

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
"ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ"
Химический факультет
Кафедра общей и неорганической химии

На правах рукописи



Лисневская Инна Викторовна

**МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫЕ
ГОМО- И ГЕТЕРОФАЗНЫЕ ОКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ:
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ,
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА**

Специальность – 02.00.01 – неорганическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант –
д.х.н., профессор, заведующий кафедрой
общей и неорганической химии ЮФУ
Лупейко Тимофей Григорьевич

Ростов-на-Дону - 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
I. МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫЕ СИСТЕМЫ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ	14
I.1. КЛАССИФИКАЦИЯ И ТЕРМИНОЛОГИЯ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМ	14
I.2. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ В МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМАХ.....	15
II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫЕ СИСТЕМЫ (МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ).....	19
II.1. ПРИНЦИПЫ КОНСТРУИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ КОМПОЗИТОВ	19
II.1.1. Связность	19
II.1.2. Симметричные представления	20
II.1.3. Категории свойств композитов	21
II.1.4. Взаимодействие фаз в композиционных материалах и термодинамика композиционных систем	25
II.1.5. Перколяция	27
II.2. СМЕСЕВЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ	28
II.2.1. Магнитоэлектрическая композиционная керамика на основе ферритов-шпинелей	28
II.2.2. Использование «мокрых» методов для изготовления магнитоэлектрических композиатов на основе ферритов-шпинелей	34
II.2.3. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-гранатов ..	38
II.2.4. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе лантансодержащих манганитов	41
II.2.5. Проблема межфазного легирования в смесевых магнитоэлектрических композитах	43
II.3. СТЕРЖНЕВЫЕ И СЛОИСТЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ	46

III. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ	53
III.1. ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА	53
III.1.1. Структурный тип перовскита	53
III.1.2. Титанат бария.....	58
III.1.3. Титанат свинца и твердые растворы $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$	60
III.1.4. Твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца	61
III.1.5. Бессвинцовые пьезоматериалы на основе титаната натрия-висмута.....	67
III.1.6. Бессвинцовые пьезоматериалы на основе ниобатов щелочных металлов	69
III.2. МАГНИТОСТРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ	71
III.2.1. Ферриты со структурой шпинели	72
III.2.2. Железо-иттриевый гранат	78
III.2.3. Перовскитоподобные манганиты.....	83
III.2.4. Низкотемпературные методы синтеза магнитных материалов	85
IV. ОДНОФАЗНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ.....	90
IV.1. КЛАССИФИКАЦИЯ ОДНОФАЗНЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ	90
IV.2. УСЛОВИЯ ВОЗНИКНОВЕНИЯ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СВОЙСТВ В ОДНОМ МАТЕРИАЛЕ ..	92
IV.3. РАЗЛИЧНЫЕ СПОСОБЫ КОМБИНИРОВАНИЯ МАГНЕТИЗМА И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСТВА	93
IV.4. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ	95
IV.4.1. Феррит висмута	95
IV.4.2. Фазы Ауривиллиуса.....	102
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	108
V. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	108
VI. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ «МОКРЫМИ» МЕТОДАМИ	119
VI.1. СИНТЕЗ МАГНИТНЫХ И МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	119
VI.1.1. Модифицированный феррит никеля	123
VI.1.2. Железо-иттриевый гранат	126
VI.1.3. Лантансодержащие манганиты	130
VI.1.4. Ортоферрит и ферроманганит висмута.....	133
VI.2. ПОЛУЧЕНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДОМ PЕСНІNІ...	139
VI.2.1. Титанат бария	139

VI.2.2. ЦТСНВ-1	143
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ VI.....	145
VII. СМЕСЕВЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ.....	147
VII.1. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОПЛОТНОЙ КОМПОЗИЦИОННОЙ КЕРАМИКИ	147
VII.2. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И МАГНИТОСТРИКЦИОННОЙ ФАЗ И ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ	154
VII.3. ВЛИЯНИЕ ТИПА СВЯЗНОСТИ И ПРИРОДЫ ПЬЕЗОФАЗЫ НА СВОЙСТВА МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ-МЕТОДОВ СИНТЕЗА ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ И МАГНИТОСТРИКЦИОННОЙ ФАЗ.....	162
VII.4. БЕССВИНЦОВЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ.....	180
VII.5. БЕССВИНЦОВЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТА НАТРИЯ-ВИСМУТА.....	188
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ VII.....	194
VIII. СТЕРЖНЕВЫЕ И СЛОИСТЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ	197
VIII.1. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ СО СВЯЗНОСТЬЮ 2-2, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ СПЕКАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ШЛИКЕРНОГО ЛИТЬЯ.....	197
VIII.2. ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ СО СВЯЗНОСТЯМИ 1-3, 3-1, 1-1 И 2-2, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ МЕТОДОМ СКЛЕИВАНИЯ.....	204
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ VIII.....	217
IX. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗОИТТРИЕВОГО ГРАНАТА	219
IX.1. СМЕСЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ – ПЬЕЗОМАТЕРИАЛЫ ЦТС ...	219
IX.2. СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ – ЦТС-36.....	232
IX.3. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА СМЕСЕВЫХ КОМПОЗИТОВ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВЫЙ ГРАНАТ – ТИТАНАТ БАРИЯ-СВИНЦА.....	235
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ IX.....	252

Х. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ	255
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ Х.....	264
ХІ. ОДНОФАЗНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ СО СТРУКТУРАМИ ПЕРОВСКИТА И АУРИВИЛЛИУСА.....	266
ХІ.1. ПРОБЛЕМЫ СИНТЕЗА МУЛЬТИФЕРРОИКОВ $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$	266
ХІ.2. ФАЗЫ АУРИВИЛЛИУСА С МАГНИТОАКТИВНЫМИ КАТИОНАМИ	273
ХІ.2.1. Фазообразование и области существования однофазных продуктов	273
ХІ.2.2. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства	284
ВЫВОДЫ К ГЛАВЕ ХІ.....	291
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	293
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	300
ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (ПОЛНЫЙ СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА) .	322
ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ)	327

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

В настоящее время широкий интерес исследователей привлекают одно- и двухфазные мультиферроичные системы, сочетающие в себе пьезоэлектрические и магнитные свойства. Это обусловлено как фундаментальными проблемами взаимосвязи сосуществующих в одной матрице упорядоченностей различной природы, так и перспективой создания уникального класса функциональных материалов, которые могут стать платформой для нового поколения приборов и устройств вычислительной техники, энергетики, сенсорики, экологии, интеллектуальных систем мониторинга в инженерных, технологических, транспортных, биомедицинских и других областях.

В современной электронике широко применяются устройства, использующие взаимное преобразование энергии переменных электрических и магнитных полей. К таким устройствам относятся, например, трансформаторы напряжения, генераторы переменного тока, индукционные датчики переменных магнитных полей и т.д. Принцип действия перечисленных и многих других устройств основан на явлении электромагнитной индукции - генерации электродвижущей силы в замкнутом проводнике при изменении магнитного потока, пронизывающего контур. Устройства, использующие явление электромагнитной индукции, к настоящему времени достаточно хорошо отработаны, их характеристики достигли практически предельных значений. Вместе с тем постоянная тенденция в электронике к применению монолитных твердотельных элементов, их миниатюризации, расширению функциональных возможностей, обеспечению совместимости с интегральной технологией требует поиска новых способов преобразования энергии переменного электрического поля в магнитное и наоборот.

Преобразование информации, представленной в форме намагниченности, в электрическое напряжение и обратно является также основной задачей спинтроники - отрасли микроэлектроники, использующей транспортные свойства спинполяризованных электронов. В настоящее время эта задача решается с помощью явления гигантского магнитного сопротивления «на считывание» и магнитного действия электрического тока «на запись». Оба явления требуют создания сложных и дорогостоящих электрических схем, при протекании тока в которых возникают большие энергетические потери.

Одним из наиболее перспективных решений названных проблем является использование магнитоэлектрического (МЭ) эффекта в однофазных мультиферроиках или двухфазных мультиферроичных системах типа «пьезоэлектрик – магнитоэлектрический феррит» (магнитоэлектрических (МЭ) композитов). Данные объекты на уровне материала обладают

способностью преобразовывать энергию магнитного поля в электрические сигналы и наоборот, что обеспечивает им экономичность и быстрое действие.

Впервые предположение о возможности сосуществования магнитного и электрического порядка в однородном кристаллическом теле было сделано Пьером Кюри [1]. Экспериментально такие соединения были обнаружены в середине XX века и названы сегнетомагнетиками. В 1960 году Д. Н. Астровым был открыт первый из них, оксид хрома (III) Cr_2O_3 [2, 3], который и по настоящее время остается одним из наиболее высокоэффективных однофазных мультиферроиков. Примерно в это же время Г. А. Смоленским с сотр. были синтезированы первые железосодержащие соединения со структурой перовскита [4], сочетающие в себе сегнетоэлектрические и ферро(антиферро)магнитные свойства.

На протяжении примерно полувека мультиферроики являлись узкой и малопопулярной областью исследований, однако с начала XXI века интерес к ним значительно возрос в связи с сообщениями об обнаружении гигантских магнитоэлектрических низкотемпературных эффектов в манганите тербия [5] и в эпитаксиальных тонких пленках BiFeO_3 [6], а также благодаря получению высокотемпературных однофазных материалов, проявляющих свойства мультиферроиков при температурах близких к комнатным. Несмотря на существенный прогресс, достигнутый в последнее время в исследовании однофазных мультиферроичных систем, приходится констатировать, что в большинстве из них МЭ свойства проявляются при низких температурах, а сами эффекты невелики. Таким образом, актуальной задачей является поиск новых потенциальных однофазных соединений и твердых растворов, сочетающих в себе сегнетоэлектрические и магнитные свойства в диапазоне комнатных температур.

Наиболее перспективными в плане практического использования в настоящее время следует признать двухфазные мультиферроичные системы - МЭ композиционные материалы. Кроме высоких температур фазовых переходов и лучшей на сегодняшний день эффективности МЭ преобразования к их преимуществам нужно отнести технологичность, возможность произвольного выбора пьезоэлектрической и магнитоэлектрической компонент и изменения состава и свойств композитов в широких пределах, а также сохранение на достаточно высоком уровне параметров исходных материалов, что может оказаться полезным при конструировании на их основе различных приборов и технических устройств.

Исследования МЭ композитов начались в 1970-е годы в Голландии сотрудниками научно-исследовательской лаборатории фирмы "Philips" и в течение двух последующих десятков лет данная область исследований была малопопулярна. Нарастающая волна научного интереса к данным объектам началась в 1990-е годы, тогда же начались интенсивные исследования МЭ композиционных материалов одной из научных групп коллектива кафедры общей и

неорганической химии Ростовского государственного (ныне Южного федерального) университета с участием автора настоящей работы.

Гомо- и гетерофазные мультиферроичные системы, несмотря на четвертьвековой опыт активных исследований, продолжают приковывать к себе все нарастающее внимание. Так, если в середине 1990-х годов ежегодное число публикаций по данной тематике составляло 2-3 десятка, то в последние несколько лет оно только в издательстве Elsevier исчисляется сотнями и имеет стойкую тенденцию к увеличению.

