, K. Srinivas, T. Bhimasankaram // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321. – № 22. – P. 3764-3770.
186. Islam R.A. Magnetoelectric properties of the lead-free cofired BaTiO₃–(Ni_{0.8}Zn_{0.2})Fe₂O₄ bilayer composite / R.A. Islam, S. Priya // Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89. – № 15. – P. 152911.
187. Structural, Electronic, and Magnetic Analysis and Device Characterization of Ferroelectric–Ferromagnetic Heterostructure (BZT–BCT/LSMO/LAO) Devices for Multiferroic Applications / M.A.-A. Mamun [et al.] // IEEE Transactions on Magnetics. – 2018. – Vol. 54. – № 12. – P. 1-8.
188. Ping W. Enhanced energy storage property in glass-added Ba(Zr_{0.2}Ti_{0.8})O₃–0.15(Ba_{0.7}Ca_{0.3})TiO₃ ceramics and the charge relaxation / W. Ping, W. Liu, S. Li // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – № 9. – P. 11388-11394.
189. Murtaza T. Preparation and study of (1 – x)CuFe₂O₄–xBaTiO₃ (x = 0, 0.1 and 1) composite multiferroics / T. Murtaza, J. Ali, M.S. Khan // Indian Journal of Physics. – 2018. – Vol. 92. – № 7. – P. 835-840.
190. Pahuja P. Microstructural, dielectric and magnetic properties of multiferroic composite system barium strontium titanate – nickel cobalt ferrite / P. Pahuja, R.P. Tandon // Proceedings of the international conference on condensed matter physics 2014 (ICCMP 2014). – Shimla, India, 2015. – P. 060004.
191. Structural, dielectric and magnetic properties of ZnFe₂O₄-Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ multiferroic composites / T. Bhasin [et al.] // Dae solid state physics symposium 2017. – Mumbai, India, 2018. – P. 130006.
192. Magnetodielectric properties of Bi₄NdTi₃Fe_{0.7}Co_{0.3}O₁₅ multiferroic system / X.Q. Chen [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 622. – P. 288-291.
193. Magnetodielectric properties of CoFe₂O₄–BaTiO₃ core–shell nanocomposite / M.M. Selvi [et al.] // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 369. – P. 155-161.
194. Structural, electrical, magnetic and magnetoelectric properties of (1–y) [Ba_{0.6}–x Ca_x Sr_{0.4} Zr_{0.25} Ti_{0.75} O₃] + (y) [(Li_{0.5} Fe_{0.5})_{0.4} Ni_{0.18} Cu_{0.12} Zn_{0.3} Fe₂

- O 4] composites / S.K. Saha [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 698. – P. 341-356.
195. Enhanced dielectric properties in Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.10}Ti_{0.90}O₃/La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃ laminated composite / S.B. Li [et al.] // Scripta Materialia. – 2018. – Vol. 144. – P. 40-43.
196. Magnetolectric coupling studies on (x) (0.5BZT-0.5BCT) – (100-x) NiFe₂O₄ [x=90–70 wt%] particulate composite / N. Shara Sowmya [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43. – № 2. – P. 2523-2528.
197. Mohan S. Magnetic properties of sintered CoFe₂O₄–BaTiO₃ particulate magnetolectric composites / S. Mohan, P.A. Joy // Ceramics International. – 2019. – Vol. 45. – № 9. – P. 12307-12311.
198. Microstructure, Magnetodielectric, and Multiferroic Properties of x Co_{0.8} Cu_{0.2} Fe₂ O_{4-y} (0.8BaTiO₃–0.2BiAlO₃) Composite Ceramics / H. Wu [et al.] // Advanced Engineering Materials. – 2021. – Vol. 23. – № 10. – P. 2100410.
199. Dielectric and multiferroic properties of 0.8BaTiO₃-0.2BiAlO₃/Co_{0.8}Cu_{0.2}Fe₂O₄ composite ceramics / R. Gao [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2020. – Vol. 31. – № 16. – P. 13730-13745.
200. The Study of Microstructure, Dielectric and Multiferroic Properties of (1 – x) Co_{0.8}Cu_{0.2}Fe₂O₄-xBa_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃ Composites / R. Xu [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48. – № 1. – P. 386-400.
201. Structural effect on Magneto-electric properties in (1-x) BiFe_{0.9}La_{0.1}O₃ + xNi_{0.6}Zn_{0.4}Fe_{1.94}V_{0.06}O₄ composites / M.R. Hassan [et al.] // Results in Physics. – 2021. – Vol. 26. – P. 104340.
202. Effect of core size on the magnetolectric properties of Cu_{0.8}Co_{0.2}Fe₂O₄@Ba_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ ceramics / H. Wu [et al.] // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2022. – Vol. 160. – P. 110314.
203. Synthesis and characterisation of lead free BaFe₁₂O₁₉ –(K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ magnetolectric composites, and the comparison of various synthetic routes / M.S.A. Medeiros [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 883. – P. 160819.
204. Lisnevskaya I.V. Yttrium iron garnet – lead-barium titanate particulate multiferroic composites / I.V. Lisnevskaya, K.V. Myagkaya, I.A. Bobrova // Ferroelectrics. – 2018. – Vol. 531. – № 1. – P. 131-142.

205. Interfacial reactions and properties of $Y_3Fe_5O_{12}/Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ composites / I.V. Lisnevskaya [et al.] // *Inorganic Materials*. – 2006. – Vol. 42. – № 10. – P. 1147-1151.
206. Lupeiko T.G. Reaction between lead zirconate titanate and yttrium iron garnet / T.G. Lupeiko, I.V. Lisnevskaya, A.V. Chernyshev // *Inorganic Materials*. – 2000. – Vol. 36. – № 1. – P. 84-85.
207. $Y_3Fe_5O_{12}/Na,Bi,Sr$ -doped PZT particulate magnetoelectric composites / I.V. Lisnevskaya [et al.] // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2016. – Vol. 405. – P. 62-65.
208. Low temperature sintering and magnetoelectric properties of laminated $BaTiO_3/BiY_2Fe_5O_{12}$ composites / F. Wang [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 632. – P. 460-466.
209. Лисневская Инна Викторовна. Мультиферроичные гомо- и гетерофазные оксидные системы: способы получения, межфазные взаимодействия, электрофизические и магнитоэлектрические свойства : Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук / Лисневская Инна Викторовна. – 2016.
210. Characterization of Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites Prepared by Sol-Gel and Coprecipitation Methods / G. Schileo [et al.] // *International Journal of Applied Ceramic Technology*. – 2014. – Vol. 11. – № 3. – P. 457-467.
211. Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites / G. Schileo [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Vol. 99. – № 5. – P. 1609-1614.
212. Electrical, magnetic and magnetoelectric properties of $BaTiO_3/BiY_2Fe_5O_{12}$ particulate composites / H. Yang [et al.] // *Ceramics International*. – 2015. – Vol. 41. – № 5. – P. 7227-7232.
213. Achieving both large transduction coefficient and high Curie temperature of Bi and Fe co-doped PZT piezoelectric ceramics / J. Lin [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49. – № 1. – P. 474-479.
214. Higher permittivity of Ni-doped lead zirconate titanate, $Pb[(Zr_{0.52}Ti_{0.48})(1-x)Ni_x]O_3$, ceramics / N. Kumari [et al.] // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45. – № 4. – P. 4398-4407.