Как показывает анализ имеющихся литературных данных, в настоящее время исследован целый ряд феррит-пьезоэлектрических систем, изучены пьезоэлектрические, магнитные и МЭ свойства множества двухфазных композитов, накоплен обширный фактический материал. В то же время, как показывает анализ литературных данных по этой проблеме, основное внимание исследователей посвящено смесевым и слоистым композитам, а гетероструктуры с другими типами связности практически не рассматриваются; не систематизировано влияние различных факторов (природы пьезоэлектрических и магнитострикционных фаз, их объемного соотношения, типа связности и др.) на эффективность МЭ преобразования, не выявлена взаимосвязь МЭ коэффициентов с параметрами чистых фаз, поэтому в описанных в литературе МЭ композитах величины коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ колеблются в широком диапазоне – от долей до нескольких десятков мВ/(см·Э); не уделяется должного внимания вопросам химического межфазного взаимодействия, проблемам подготовки исходных пьезоэлектрических и магнитострикционных фаз, хотя во многих системах «пьезоэлектрик – феррит» именно эти моменты являются ключевыми.

Цель работы:

Разработка МЭ композитных гетероструктур и однофазных мультиферроиков с высокой эффективностью МЭ преобразования.

Задачи:

1. Разработка высокоэффективных композиций в двухфазных мультиферроичных системах на основе различных пьезоэлектрических и магнитострикционных прекурсорных оксидных фаз.

2. Выяснение факторов, влияющих на пьезоэлектрические и МЭ параметры композитных гетероструктур со связностями 3-3, 0-3, 3-0 (смесевые), 2-2 (слоистые), 1-3, 3-1, 1-1 (стержневые) (в их числе природа пьезоэлектрика и феррита, тип связности, соотношение фаз, способ их получения, легирование, предварительный обжиг пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, использование наноразмерных порошков пьезоэлектриков и ферритов, изменение толщины слоев и стержней и др.).

3. Исследование межфазных взаимодействий и их влияния на электрофизические и МЭ свойства композитов пьезоэлектрик – феррит.

4. Комплексное исследование диэлектрических, пьезоэлектрических и МЭ свойств композитов и выявление взаимосвязи эффективности МЭ преобразования с другими параметрами МЭ композитных гетероструктур, а также свойствами чистых фаз.

5. Разработка и оптимизация низкотемпературных золь-гель-методов синтеза магнитных, пьезоэлектрических и мультиферроичных материалов в субмикронном состоянии.

6. Исследование возможностей и оптимизация условий синтеза однофазных высокотемпературных мультиферроиков со структурами перовскита и Ауривиллиуса и комплексное исследование электрофизических и МЭ свойств.

Научная новизна

1. На основе всестороннего изучения процессов межфазных взаимодействий в системах «пьезоэлектрик - феррит» и пределов растворимости легирующих добавок в однофазных высокотемпературных мультиферроиках со структурами Ауривиллиуса, комплексного исследования факторов, влияющих на их диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства, использования оригинальных методов конструирования двухфазных гетероструктур с различными типами связности разработан комплексный химико-технологический подход, обеспечивающий получение гомо- и гетерофазных мультиферроичных композиций с высокой эффективностью МЭ преобразования.

2. Впервые получены смесевые композиты со связностями 3-0, 0-3 и 3-3 «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» с высокой эффективностью МЭ преобразования ($\Delta E/\Delta H$ до 120-140 мВ/(см·Э)) и стабильными свойствами, в том числе и на основе бессвинцовых пьезоматериалов. В системах «пьезоэлектрик – железиттриевый гранат» достигнуты рекордные в данном классе композитов значения коэффициентов МЭ преобразования ~ 10 мВ/(см·Э).

3. Разработаны новые способы получения стержневых и слоистых композитов: (1) для изготовления гетероструктур со связностью 2-2 методом спекания на основе технологии шликерного литья и (2) для получения композитов со связностями 2-2, 1-1, 1-3, 3-1 посредством склеивания нормированных по размеру и укладке керамических элементов, преимуществом которого является использование предварительно поляризованной в оптимальных условиях пьезокерамики. МЭ композиты «пьезоэлектрик – феррит-шпинель», полученные данными способами, характеризуются рекордно высокими коэффициентами МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ на частоте 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса): изготовленные способом (1) – до 190 мВ/(см·Э), способом (2) – до 500 мВ/(см·Э). Выявлены корреляции коэффициента $\Delta E/\Delta H$ и пьезочувствительностей g_{ij} композитов и чистых пьезоматериалов.

4. Разработаны низкотемпературные золь-гель-методы синтеза магнитных материалов (модифицированного феррита никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, железиттриевого граната (ЖИГ, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$), манганита свинца-лантана $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$) и мультиферроика BiFeO_3 с размерами частиц 20-50 нм из гелей на основе поливинилового спирта (ПВС), изучены механизмы протекания реакций. Показано, что в присутствии нитрата аммония в роли окислителя синтез $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ и BiFeO_3 может быть осуществлен при рекордно низких температурах – ~ 120 и $\sim 200^\circ\text{C}$ соответственно. Температуры синтеза $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ составляют 700 и 600°C соответственно, при этом введение нитрата аммония нецелесообразно.

5. Показано, что МЭ керамики на основе ферритов-шпинелей, как правило, не содержат посторонних фаз (за исключением некоторых композиций, содержащих твердые растворы на основе титаната натрия-висмута), но при этом имеет место сильное легирование пьезофазы композитов катионами, входящими в состав феррита. В системах пьезоэлектрик – ЖИГ (за исключением композитов на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0-0.2$) межфазное взаимодействие приводит к образованию новых флюоритоподобных фаз – кубического ZrO_2 или $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора. В обоих типах композитов процессы взаимодействия фаз происходят за счет преимущественной диффузии катионов, входящих в состав ферритов, в сторону пьезоэлектрической составляющей, и их удается полностью (в случае МЭ композитов на основе модифицированного феррита никеля) или почти полностью (в случае композитов на основе ЖИГ) преодолеть при переходе к гетероструктурам со связностью 0-3 за счет существенного снижения температур спекания МЭ керамики вследствие использования для ее получения нанопорошков магнитных материалов. Процессы межфазного взаимодействия в системах на основе лантансодержащих манганитов приводят либо к полному, либо частичному взаимному растворению фаз в результате двухсторонней диффузии катионов, входящих в состав каждой из них, и никакие способы получения композитов пьезоэлектрик – манганит не позволяют их полностью подавить.

6. Впервые на основе известной полуэмпирической модели обосновано, что получение потенциальных мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ (где $\text{B}^{3+} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Sc}, \text{Y}, [\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$) со структурой перовскита при атмосферном давлении и с применением небольших давлений (20 МПа) в чистом виде затруднено или невозможно вследствие дестабилизации структур либо по параметрам напряженности, либо по параметрам направленности связей. Методом твердофазного синтеза при атмосферном давлении удастся синтезировать лишь $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ с относительно небольшим содержанием посторонних фаз.

7. Исследованы возможности гетеровалентного легирования фаз Ауривиллиуса магнитными катионами по позициям В, установлены пределы существования твердых растворов

в системах $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$, $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{\delta}\text{O}_{3m+3}$. Показано, что большинство полученных однофазных продуктов (кроме образцов системы $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$) демонстрирует пьезоактивность ($d_{33} \approx 1.5-7.5$ пКл/Н, $g_{33} \approx 0.3-5$ мВ·м/Н). Керамики систем $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{\delta}\text{O}_{3m+3}$ претерпевают фазовые переходы в интервале температур 300-400°C и под действием постоянного магнитного поля предположительно в ферромагнитной точке Кюри демонстрируют магнитодиэлектрический эффект, величина которого в максимуме достигает 50% при приложении постоянного магнитного поля 1 Тл.

Практическая значимость работы

Разработан комплекс химико-технологических мер, обеспечивающих получение гетерофазных мультиферроичных композиций с высокой эффективностью МЭ преобразования и заданными диэлектрическими и пьезоэлектрическими свойствами. Разработаны способы получения высокоэффективных смесевых и слоистых МЭ композитов на основе модифицированного феррита никеля и пьезоэлектриков различной природы (в том числе бесвинцовых пьезоматериалов) с высокой эффективностью МЭ преобразования и стабильными свойствами, перспективных для изготовления на их основе датчиков постоянных и переменных магнитных полей, удвоителей частоты, приборов для бесконтактного определения силы тока в электрических кабелях и др. Предложен лабораторный способ получения стержневых композитов со связностями 1-1, 1-3, 3-1 с использованием клеевого связующего, позволяющий получать образцы для проведения научных исследований с целью экспериментальной проверки теоретических моделей, описывающих их свойства. Разработаны золь-гель-методы синтеза модифицированного феррита никеля, железоиттриевого граната, манганита свинца-лантана, феррита висмута, позволяющие получать продукты в виде наноразмерных порошков, перспективных для использования в покрытиях, нанокompозитах, феррожидкостях и т.п., а также интересных как потенциальные объекты для спинтроники. Перспективность применения разработанных композиционных материалов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальных устройствах, разработанных в научно-образовательном центре «Магнитоэлектрические материалы и устройства» МИРЭА (г. Москва) и ООО «Пьезооксид» (г. Ростов-на-Дону).

Положения, выносимые на защиту

1. Новые низкотемпературные золь-гель-методы синтеза порошковых магнитных материалов (модифицированного феррита никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, железо-иттриевого

граната $Y_3Fe_5O_{12}$, манганита свинца-лантана $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$) и мультиферроика $BiFeO_3$ в наноразмерном состоянии из гелей на основе поливинилового спирта (ПВС).

2. Высокоэффективные МЭ смесевые композиты «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» и «пьезоэлектрик – феррит-гранат» со стабильными свойствами, в том числе на основе бессвинцовых пьезоматериалов, демонстрирующие на частотах порядка 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса) величины МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ до 120-140 мВ/(см·Э) и 10 мВ/(см·Э) соответственно.

3. Химические межфазные взаимодействия в МЭ керамиках на основе ферритов-шпинелей (на уровне одностороннего легирования пьезофазы катионами, входящими в состав феррита), железоиттриевого граната (приводящие к образованию посторонних флюоритоподобных фаз) и лантансодержащих манганитов (как двухсторонний процесс взаимного легирования фаз композитов вплоть до полного взаимного растворения), и способы их подавления.

4. Комплекс химико-технологических приемов, обеспечивающих повышение эффективности МЭ преобразования смесевой МЭ керамики. В их числе: предварительный обжиг пьезоматериалов; использование в качестве пьезоэлектрической составляющей композитов преимущественно сегнетомягких пьезоматериалов (ЦТС-36, ЦТС-19, ЦТСНВ-1 и др.); переход к композитам со структурой «ядро-оболочка» со связностью 0-3. Факторы, оказывающие негативное влияние на эффективность МЭ преобразования: переход к смесевым гетероструктурам со связностями 3-0 и 3-3 (если обе фазы представляют собой тонкодисперсные порошки пьезоэлектрика и феррита); использование для спекания МЭ керамики метода горячего прессования, использование стекло- и ряда других добавок.

5. Метод изготовления слоистых композитов, основанный на технологии шликерного литья, позволяющий получать гетероструктуры со связностью 2-2 с коэффициентами МЭ преобразования до 190 мВ/(см·Э).

6. Способ получения стержневых и слоистых МЭ гетероструктур «пьезоэлектрик - магнестрикционный феррит» со связностями 2-2, 1-3, 3-1, 1-1, преимуществом которого является применение пьезоэлектрической керамики, предварительно поляризованной в оптимальных условиях. Способ позволяет получать композиты с рекордной эффективностью МЭ преобразования до 500 и 15 мВ/(см·Э) в системах «ЦТС – модифицированный феррит никеля» и «ЦТС – железоиттриевый гранат» соответственно.

7. Теоретическое обоснование возможностей синтеза твердых растворов $BiFe_{0.5}B_{0.5}O_3$ ($B = Cr, Mn, Sc, Y, [Ni_{0.5}Ti_{0.5}], [Mg_{0.5}Ti_{0.5}], [Ni_{0.75}W_{0.25}], [Mg_{0.75}W_{0.25}], [Mg_{0.67}Nb_{0.33}], [Ni_{0.67}Nb_{0.33}]$) со структурой перовскита.

8. Однофазные мультиферроики со структурами Ауривиллиуса в системах $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$, обладающие магнитодieleктрическим эффектом, величина которого в максимуме при температуре $\sim 350^\circ\text{C}$ составляет $\sim 50\%$ в постоянном магнитном поле 1 Тл.

Апробация результатов

Материалы диссертации докладывались на следующих конференциях и симпозиумах всероссийского и международного уровня: II and III International conferences on magnetoelectric interaction phenomena in crytalls (Askona (Switzerland), 1993 and Novgorod, 1996), International symposium and exhibition «Ferro-, piezoelectric materials and their applications» (Moscow, 1994), 12-й Международный Симпозиум ОДРО-12 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Лео, 2009), Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель-синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем» (Суздаль, 2014), International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” (Азов, 2015), Третий международный молодежный симпозиум “Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)” (Туапсе, 2015), XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» (Иваново, 2015), XX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (г. Екатеринбург, 2016).

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 38 работ, в том числе 22 статьи в центральных российских и зарубежных журналах из перечня ВАК, 20 из которых опубликованы в журналах, цитируемых в Scopus и Web of Science, а также зарегистрировано 2 объекта ноу-хау.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, литературного обзора и экспериментальной части, заключения, списка цитируемой литературы, приложения. Работа изложена на 327 страницах машинописного текста, содержит 44 таблицы, 149 рисунков. Библиография включает 418 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

I. МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫЕ СИСТЕМЫ И МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

I.1. Классификация и терминология мультиферроичных систем

Мультиферроики делятся на две большие группы – индивидуальные соединения (или твердые растворы) и гетерогенные системы, состоящие из магнитострикционной и пьезоэлектрической фаз (магнитоэлектрические (МЭ) композиционные материалы). В настоящее время и те, и другие принято называть мультиферроичными системами, хотя совсем недавно в научной литературе они обозначались понятиями «сегнетомагнетик» или «магнитоэлектрик».

Термин «мультиферроик» (multiferroic) первоначально был введён Гансом Шмидом [7] для обозначения среды, в которой одновременно присутствуют хотя бы два из трёх видов упорядочения – ферромагнитное (антиферромагнитное) (ferro(antiferro)magnetics), сегнетоэлектрическое (ferroelectrics) и сегнетоэластическое (ferroelastics) (рис.I.1). Таким образом, появление корня «ферроик» в слове «мультиферроик» связано с желанием категоризировать материалы, в которых позволено формирование упорядоченных переключаемых областей. Так как такие области могут быть сформированы в случае сегнетоэлектрика, ферромагнетика или ферроэластика, первичные ферроики – среды, имеющие один из таких видов упорядочения.

Понятие «сегнетомагнетик» (seignetomagnetic, ferroelectromagnetic) используется преимущественно в русскоязычной литературе и в настоящее время практически вытеснено термином «мультиферроик», хотя в недавнем обзоре [8] авторы используют их как равнозначные.

В работе [9] предпринята попытка разграничения терминов «сегнетомагнетик», «мультиферроик» или «магнитоэлектрик». По мнению авторов [9], к мультиферроикам не следует относить материалы с антиферроидным упорядочением. Антиферроик можно определить как вставленные друг в друга ферроидные подрешетки, эквивалентность которых ведет к макроскопической компенсации. Так как в случае антиферроидных доменных областей прямое переключение невозможно из-за макроскопической компенсации, антиферроики в строгом смысле не принадлежат к данной группе соединений. Однако такой взгляд не получил широкого распространения.

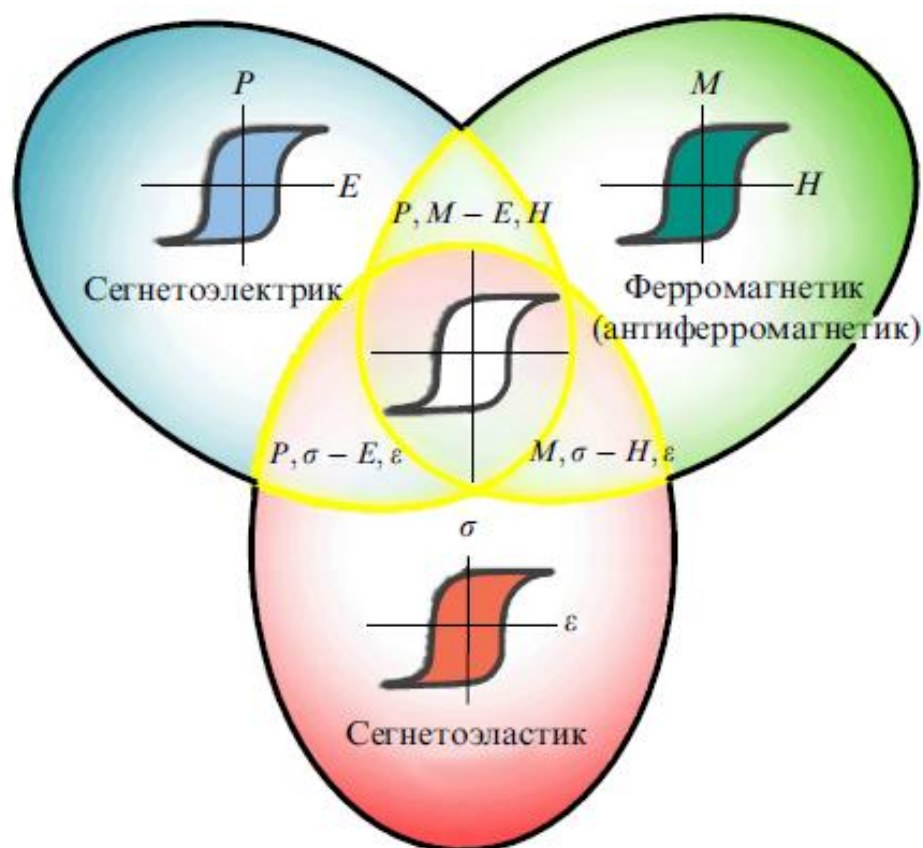


Рис. 1.1. Три класса «ферроупорядоченных» веществ, каждый из которых характеризуется соответствующими петлями гистерезиса: $P(E)$ – поляризация – напряженность электрического поля; $M(H)$ – намагниченность – напряженность магнитного поля; $\sigma(\epsilon)$ – механическое напряжение – деформация. Мультиферроики лежат на пересечении этих множеств: $P, M - E, H$ – область, соответствующая сегнетомагнетикам; $P, \sigma - E, \epsilon$ – сегнетоэлектрикам с сегнетоэластичными свойствами; $M, \sigma - H, \epsilon$ – веществам с магнитным и сегнетоэластическим упорядочением [8].

1.2. Магнитоэлектрические взаимодействия и магнитоэлектрические эффекты в мультиферроичных системах

Физика магнитоэлектричества относится к фундаментальной проблеме взаимосвязи электрических и магнитных явлений. Несмотря на внешнюю схожесть, эти понятия подразумевают разные по своей природе эффекты. Электромагнитные явления тесно связаны с электродинамикой, т.е. возникают только при движении электрических зарядов или при изменении магнитных и электрических полей во времени. МЭ эффекты не ограничиваются динамическими явлениями: даже статическое электрическое поле порождает намагниченность, а статическое магнитное — электрическую поляризацию. С практической точки зрения это может быть большим преимуществом, поскольку позволяет избежать тепловых потерь, связанных с электрическими токами. Возникает возможность создания магнитов, которые бы включались и

выключались подачей не тока, а постоянного электрического напряжения и, подобно постоянным магнитам, не требовали расхода энергии для поддержания намагниченного состояния [8].

МЭ взаимодействие в веществах порождает множество эффектов, которые в соответствующих условиях могут быть обнаружены экспериментально. В обзоре [10] перечислено 17 эффектов, имеющих МЭ природу, многие из которых ждут экспериментального подтверждения и могут наблюдаться как в МЭ композиционных материалах, так и в однофазных мультиферроиках.

Прежде всего следует выделить среды, симметрия которых допускает существование *линейного МЭ эффекта*, т.е. возникновение электрической поляризации, пропорциональной магнитному полю, и намагниченности, пропорциональной электрическому полю (обратный МЭ-эффект):

$$M_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} E_j ; P_i = \frac{\alpha_{ij}}{4\pi} H_j \quad (I.1)$$

где M - намагниченность, E – напряженность электрического поля, P - поляризация, H – напряженность магнитного поля, α_{ij} — тензор МЭ эффекта. Приведенные формулы связывают векторы с различными трансформационными свойствами относительно операций инверсии пространства (P) и времени (T): полярные векторы P и E , меняющие знак при инверсии пространства и остающиеся неизменными при инверсии времени (т.е. P -нечетные, T -четные), и аксиальные векторы M и H (T -нечетные, P -четные). Таким образом, необходимым условием существования линейного МЭ эффекта в веществе является нарушение P - и T -четности по отдельности, но сохранение комбинированной PT -четности, что резко сужает круг объектов.

Впервые теоретическое предсказание линейного МЭ эффекта было сделано Дзялошинским в 1959 г. для Cr_2O_3 [11], а через год Д.Н. Астров зафиксировал намагниченность, наведенную электрическим полем [3]. Вскоре В. Фолен, Г. Радо и Э. Сталдер [12] измерили в Cr_2O_3 электрическую поляризацию, наведенную магнитным полем. В обоих случаях эффект являлся продольным, т.е. векторы наведенных поляризации и намагниченности параллельны.

В средах с магнитным и электрическим упорядочением помимо линейного МЭ эффекта можно ожидать МЭ эффекты более высоких порядков по электрическому и магнитному полю (квадратичных, кубических), а также переключения электрической поляризации магнитным полем и наоборот. МЭ эффекты могут проявляться также в виде индуцированных электрическим полем магнитных фазовых переходов и обратных эффектов.