215. Influences of cobalt dopant on the phases, microstructures and dielectric properties of PZT ceramics / B. Cherdhirunkorn [et al.]. – 2012. – Vol. 13. – № 2. – P. 323-327.
216. Site of incorporation and solubility for Fe ions in acceptor-doped PZT ceramics / E. Erdem [et al.] // Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 107. – № 5. – P. 054109.
217. Preparation and properties of yttrium-modified lead zirconate titanate ferroelectric thin films / C. Li [et al.] // Sensors and Actuators A: Physical. – 1997. – Vol. 58. – № 3. – P. 245-247.
218. L. Yadava K. Structural, Dielectric And Ferroelectric Properties Of Y³⁺ Doped PZT (65/35) / K. L. Yadava // Advanced Materials Letters. – 2010. – Vol. 1. – № 3. – P. 259-263.
219. Structure, dielectric, and ferroelectric properties of Ni doping on Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃ ceramics / Li, H. N. [и др.]. – 2023. – Т. 129. – № 7. – С. 1-11.
220. Band gap narrowing and magnetic properties of transition-metal-doped Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O₃ lead-free ceramics / Y. Zhang [et al.] // Journal of the American Ceramic Society. – 2020. – Vol. 103. – № 4. – P. 2491-2498.
221. Ferroelectric, Piezoelectric and Dielectric Behaviors of CoO- and Fe₂O₃-Doped BCZT Ceramics / P. Jaimeewong [et al.] // physica status solidi (a). – 2018. – Vol. 215. – № 20. – P. 1701023.
222. Enhancement of the temperature stabilities in yttrium doped (Ba_{0.99}Ca_{0.01})(Ti_{0.98}Zr_{0.02})O₃ ceramics / W. Li [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 531. – P. 46-49.
223. Li H. T. et al. Sinterability, crystal structure and piezoelectric properties of lead-free [Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+x}] NbO₃ piezoelectric ceramics // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 634. – P. 163-167.
224. Zhang Y. Enhancing Electrical Properties in NBT–KBT Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Optimizing Sintering Temperature / Y. Zhang, J. Li, B. Zhang // Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – Vol. 91. – № 8. – P. 2716-2719.
225. Lisnevskaya I.V. Lead Zirconate Titanate/Modified Nickel Ferrite Magnetolectric Composites Prepared from Submicron Precursors / I.V. Lisnevskaya // Inorganic Materials. – 2018. – Vol. 54. – № 12. – P. 1277-1290.
226. Lisnevskaya I.V. Influence of the connectivity pattern, the nature of the piezoelectric material, and rod thickness on the properties of 50 vol % PZT/50 vol %

- NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O₄ – δ magnetoelectric composites / I.V. Lisnevskaya, T.G. Lupeiko, N.G. Lagunova // *Inorganic Materials*. – 2014. – Vol. 50. – № 7. – P. 723-727.
227. Dielectric and piezoelectric properties of PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃-PbTiO₃ ceramics from the morphotropic phase boundary compositional range / E.I. Sitalo [et al.] // *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control*. – 2011. – Vol. 58. – № 9. – P. 1914-1919.
228. Recent development and status of magnetoelectric materials and devices / Y. Cheng [et al.] // *Physics Letters A*. – 2018. – Vol. 382. – № 41. – P. 3018-3025.
229. Integrated Magnetics and Multiferroics for Compact and Power-Efficient Sensing, Memory, Power, RF, and Microwave Electronics / H. Lin [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2016. – Vol. 52. – № 7. – P. 1-8.
230. Bias Field Effects on Microwave Frequency Behavior of PZT/YIG Magnetoelectric Bilayer / C. Pettiford [et al.] // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2007. – Vol. 43. – № 7. – P. 3343-3345.
231. Koricky J. V. Spravochnik po Elektrotehnicheskim Materialam [An Enchiridion of Electrotechnical Materials]. T. 3 / Koricky J. V. – Moskow Energoatomizdat., 1988. – 156 c.
232. Interfacial reactions and properties of Y₃Fe₅O₁₂/Ba_{1-x}Pb_xTiO₃ composites / I. V. Lisnevskaya [и др.] // *Inorganic Materials*. – 2006. – Т. 42. – № 10. – С. 1147-1151.
233. Lisnevskaya I. V. Yttrium iron garnet – lead-barium titanate particulate multiferroic composites / I. V. Lisnevskaya, K. V. Myagkaya, I.A. Bobrova // *Ferroelectrics*. – 2018. – Т. 531. – № 1. – С. 131-142.
234. Electrical, magnetic and magnetoelectric properties of BaTiO₃/BiY₂Fe₅O₁₂ particulate composites / H. Yang [и др.] // *Ceramics International*. – 2015. – Т. 41. – № 5. – С. 7227-7232.
235. Yttrium Iron Garnet/Barium Titanate Multiferroic Composites / G. Schileo [и др.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2016. – Т. 99. – № 5. – С. 1609-1614.
236. Lisnevskaya I.V. Lead-Free Multiferroic Barium-Calcium Zirconate-Titanate & Doped Nickel Ferrite Composites / I.V. Lisnevskaya, I.A. Aleksandrova, A.N. Savinov // *Journal of Composites Science*. – 2022. – Vol. 7. – № 1. – P. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (Акт о внедрении в учебный процесс)