Характерным свойством мультиферроиков является также магнитодиэлектрический эффект, т.е. зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля. Относительные изменения диэлектрической проницаемости при приложении магнитного поля величиной ~ 1 Тл

достигают нескольких десятков или сотен процентов в орторомбических редкоземельных манганитах RMnO_3 ($R = \text{Eu, Gd, Tb, Dy}$) [13]. Магнитодиэлектрический эффект также проявляется как изменение диэлектрической проницаемости при установлении магнитного упорядочения и возникновении сегнетоэлектрической поляризации в мультиферроиках.

Магнитоэлектрические и сегнетоэлектрические свойства могут проявляться в магнитооптических свойствах материалов. Так, линейные и квадратичные МЭ-эффекты обнаруживают себя в виде изменения угла вращения поляризации света в эффекте Фарадея (электромагнитооптический эффект) или зависимости коэффициента поглощения от взаимной ориентации волнового вектора и тороидного момента [14, 15].

Обширную группу мультиферроиков образуют среды с неоднородным распределением магнитного параметра порядка. Период пространственной модуляции намагниченностей подрешёток в таких веществах может на несколько порядков превосходить размер элементарной ячейки. Неоднородное МЭ взаимодействие проявляется в виде пространственно модулированных спиновых структур, наведённых электрической поляризацией, или в виде обратного эффекта – электрической поляризации, индуцированной такими структурами. Последний сценарий возникновения сегнетоэлектричества настолько распространён среди мультиферроиков, что намечается тенденция делить мультиферроики на два класса не по происхождению электрической поляризации, а по типу доминирующих МЭ взаимодействий: однородному или неоднородному [16]. Неоднородные МЭ эффекты с точки зрения симметрии подобны флексоэлектрическим (от лат. *flexus* — изогнутый) явлениям в кристаллах, состоящим в возникновении электрической поляризации, вызванной градиентом деформации. Действительно, если рассмотреть кристалл с центром симметрии, подвергнутый внешнему механическому воздействию, то можно заметить, что только при изгибе в кристалле нарушается инверсионная симметрия и выделяется, согласно принципу Кюри, полярное направление вдоль градиента механического напряжения, что создаёт необходимое условие для возникновения электрической поляризации. В случае сред с магнитным упорядочением тот же результат получается при наличии спиновой циклоиды, которая в отличие от геликоиды, являющейся аналогом деформации кручения, выделяет в кристалле полярное направление. Данный механизм образования поляризации (в литературе часто называемый "спиральным") оказался очень удобной моделью для объяснения и предсказания МЭ явлений, связанных с несоразмерными магнитными структурами. Получили естественное объяснение скачки поляризации в соединениях BiFeO_3 и BaMnF_4 , а также наблюдаемые эффекты в орторомбических манганитах типа RMnO_3 , такие как поворот электрической поляризации на 90° под действием магнитного поля, опрокидывающего плоскость спирали, и эффект переключения направления вращения спиновой циклоиды под действием электрического поля. В большинстве соединений

МЭ-эффекты, связанные с образованием, разрушением, трансформацией или переориентацией плоскости спиновых циклоид, наблюдаются при низких температурах и больших магнитных полях (в несколько единиц или десятков Тл).

Следует отметить существование в мультиферроичных системах резонансного МЭ эффекта, который проявляется в смещении линии ферромагнитного резонанса (ФМР) при воздействии на материал электрического поля.

Наибольшее число публикаций посвящено исследованию в мультиферроичных системах (в особенности в МЭ композиционных материалах) МЭ эффекта, сущность которого заключается в преобразовании энергии переменного магнитного поля в электрические сигналы. При воздействии на МЭ композит переменного магнитного поля частицы магнитострикционной фазы деформируются, вызывая в композите механические напряжения. Эти напряжения передаются частицам пьезоэлектрика и порождают его поляризацию, то есть появление электрического заряда. Величина заряда пропорциональна напряжённости переменного магнитного поля при условии, что пьезоэлектрическая и магнитострикционная фазы композита находятся соответственно в наполяризованном и намагниченном состоянии. Возможен и обратный эффект, то есть появление намагниченности при воздействии на материал переменного электрического поля. Как известно, электрическая поляризация достигается выдержкой материала в постоянном электрическом поле, в результате чего пьезоэлектрик сохраняет наполяризованное состояние и после снятия поля. Что касается магнитострикционной фазы композита, то она может находиться в намагниченном состоянии только в присутствии внешнего постоянного магнитного поля. Поэтому в магнитострикционных преобразователях обычно имеется либо дополнительная обмотка с постоянным током, либо постоянный магнит, создающий подмагничивающее поле. При соблюдении этих условий магнитострикция становится нечётным эффектом, при этом справедливы линейные соотношения между параметрами магнитного и электрического поля, то есть имеет место линейный МЭ эффект. Преимущественно его исследованию в мультиферроичных системах посвящена и настоящая работа.

II. ГЕТЕРОГЕННЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫЕ СИСТЕМЫ (МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ)

Магнитоэлектрические (МЭ) композиционные материалы – твердые гетерогенные системы, состоящие из двух активных фаз, пьезоэлектрической и магнитострикционной. По сравнению с однофазными мультиферроиками МЭ композиты обладают целым рядом преимуществ. Кроме высоких температур фазовых переходов и лучшей на сегодняшний день эффективности МЭ преобразования к их преимуществам нужно отнести технологичность, возможность произвольного выбора пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент и изменения состава и свойств композитов в широких пределах, а также сохранение на достаточно высоком уровне параметров исходных материалов, что может оказаться полезным при конструировании на их основе различных приборов и устройств.

В основе конструирования МЭ композитов лежит комплекс физико-химических принципов, применяемых при получении активных композитов.

II.1. Принципы конструирования активных композитов

Принципы конструирования активных композитов широко освещены в литературе, посвященной как композиционным материалам в целом [17–19], так и активным композитам специфического назначения [20–24]. К наиболее значимым из них относятся связность, симметричные представления, вопросы межфазного взаимодействия, перколяция и некоторые другие.

II.1.1. Связность

Связность является ключевым принципом конструирования многофазных систем, так как их физические свойства могут изменяться на несколько порядков в зависимости от того, каким образом соединены между собой фазы композита. Каждая фаза композита может распространяться в одном, двух или трех измерениях либо же ее частицы могут быть изолированы друг от друга. С учетом этого количество типов связности в двухфазных композитах ограничивается десятью, все они наглядно представлены на рис. II.1.

В общем случае число возможных вариантов связности можно рассчитать по формуле

$$N = \frac{(n+3)!}{3!n!} \quad (\text{II.1}),$$

где n – число фаз композита (чем оно больше, тем больше вариантов).

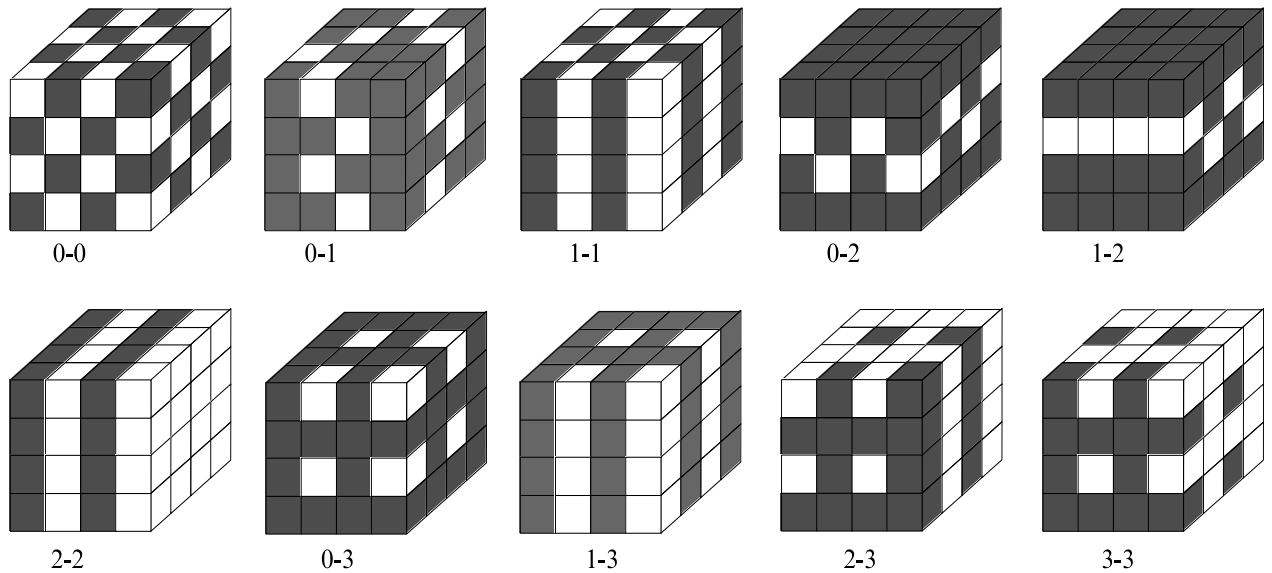


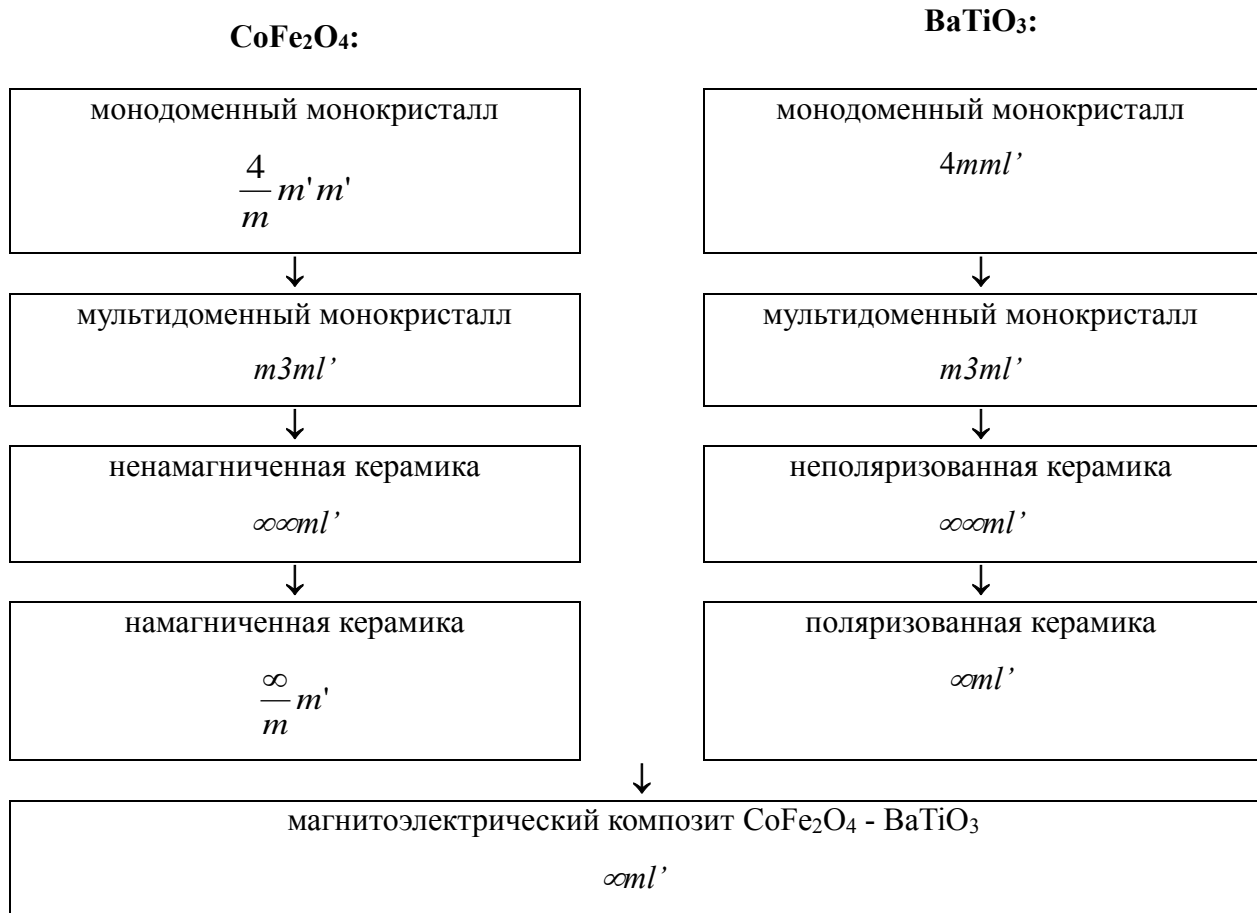
Рис. II.1. Типы связности в двухфазных композитах

II.1.2. Симметричные представления

Свойства композитов делятся на аддитивные (sum properties), комбинационные (combination properties) и новые, или свойства продукта (product properties). При этом справедлив принцип Неймана - постулат, устанавливающий связь симметрии макроскопических физических свойств объекта с симметрией его внешней формы [25, 26]. Согласно принципу Неймана, группа симметрии любого физического свойства должна включать в себя все элементы точечной группы симметрии кристалла, т. е. физическое свойство может обладать более высокой симметрией, чем точечная группа кристалла. Принцип Неймана утверждает лишь возможность существования у кристалла свойств, удовлетворяющих указанному условию, но не требует их обязательного наличия, т. е. он является необходимым, но недостаточным условием существования у кристалла конкретных физических свойств.

Наряду с принципом Неймана в кристаллофизике существует ещё один симметричный постулат — принцип Кюри. В отличие от принципа Неймана, связывающего симметрию свойств и симметрию кристалла, не испытывающего внешних воздействий, принцип Кюри позволяет определить симметрию кристалла под внешним воздействием.

На рис. II.2 схематично представлен вывод группы симметрии для поликристаллического МЭ композита типа пьезоэлектрик-феррит в параллельных магнитном и электрическом полях.



*Рис. II.2. Вывод группы симметрии для поликристаллического
 МЭ композита CoFe₂O₄ - BaTiO₃
 в параллельных магнитном и электрическом полях [24]*

II.1.3. Категории свойств композитов

II.1.3.a. Аддитивные свойства (*sum properties*)

В случае аддитивных свойств композитов коэффициенты, их характеризующие, определяются суммой коэффициентов составляющих фаз. Так, жесткость композита регулируется упругими жесткостями его составляющих, а также зависит от типа связности. Коэффициенты жесткости композита будут принимать промежуточные значения между входящими в его состав фазами.

Для иллюстрации *sum properties* может быть использована также диэлектрическая проницаемость (рис. II.3), которая при параллельном и последовательном соединении двух фаз композита может быть рассчитана соответственно по формулам:

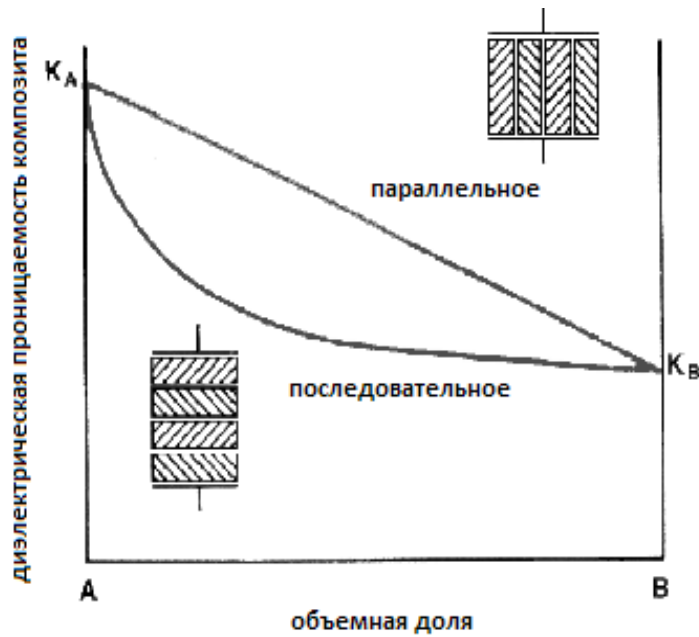


Рис. II.3. Диэлектрическая проницаемость как пример аддитивных свойств композитов

$$\varepsilon = v_A \varepsilon_A + v_B \varepsilon_B \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{1}{\varepsilon} = \frac{v_A}{\varepsilon_A} + \frac{v_B}{\varepsilon_B} \quad (\text{II.3})$$

где v - объемные доли фаз.

Модели параллельного и последовательного соединения фаз представляют собой два крайних случая, при этом максимальные значения аддитивного свойства получаются при параллельном, минимальные — при последовательном соединении фаз. Очевидно, что другие правила соединения фаз будут лежать между этими двумя крайностями.

II.1.3.б. Комбинационные свойства (*combination properties*)

Примером комбинационного свойства, представляющим интерес для электромеханических устройств, является скорость звука, которая зависит от модулей Юнга и плотностей составляющих композит фаз. Например, в случае стержневого композита скорость звука имеет разные значения в случае продольной и поперечной ориентации стержней согласно формулам:

$$V_L = \sqrt{\frac{(E_f - E_m)v_f + E_m}{(\rho_f - \rho_m)v_f + \rho_m}} \quad \text{при продольной ориентации стержней} \quad (\text{II.4})$$

$$V_t = \sqrt{\frac{E_m(1 + 2nv_f)}{(\rho_m + (\rho_f - \rho_m)(1 - nv_f))}} \quad \text{при поперечной ориентации} \quad (\text{II.5}),$$

$$\text{где } n = \frac{(E_f / E_m) - 1}{(E_f / E_m) + 2} \quad (\text{II.6}).$$

Анализ формул показывает, что в гораздо большей степени скорость звука изменяется при продольной ориентации, чем в случае поперечной (рис. II.4). Так как плотность и жесткость по-разному зависят от объемной доли, это различие и вызывает комбинационное свойство, выражающееся в том, что у композита оно лежит вне диапазона, ограниченного параметрами чистых фаз. Это особенно хорошо видно по изменению скорости звука в композите с поперечной ориентацией стержней, при этом композит с продольной ориентацией ведет себя более «нормально».

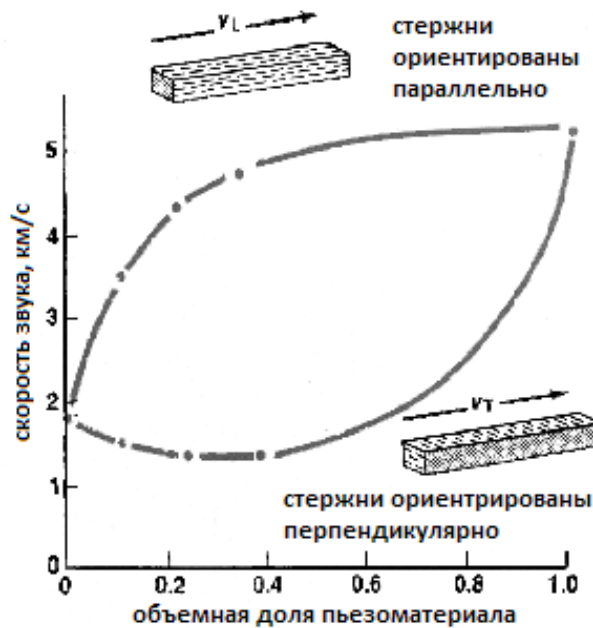


Рис. II.4. Скорость звука как пример комбинационных свойств композитов

II.1.3.в. «Новые» свойства, или свойства продукта (product properties)

Наконец, новые свойства еще сложнее и интереснее. Для возникновения «нового» свойства используются различные свойства двух фаз композита с получением третьего через их взаимодействие, при этом сочетание двух различных фаз в одном рабочем теле композита часто вызывает неожиданный результат. Комбинируя различные свойства двух или более фаз, можно получить удивительные свойства у композита, не присущие входящим в их состав фазам по отдельности. Действительно, если фаза А обладает свойством $dY = k_A dX$, а фаза В - свойством $dZ = k_B dY$, то комбинация А и В в одном рабочем теле приводит к возникновению нового свойства $dZ = k_A k_B dX$. В таблице II.1 приведены некоторые примеры «новых» свойств композитов. Подробнее охарактеризуем некоторые из них.

В качестве примера можно привести используемый в технике полупроводников эвтектический сплав антимонид индия — антимонид никеля (InSb — NiSb), позволяющий

усилить магниторезистивный эффект в гальваномагнитных датчиках в несколько раз по сравнению с соответствующими однородными полупроводниками. Электропроводность антимонида никеля на два порядка больше собственной проводимости слаболегированного антимонида индия n-типа. Качественно изменение магнитосопротивления в сплаве InSb — NiSb можно объяснить тем, что хорошо проводящие включения закорачивают холловское поле, искривляя линии тока в матрице. Увеличение пути протекания тока приводит к возрастанию общего сопротивления материала.

Таблица II.1. «Новые» свойства двухфазных композитов

свойство фазы А	свойство фазы В	«новое» свойство композита
Термическое расширение	электропроводность	положительный температурный коэффициент сопротивления
магнитострикция	пьезоэлектричество	магнитоэлектричество
эффект Холла	электропроводность	магниторезистивный эффект
фотопроводимость	электрострикция	фотострикция
сверхпроводимость	адиабатическое размагничивание	электротермический эффект
термическое расширение	пьезоэлектричество	пироэлектричество

Другой пример «нового» свойства использован в работе композиционного сверхпроводникового стабилизатора. Сверхпроводящий кабель изготовлен из Nb_3Sn и обшит парамагнитной керамикой $CdCr_2O_4$. Температурные колебания заставляют части сверхпроводящего кабеля вернуться к нормальному металлическому поведению, тем самым уменьшая сверхпроводниковый электрический ток, генерирующий окружающее магнитное поле. Уменьшение магнитного поля размагничивает парамагнитное соединение $CdCr_2O_4$ и снижает его температуру. Это в свою очередь охлаждает кабель Nb_3Sn , заставляя его вернуться в сверхпроводящее состояние.