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по образовательной
деятельности и информационным
технологиям ЮФУ

П.В. Махно

14 ноября 2024 г.

АКТ о внедрении в учебный процесс
результатов диссертационной работы
на соискание ученой степени кандидата химических наук
Александровой Инги Андреевны

Комиссия в составе:

Председатель – Распопова Елена Александровна, к.х.н., декан
химического факультета ЮФУ;

Члены комиссии:

Рыбальченко Ирина Владимировна, к.т.н., заместитель декана по
учебной работе химического факультета ЮФУ, руководитель
образовательной программы бакалавриата 04.03.01 – Химия;

Лисневская Инна Викторовна, д.х.н., заведующий кафедрой общей и
неорганической химии химического факультета ЮФУ

составили настоящий акт о том, что результаты диссертации Александровой
И. А. на тему «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных
мультиферроичных системах как критерий эффективности
магнитоэлектрического преобразования», представленной на соискание
ученой степени кандидата химических наук, использованы в учебном
процессе химического факультета Южного федерального университета при
подготовке специалистов по направлению подготовки 04.05.01
Фундаментальная и прикладная химия, бакалавров по направлению
подготовки 04.03.01 Химия, что отражено в рабочих программах дисциплин
«Неорганическое материаловедение» (модуль «Магнитные материалы»),
«Магнитные материалы и мультиферроики», «Преддипломная практика»,
«Научно-исследовательская работа», «Проектная деятельность», а также
применено в исследовательских и выпускных квалификационных работах
студентов химического факультета ЮФУ.

Александрова И. А. является соруководителем студенческой научно-исследовательской лаборатории химического факультета ЮФУ «Умные неорганические материалы». Студенты, являющиеся членами СНИЛ и занимающиеся исследованиями в области мультиферроиков, принимают регулярное участие в молодежных конференциях с устными и стендовыми докладами.


Председатель комиссии:

Декан химического факультета ЮФУ
Распопова Е.А.



Члены комиссии:

Заведующий кафедрой общей
и неорганической химии д.х.н.
Лисневская И.В.



Заместитель декана по учебной работе,
руководитель ОП 04.03.01 – Химия, к.т.н.
Рыбальченко И.В.



ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (Акт испытаний магнитоэлектрических композитов, полученных в диссертационной работе, в ООО

«ГалОмедТех»

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ

«ГалОмедТех»

ИНН 6168025623 КПП 616101001

Адрес: 344114, Ростовская обл, Ростов-на-Дону г, Орбитальная ул, дом № 66/2, кв.11,

АКТ

испытаний магнитоэлектрических композитов «пьезоэлектрик – феррит», разработанных Александровой Ингой Андреевной в рамках диссертационного исследования «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования», в качестве рабочих элементов бесконтактного датчика магнитного поля

Настоящим подтверждается, что двухфазные магнитоэлектрические композиты $40\text{масс.}\% \text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3 + 60\text{масс.}\% \text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$, $\Delta E/\Delta H = 90 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$, в рамках диссертационного исследования Александровой Инги Андреевны «Межфазные взаимодействия в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах как критерий эффективности магнитоэлектрического преобразования», были использованы в ООО «ГалОмедТех» в качестве преобразующих элементов для создания экспериментального функционального устройства – бесконтактного датчика магнитного поля.