Наконец, важнейшим примером «нового» свойства является магнитоэлектрический (МЭ) эффект в композиционных материалах типа «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит». Впервые подобные системы были изготовлены и изучены в середине 70-х годов XX века учеными научно-исследовательской лаборатории фирмы Philips (Нидерланды) [27–32]. МЭ композиты были получены методом направленной кристаллизации из сегнетоэлектрика $BaTiO_3$ и ферромагнетика $CoFe_2O_4$. При приложении магнитного поля к композиту ферритовые зерна меняют свою форму вследствие магнитострикции, деформации передаются пьезоэлектрическим зернам, в результате чего возникает электрическая поляризация. МЭ эффект такого композита в сто раз больше, чем у Cr_2O_3 .

II.1.4. Взаимодействие фаз в композиционных материалах и термодинамика композиционных систем

Основная сложность часто заключается не в сборке отдельных компонент композита, а в образовании между ними прочного и специфического соединения. При этом большую роль играет предварительный анализ граничных процессов, происходящих в системе. Межфазное взаимодействие оказывает влияние на прочность связи составляющих композита, возможность химических реакций на границе и образование новых фаз, формируя такие характеристики композита, как термостойкость, устойчивость к действию агрессивных сред, прочность и другие важные эксплуатационные характеристики нового материала. Межфазное взаимодействие оказывает непосредственное влияние на формирование сильных или слабых связей между компонентами композита, что определяет его прочность, вязкость разрушения, термостойкость и другие свойства. Поэтому управление процессом межфазного взаимодействия является важным звеном в формировании свойств композита.

При создании композиционных материалов руководствуются *условиями совместимости* фаз и стабильности поверхности раздела [19]. Для того чтобы композит обладал стабильными свойствами при повышенных температурах, его компоненты должны быть *химически совместимы*. Понятие химической совместимости включает в себя понятие термодинамической и кинетической совместимости. Термодинамическая совместимость – это способность элементов композита находиться в состоянии термодинамического равновесия неограниченное время при температурах получения и эксплуатации. Кинетическая совместимость – способность фаз находиться в состоянии метастабильного равновесия, контролируемого такими факторами, как адсорбция, скорость диффузии, скорость химических реакций. Составляющие композита, даже если они термодинамически несовместимы, в определенных температурно-временных интервалах могут быть совместимы кинетически и достаточно надежно работать.

Наряду с химической совместимостью при создании композита важно обеспечить *механическую совместимость*, т.е. соответствие упругих констант, коэффициентов термического расширения и показателей пластичности составляющих композита, позволяющих достигнуть прочности связи для передачи напряжений через границу [19].

Внутренние поверхности контакта разнородных составляющих композита (переходная область, в пределах которой происходит физико-химическое и механическое взаимодействие между ними) играют особую, а зачастую и определяющую роль в получении материала с требуемым комплексом свойств.

Большинство композиционных материалов – представители термодинамически неравновесных открытых систем, для которых характерно наличие развитой сети внутренних

границ раздела, градиентов химических потенциалов элементов в матрице и наполнителе. Градиенты являются движущей силой процессов межфазного взаимодействия в системе, фазовых переходов, взаимной диффузии, химических реакций и др. Эти явления обусловлены тем, что в поверхностных слоях на межфазной границе вследствие разного состава и строения соприкасающихся фаз и из-за различия в связях поверхностных атомов и молекул одной и другой фазы существует ненасыщенное поле межатомных, межмолекулярных сил.

В самом общем смысле поверхность – граница раздела между двумя контактирующими средами. Композиционные материалы – термодинамические системы с развитой сетью границ, в которых поверхностные явления имеют большое значение. Поверхностные явления удобно классифицировать в соответствии с объединенным уравнением первого и второго начал термодинамики, в которое входят основные виды энергии $dG = -SdT + VdP + \sigma dA + \sum \mu_i dN_i + \phi dq$, где G – энергия Гиббса; S – энтропия; T – температура; V – объем; P – давление; σ – поверхностное натяжение; A – площадь поверхности; $\mu_i dN_i$ – химический потенциал и число частиц в системе (атомов, молей), i -й – компонент; ϕ – электрический потенциал; q – количество электричества. В системах с высокоразвитой поверхностью вклад слагаемого σdA в общую энергию большой и его уменьшение может происходить либо за счет сокращения площади поверхности A (в случае поликристаллической пленки за счет коалесценции зерен при миграции границ), либо за счет уменьшения поверхностного натяжения σ , т.е. образования низкоэнергетических поверхностей раздела. При этом поверхностная энергия может переходить в другие виды энергии, что отвечает определенным поверхностным явлениям, таким как изменение реакционной способности, изменение диффузионной и кинетической активности, возникновение разнообразных электрических, магнитных явлений и др.

Важную группу составляют электрические поверхностные явления: поверхностная проводимость, поверхностный электрический потенциал, электронная эмиссия и др. [19]. Все они связаны с образованием на межфазной границе двойного электрического слоя в результате эмиссии электронов или специфической эмиссии ионов, а также ориентации диполей в поле поверхностных сил.

К поверхностным явлениям относятся также когезия, адгезия, смачивание и ряд других, играющих важную роль при разработке композитов.

Поверхностные явления имеют важное значение в фазовых процессах, на стадии зарождения фаз. Они создают энергетический барьер, определяющий кинетику процесса и возможность существования метастабильных состояний, а при контакте массивных фаз регулируют скорость тепло – и массообмена между ними.

Основная термодинамическая характеристика поверхности – поверхностное натяжение σ . Равновесие, т. е. минимум термодинамического потенциала системы при постоянных объеме,

температуре и химических потенциалах компонент, соответствует экстремуму площади поверхности A : минимуму при $\sigma > 0$ и максимуму при $\sigma < 0$. Явления, возникающие на границах раздела фаз, оказывают значительное влияние на поведение вещества. Избыточная энергия, связанная с наличием границ раздела, проявляется в действии сил поверхностного натяжения, которые заставляют контактирующие фазы изменять площади общих границ раздела. Стремление этой избыточной энергии к экстремуму может привести к перераспределению составляющих вещества вблизи границы – адсорбции. Кривизна границ раздела определяет условие механического равновесия, оказывающее в свою очередь влияние на химические потенциалы компонент системы, миграцию границ, фазовые переходы и др.

На основе термохимических законов можно определить направленность процессов, возможность осуществления химических реакций, определить влияние легирующих добавок на межфазное взаимодействие, а следовательно, оценить термодинамическую стабильность изучаемой системы.

II.1.5. Перколяция

Под перколяцией понимают наличие непосредственных контактов между частицами одной фазы в двух- и многофазных системах. Такие контакты обеспечивают транспортные свойства композита, например, тепло- и электропроводность. Важной характеристикой системы является предел перколяции, то есть такая концентрация составляющих композита, при которой свойства изменяются с максимальной крутизной (рис. II.5). При малой концентрации токопроводящей фазы нет контакта между частицами, и проводимость мала. При достижении определенной концентрации (предел перколяции) образуются «транспортные пути», и проводимость резко возрастает, а потом вновь слабо зависит от состава. Сочетание в МЭ композите пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, обладающих сильно отличающимися величинами удельного электрического сопротивления, может приводить к появлению перколяционного эффекта.

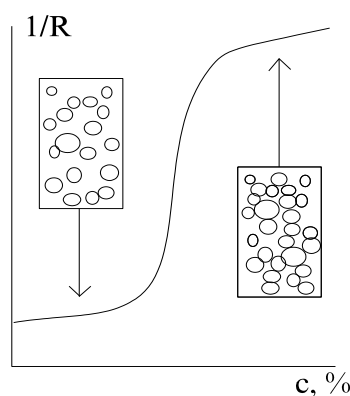


Рис. II.5. Перколяция в двухфазной системе

II.2. Смесевые магнитоэлектрические композиты

Смесевые МЭ композиты представляют собой двухфазные системы «пьезоэлектрик – магнитоотрицательный феррит» со связностями 0-3 и 3-0 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита и наоборот соответственно), а также 3-3 (взаимопроникающие каркасы двух фаз). Впервые смесевые МЭ композиты с изотропным характером распределения фаз были изготовлены методом выращивания из эвтектических расплавов *in situ* в системе Co-Fe-Ba-Ti-O [28, 33]. Величины коэффициентов МЭ преобразования оказались невысоки и составили 1-13 мВ/(см·Э). К данным объектам сохраняется интерес, так, в недавней работе [34] сообщается о МЭ свойствах образцов системы BaO – TiO₂ – CoO – Fe₂O₃, для которых $\Delta E/\Delta H = 3 - 5.6$ мВ/(см·Э), что коррелирует с данными работ [28, 33].

Наиболее простой способ изготовления композитов этого типа – керамическая технология, имеющая по сравнению с методом выращивания из расплавов ряд бесспорных преимуществ. Во-первых, она не требует сложного оборудования, не слишком трудоёмка и может быть использована для массового производства композитов. Во-вторых, она предоставляет возможность целенаправленного выбора пьезоэлектрической и магнитоотрицательной фаз и варьирования в широких пределах их соотношения, что позволяет создавать МЭ материалы с управляемыми свойствами. В-третьих, она позволяет проводить синтез пьезоэлектрической и магнитоотрицательной компонент независимо друг от друга в оптимальных для них условиях и изготавливать композиционную керамику при температурах значительно ниже температур плавления, благодаря чему можно исключить полностью или частично нежелательные межфазные взаимодействия.

II.2.1. Магнитоэлектрическая композиционная керамика на основе ферритов-шпинелей

Известные из литературы керамические МЭ композиты на основе ферритов-шпинелей представляют собой смеси пьезоэлектрика и феррита, спечённые в виде плотной [35–46] или пористой [47] керамики; другой разновидностью композитов этого типа являются материалы, в которых контакт между частицами пьезоэлектрика и феррита осуществляется с помощью полимерного связующего [48]. В рамках представлений [20–24] трехфазные МЭ системы «пьезоэлектрик – феррит – воздух» и «пьезоэлектрик – феррит – полимер» могут быть описаны как композиты со связностью 3-3-3, 3-0-3, 0-3-3, 3-3-0, 3-0-0, 0-3-0.

В ранних работах в качестве пьезоэлектрического компонента композитов использовался, как правило, титанат бария [29, 35, 36, 41]. В то же время большой интерес среди МЭ керамических материалов представляют системы, в которых в качестве пьезоэлектрической составляющей используется керамика типа цирконата-титаната свинца (ЦТС) [38–40, 42, 45–49].

Как по величине продольного пьезомодуля d_{33} , так и по значениям пьезочувствительности g_{33} материалы группы ЦТС существенно превосходят титанат бария и многие другие пьезоэлектрики, поэтому МЭ композиты на их основе широко исследуются. В последнее время наметилась тенденция к использованию в качестве пьезоэлектрических составляющих композитов бессвинцовых пьезоэлектриков.

Среди факторов, влияющих на величину коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ смесевых композитов, прежде всего следует выделить *соотношение фаз в композите*, которое можно произвольно менять при их изготовлении керамическим способом. Согласно экспериментальным данным [29, 35, 36, 41], зависимость МЭ коэффициентов от состава композита имеет максимум. Однако его положение изменяется в весьма широких пределах (от 40 [29] до 80 [35, 36] мол.% пьезоэлектрической компоненты). Согласно [29], положение максимума $\Delta E/\Delta H$ определяется совокупностью факторов: механическим контактом между частицами фаз, их коэффициентами температурного расширения, деполяризующими и размагничивающими полями. В работе [43] отмечается влияние электропроводности композиционных материалов на положение максимума $\Delta E/\Delta H$. С увеличением содержания феррита электропроводность возрастает, что снижает эффективность электрической поляризации композита, вследствие чего максимум $\Delta E/\Delta H$ смещается в сторону высоких концентраций пьезоэлектрической фазы. Очевидно, что количественная оценка большинства из перечисленных факторов затруднена, поэтому оптимальный состав композитов не может быть точно предсказан и в каждом конкретном случае должен определяться экспериментально.

Кристаллическая микроструктура МЭ керамики образована зёрнами пьезоэлектрика и феррита. Изменение *размеров зёрен*, характера и степени разнотерности влечёт за собой изменение физических параметров керамики. В работе [29] исследовано влияние размера кристаллитов BaTiO_3 на эффективность МЭ преобразования композитов 40 мол.% BaTiO_3 + 60 мол.% $\text{Ni}(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$. В системе $\text{BaTiO}_3 - \text{Ni}(\text{Co},\text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ авторами [29] получена МЭ керамика, коэффициент МЭ преобразования которой составляет ~ 80 мВ/(см·Э). Установлено, что величина $\Delta E/\Delta H$ максимальна при размере частиц $\text{BaTiO}_3 \sim 1-1.2$ мкм и резко снижается (в 5-6 раз) при его трёхкратном увеличении или уменьшении. Такое поведение параметра $\Delta E/\Delta H$ авторы связывают с чрезвычайной чувствительностью свойств керамики титаната бария к размерам зёрен. Действительно, у сверхмелкозернистой керамики BaTiO_3 пьезоэлектрические свойства очень слабы или отсутствуют вообще [50–54]. Кроме этого, в композитах при спекании возможно межфазное легирование, приводящее к изменению химического состава и свойств зёрен BaTiO_3 в области контакта с ферритом. Спад МЭ коэффициента при увеличении размера кристаллитов свыше 1.2 мкм предположительно связывается с возникающей полидоменностью зёрен BaTiO_3 .

Серьёзную проблему при изготовлении высококачественных МЭ композиционных материалов представляет *химическое взаимодействие* между пьезоэлектрической и магнитострикционной компонентами композита, приводящее к частичной или полной деградации свойств исходных фаз (см. раздел П.2.5). В связи с этим следует отметить данные работы [29] о влиянии небольшой добавки оксида титана на величины МЭ коэффициентов композиционной керамики $\text{BaTiO}_3 - \text{Ni}(\text{Co}, \text{Mn})\text{Fe}_2\text{O}_4$, что приводило к исчезновению в материале нежелательных примесей других фаз (BaTiO_3 с гексагональной кристаллической структурой и $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ со структурой магнетоплюмбита) и улучшало механический контакт между пьезоэлектрической и магнитострикционной компонентами.

Уменьшить нежелательные химические взаимодействия между пьезоэлектрической и магнитострикционной компонентами можно путём проведения спекания МЭ керамики в присутствии жидкой фазы, создаваемой введением в шихту пьезоэлектрик - феррит легкоплавких химически нейтральных композиций. Появление жидкой фазы приводит к активизации процесса спекания, снижению его оптимальной температуры и, как следствие, уменьшению вероятности протекания нежелательных химических реакций между фазами композита. Кроме этого, присутствие жидкой фазы при спекании способствует залечиванию микротрещин, благодаря чему механический контакт между частицами композита улучшается. При спекании в присутствии жидкой фазы имеет место другой механизм формирования микроструктуры материала, чем без неё. При полной смачиваемости частиц фаз легкоплавким веществом формируется мелкозернистая структура, так как образующаяся на поверхности частиц и по границам зёрен жидкая плёнка приводит к их изоляции друг от друга, препятствуя укрупнению. Это следует учитывать, принимая во внимание существование зависимости эффективности МЭ преобразования от размера кристаллитов.

Как показали исследования [38], в случае систем пьезоэлектрик - феррит очень трудно подобрать легкоплавкую добавку, абсолютно химически индифферентную к обоим фазам. Так, введение в систему $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ легкоплавких свинецсодержащих компонент приводило к образованию по границам зёрен BaTiO_3 твёрдого раствора со структурой перовскита $(\text{Pb}, \text{Ba})\text{TiO}_3$, что смещало сегнетоэлектрическую точку Кюри в область более высоких температур (от 130°C до 195°C). Таким образом, пьезоэлектрическая фаза в керамике сохраняется, но изменяется её состав, что отражается на свойствах композита. Чтобы исключить нежелательные химические взаимодействия, предлагается использовать для изготовления МЭ композитов компоненты с минимальными различиями в химическом составе, то есть с наибольшим количеством общих ионов, например, $\text{Pb}(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Nb})\text{O}_3$ и CoFe_2O_4 . Очевидно, что в этом случае существенно ограничивается число возможных комбинаций составов пьезоэлектрик - феррит. Однако

окончательные выводы об эффективности такого подхода сделать нельзя из-за отсутствия в работе [38] данных о МЭ свойствах композитов.

Важным вопросом получения МЭ керамических композиционных материалов является *управление пористостью*. Очевидно, что для высокой эффективности МЭ преобразования в композитах необходим прочный механический контакт между частицами фаз, поэтому наибольших величин $\Delta E/\Delta H$ следует ожидать от плотной керамики. С другой стороны, известно, что пористая пьезокерамика обладает рекордно высокой пьезочувствительностью к механическому напряжению. В связи с этим представляют интерес результаты работы [47]. Изучение влияния пористости на электрофизические и МЭ свойства композитов проводилось на образцах состава 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 50 масс.% ЦТС-36. Продольная пьезочувствительность g_{33} пористых МЭ материалов оказалась существенно выше, чем у плотной композиционной керамики, однако по величине МЭ коэффициента образцы с пористостью выше 20 об.% уступали плотным. В интервале от 0 до 20 об.% пористости значения МЭ коэффициентов слабо возрастали. Таким образом, с увеличением пористости хотя и растёт пьезочувствительность МЭ материала, однако наличие пор в композите приводит к тому, что частицы каждой фазы получают большую свободу деформироваться, не вызывая деформации другой фазы. Это и приводит к уменьшению МЭ коэффициентов.

Особое место в технологии МЭ композиционных материалов занимает *электрическая поляризация*, в процессе которой под действием электрического поля осуществляется ориентация полярных осей доменов пьезоэлектрической фазы композита вдоль направлений, разрешённых симметрией и наиболее близких к направлению электрического поля. Экспериментально показано [41], что значения МЭ коэффициентов композитов зависят от условий их поляризации. Авторами [41] предложена оригинальная методика поляризации композитов, состоящая в следующем: образцы нагревают до температур гораздо выше точки Кюри, вследствие чего носители зарядов становятся подвижными, а затем, приложив электрическое поле, охлаждают до температуры, несколько превышающей температуру фазового перехода, и отключают поле. При дальнейшем охлаждении материал поляризуется под воздействием сформировавшегося "внутреннего" поля. По данным работы [41], композиты, наполяризованные таким способом, отличались повышенной временной и температурной стабильностью параметров и допускали кратковременный перегрев выше точки Кюри. Их коэффициенты МЭ преобразования были в 1.5 раза выше, чем у материалов, наполяризованных традиционным способом (охлаждение под полем ниже точки Кюри).

Основным фактором, затрудняющим электрическую поляризацию МЭ композитов и снижающим её эффективность, является повышенная электропроводность этих материалов, в основном обусловленная сравнительно невысоким удельным электрическим сопротивлением

ферритов, которое при повышении температуры существенно снижается. Электропроводность ферритов обусловлена наличием в эквивалентных кристаллографических положениях одноимённых ионов с переменной валентностью (например, Fe^{2+} и Fe^{3+}), между которыми вследствие невысокой энергии активации процесса происходит обмен электронами: $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+} \Leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+}$ («прыжковый» механизм проводимости). При наложении внешнего электрического поля возникает направленный дрейф электронов, и при большой концентрации ионов Fe^{2+} электропроводность ферритов может достигать весьма высоких значений. Повышенная электропроводность ферритов приводит к тому, что при электрической поляризации МЭ материалов эффективное электрическое поле в композиционном образце существенно снижается, и есть вероятность не достигнуть насыщения поляризации пьезофазы. При этом следует учитывать повышенную сегнетожесткость пьезоэлектрической компоненты, возникающую в результате межфазного легирования (см. раздел П.2.5) и также затрудняющую электрическую поляризацию МЭ композитов.

Одним из способов понижения электропроводности ферритов является их отжиг в окислительной атмосфере, в результате которого образовавшиеся при спекании ионы Fe^{2+} переходят в Fe^{3+} . Согласно данным [43], отжиг МЭ композитов в атмосфере кислорода также давал положительные результаты, при этом их сопротивление возрастало до 10^9 Ом·см.

В 2001-2005 гг. благодаря работе исследовательской группы из университета в Шивайях (Индия) список смесевых МЭ композитов существенно расширился [55–60]. Наряду с традиционными ферритами кобальта и никеля и материалами ЦТС авторы используют в качестве магнитострикционных компонент ферриты на основе CuFe_2O_4 с добавками хрома, никеля, кобальта, марганца, а в качестве пьезофазы – титанат бария-свинца $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$. Интерес к ферриту меди в качестве магнитострикционной составляющей МЭ керамики авторы [55–60] связывают с тем, что в отличие от ферритов кобальта, никеля и др. феррит меди имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку вследствие того, что ионы меди ($2+$) являются ян-теллеровскими катионами. Однако это выглядит не вполне обоснованным, т.к. известно [61], что чем больше тетрагональное искажение элементарной ячейки шпинели, тем меньше магнитострикция феррита. Действительно, значения МЭ коэффициентов полученной керамики оказались невелики, менее $1 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$. В более поздних работах [62–65] добиться существенного улучшения коэффициентов МЭ преобразования не удалось.

Невысокие величины МЭ отклика обнаружены у композиционных материалов, содержащих никель-цинковые ферриты. Так, МЭ коэффициент двухфазных керамик $\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3 - \text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [66] и $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ [67] не превышает 2.58 и 12 $\text{мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$ соответственно. В ряде работ сведения о величинах $\Delta E/\Delta H$ не содержатся вообще [68],[69]. Это неожиданно, так как из литературных данных известно [70], что

никель-цинковые ферриты, например, феррит состава $\text{Ni}_{0.36}\text{Zn}_{0.64}\text{Fe}_2\text{O}_4$, обладают экстремально высокой магнитострикцией. Возможно, это связано с тем, что величины магнитной восприимчивости и магнитострикции ферритов сильно зависят от распределения катионов по А- и В-подрешеткам феррита, а это в свою очередь определяется режимами термообработки материалов. По всей видимости, авторам цитируемых работ не удалось подобрать оптимальные режимы термической обработки композиционной керамики.