Описание устройства. Принцип работы бесконтактного датчика магнитного поля основан на оценке величины изменения магнитного поля при приближении магнитоактивного элемента к мультиферроичной композитной матрице. Основным элементом схемы является преобразователь В1 из композиционного материала пьезоэлектрик - феррит, представляющий собой тонкий диск с нанесёнными электродами, помещённый между двумя постоянными магнитами (см. рис.1). Магнит М2 неподвижен, служит для подмагничивания преобразователя и помещается на расстоянии, обеспечивающем напряжённость магнитного поля, требующуюся для максимальной чувствительности датчика. Магнит М1 подвижен, изменение его положения меняет напряжённость поля и вызывает возникновение разности потенциалов на электродах преобразователя. Импульс напряжения прикладывается к инвертирующему входу операционного усилителя U1. К инвертирующему входу приложено опорное напряжение, снимаемое с переменного резистора R2. Операционный усилитель не имеет цепей обратной связи, следовательно, исполняет функцию компаратора напряжения. При превышении напряжения, генерируемого преобразователем, опорного напряжения операционный усилитель подаёт на базу

транзистора T1 открывающий потенциал. Коллектор транзистора управляет исполнительным устройством. Резисторы R1 и R3 предотвращают возможность попадания на инвертирующий вход операционного усилителя потенциалов, равных напряжению питания. Переменным резистором R2 устанавливается порог срабатывания схемы. Поскольку магнитоэлектрический композит обладает относительно высокой собственной проводимостью, не требуется дополнительных резисторов для создания смещения на неинвертирующем входе операционного усилителя. В качестве операционного усилителя предложена микросхема типа МЛХ4330, отличающаяся высокоомным входом на полевых транзисторах, низким током потребления и однополярным питанием с низким напряжением (~3 В), что позволяет применять схему в устройствах с автономным питанием.

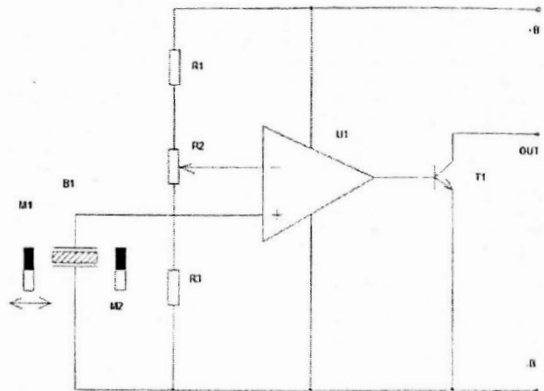


Рисунок 1 - Электронная схема
бесконтактного датчика
магнитного поля

Результаты испытаний. Предложенное устройство, основным конструкционным элементом которого является керамический магнитоэлектрический композит, выгодно отличается от известных преобразователей типа датчика Холла тем, что не требует цепей дифференцирования электрического сигнала, поскольку композиционный преобразователь чувствителен не к абсолютной величине напряжённости магнитного поля, а к его изменению. Схема обладает большей экономичностью, что связано с отсутствием потребления тока Холла (потребляемый ток может быть снижен по сравнению с приборами, работающими на эффекте Холла, как минимум, на порядок). Схема перспективна для применения в бесконтактных электродвигателях, электронных тахометрах, датчиках приближения и однократного линейного прохода и в других высокотехнологичных изделиях и приборах. Все предоставленные Александровой И. А. композиты обладают необходимым комплексом свойств, достаточным для эффективной работы бесконтактных датчиков магнитного поля, чувствительность которых прямо пропорциональна величине коэффициента магнитоэлектрического преобразования композитов $\Delta E/\Delta H$.

Ген. директор



Рыбняк А.Н.