Еще одно интенсивно развивающееся направление исследований МЭ керамических композитов связано с использованием в качестве пьезоэлектрических фаз бесвинцовых пьезоматериалов, в частности, ниобатов щелочных металлов $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ и твердых растворов на основе титаната натрия-висмута $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. По комплексу присущих им электрофизических свойств они представляют собой реальную альтернативу пьезокерамике на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС), т.к. имеют высокие точки Кюри, низкие температуры спекания и не содержат в своем составе свинца, а значит, не являются токсичными. Хотя пьезоэлектрическая керамика $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ в целом на данный момент имеет более высокие пьезопараметры, вопросы охраны окружающей среды могут потребовать замены материалов на свинцовой основе. Более того, оптимизация состава и легирование $(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ определенными добавками уже позволили получить сравнимые по свойствам с ЦТС пьезоматериалы [71, 72]. Что касается изучения МЭ композитов на основе ниобатов щелочных металлов и титаната натрия-висмута, то такие работы немногочисленны, и, судя по времени выхода публикаций в свет, данное направление находится в самом начале своего развития.

Так, в работах [73, 74] исследуются МЭ композиты $x \text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x) [0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3]$. Бесвинцовая керамика $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3$ является одним из примеров высокоэффективных пьезоматериалов на основе ниобатов щелочных металлов. Она имеет высокие пьезопараметры - коэффициент электромеханической связи $k_{33} = 62\%$, пьезомодуль $d_{33} = 265$ пКл/Н. В работе [73] композиты на ее основе с $x = 0.15, 0.3, 0.4, 0.5$ и 0.65 были изготовлены при 950°C из порошка пьезоэлектрика, синтезированного твердофазным способом, и феррита, полученного гель-методом. Рентгенофазовый анализ показал отсутствие каких-либо примесных фаз в композитах после спекания. Максимальное значение МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ оказалось равным 15.01 мВ/(см·Э) на частоте 1 кГц для образцов с $x = 0.4$. Гораздо большей эффективности МЭ преобразования удалось добиться в работе [74] с использованием того же пьезоматериала на многослойных мультиферроичных пленках $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4/0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3$, полученных методом импульсного лазерного осаждения, для которых максимум МЭ эффекта на частоте резонанса составляет около 1 В/(см·Э). Таким образом, пьезоматериалы на основе

$(\text{Li,Na,K})\text{NbO}_3$ следует признать перспективными кандидатами для изготовления МЭ композитов.

Относительно композитов на основе твердых растворов титаната натрия-висмута в литературе имеются достаточно противоречивые данные. Так, в работе [75] описываются композиты $x \text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d} - (1-x) \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ с $x = 0.05, 0.15$ и 0.25 мольных долей. Методом рентгенофазового анализа установлено отсутствие посторонних фаз. Показано, что композиты с $x = 0.25$ обладают наиболее выраженными диэлектрическими свойствами. Максимум МЭ коэффициента невелик и составляет $\sim 870 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$. В то же время для композитов системы $x \text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d} - (1-x) \text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$, изготовленных теми же авторами и описанных в работе [76], величина МЭ коэффициента почти на три порядка больше и для состава с $x = 0.5$ составляет $663 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$, что представляется не вполне обоснованным.

Помимо композитов на основе ниобатов щелочных металлов и титаната натрия-висмута в литературе описана бессвинцовая МЭ керамика, в которой в качестве пьезофазы используются другие сегнетоэлектрики. Например, в работе [77] обсуждаются смесевые композиты $(1-x) \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3 + x \text{Ni}_{0.12}\text{Mg}_{0.18}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 20, 40, 60$ и 80 масс.%), изготовленные твердофазным способом. Авторы отмечают двухфазный состав керамики после спекания, хороший механический контакт фаз, сильную частотную зависимость магнитных свойств. Максимальное значение МЭ коэффициента у образцов с $x = 20$ составляет $\sim 600 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$.

Относительно небольшой эффективностью МЭ преобразования обладают и МЭ композиты $x \text{NiFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4 - (1-x) \text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$, описанные в [78], для которых $\Delta E/\Delta H = 1.18 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$.

В таблице П.2 представлены известные из литературы составы МЭ композитов на основе ферритов-шпинелей, изготовленные керамическим путем. Можно видеть, что в зависимости от природы пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент значения МЭ коэффициентов $\Delta E/\Delta H$ композиционной керамики изменяются в довольно широких пределах – от долей до нескольких десятков $\text{мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$.

П.2.2. Использование «мокрых» методов для изготовления магнитоэлектрических композитов на основе ферритов-шпинелей

В последнее время предпринимаются активные попытки использования «мокрых» методов для изготовления МЭ композиционных материалов на основе ферритов-шпинелей [79–89],[90–95]. Применение таких методов обещает ряд преимуществ, очевидных априори: (1) может быть существенно снижена температура спекания композиционной керамики, что уменьшает вероятность образования примеси Fe^{2+} и понижает электропроводность образцов; это

Таблица II.2. МЭ композиционные материалы, изготовленные керамическим способом

	состав композита	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	источник
1.	Со-Fe-Ва-Ti-O, направленная кристаллизация эвтектических расплавов	1-13	[28, 33]
2.	ВаО – TiO ₂ – СоО – Fe ₂ O ₃ , то же	3-5.6	[34]
3.	ВаTiO ₃ -NiFe ₂ O ₄ , 20:80 мол.%	12	[35, 36]
4.	ВаTiO ₃ -NiFe ₂ O ₄	0,2	[44]
5.	ЦТБС - СоFe ₂ O ₄ (70:30)	←12	[45]
	ЦТБС - NiFe ₂ O ₄	←60	[46]
6.	ЦТС-36 - Ni _{0,9} Со _{0,1} Fe ₂ O ₄ , спекание пористых керамических каркасов	30-45	[47]
7.	ЦТС-36 - Ni _{0,9} Со _{0,1} Fe ₂ O ₄ + фторопласт Ф-2м, прессование смесей феррита, пьезоэлектрика и полимера, оптимальный состав 60:40 масс.% при содержании полимера 25 об.%,	4-5	[48]
8.	ВаTiO ₃ -NiFe ₂ O ₄ с добавками Со и Mn, 40:60 мол.%	20-80	[29]
9.	Cu(Fe,Cr)O ₄ –(Ba,Pb)(Ti,Zr)O ₃	0.1-0.25	[55–60]
10.	ВаTiO ₃ + Ni _{0.93} Со _{0.02} Сu _{0.05} Fe ₂ O ₄	0.588	[62]
11.	(Ni _{0.3} Сu _{0.4} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄) + [50% ВаTiO ₃ + 50% PZT]	0.692	[63]
12.	NiFe ₂ O ₄ - Pb _{0.93} La _{0.07} (Zr _{0.60} Ti _{0.40})O ₃	8.9	[64]
13.	Pb(Zr _{0.53} Ti _{0.47})O ₃ –(Ni _{0.5} Zn _{0.5})Fe ₂ O ₄	0.537	[65]
14.	Ba _{0.95} Sr _{0.05} TiO ₃ – Ni _{0.7} Zn _{0.2} Со _{0.1} Fe ₂ O ₄	2.58	[66]
15.	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄ - Pb(Zr _{0.48} Ti _{0.52})O ₃	12	[67]
16.	0.5Pb(Ni _{1/3} Nb _{2/3})O ₃ –0.35PbTiO ₃ –0.15PbZrO ₃ -CoFe ₂ O ₄	13.2	[96]
17.	x CoFe ₂ O ₄ – (1-x) [0.948(K _{0.5} Na _{0.5})NbO ₃ –0.052LiSbO ₃]	15.01	[73]
18.	Ni _{0.5} Zn _{0.5} Fe _{1.9} O _{4-d} - Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	0.87	[75]
19.	Ni _{0.83} Со _{0.15} Сu _{0.02} Fe _{1.9} O _{4-δ} – Na _{0.5} Bi _{0.5} TiO ₃	0.375	[76]
20.	Ba _{0.5} Sr _{0.5} Zr _{0.5} Ti _{0.5} O ₃ + Ni _{0.12} Mg _{0.18} Сu _{0.2} Zn _{0.5} Fe ₂ O ₄	0.6	[77]
21.	NiFe _{1.9} Mn _{0.1} O ₄ - BaZr _{0.08} Ti _{0.92} O ₃	1.18	[78]
22.	ВаTiO ₃ – Ni _{0.7} Zn _{0.3} Fe ₂ O ₄	0.124	[97]
23.	Ni _{0.8} Zn _{0.2} Fe ₂ O ₄ + PbZr _{0.52} Ti _{0.48} O ₃	0.769	[98]

может способствовать более эффективной электрической поляризации; (2) уменьшение концентрации Fe^{2+} (что равносильно снижению содержания гематита в твердых растворах ферритов) может способствовать увеличению магнитострикции ферритовой компоненты, так как известно, что магнитострикция Fe_3O_4 имеет знак противоположный магнитострикции практически всех ферритов-шпинелей [99]; (3) композиционная керамика должна получаться более плотной, что обещает улучшение механического контакта фаз композита и большую эффективность передачи деформаций от феррита к пьезоэлектрику; (4) при получении «мокрым» методом пьезоэлектрической составляющей композитов может быть повышен предел перколяции частиц феррита и, следовательно, электрическое сопротивление композитов, что также должно способствовать более эффективной электрической поляризации МЭ керамики и, как следствие, улучшению ее пьезоэлектрических характеристик; (5) применение «мокрых» методов полезно также тем, что позволяет получать при одном и том же составе МЭ композиты с разными типами связности (если объемные доли фаз в композите близки) – так называемые структуры «ядро-оболочка»; это предоставляет уникальную возможность изучения влияния типа связности на эффективность МЭ преобразования (при обеспечении равенства прочих условий).

Обращает на себя внимание разнообразие методов изготовления МЭ керамики со структурой «ядро-оболочка». В работе [80] при изготовлении композитов $\text{BaTiO}_3 - (\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ феррит никеля-цинка получают соосаждением с помощью гидроксида натрия в растворе, содержащем титанат бария в тонкодисперсном состоянии, что позволяет получать композиты со связностью 3-0. В работе [83] разработан метод изготовления композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$ со связностью 0-3, для этого синтезированный феррит вводят в барий- и титансодержащий уксуснокислый раствор, из которого затем получают гель непосредственно на поверхности частиц феррита. В работе [87] обе фазы композитов $\text{BaTiO}_3 - \text{Ni}_{0.53}\text{Cu}_{0.12}\text{Zn}_{0.35}\text{Fe}_{1.88}\text{O}_4$ готовят методом соосаждения, а при изготовлении композиционной керамики используют гидротермальный метод. В работах [91] и [92] порошки феррита и титаната бария готовят по отдельности - ферриты золь-гель-методами, BaTiO_3 гидротермальным [91] или твердофазным [92] способом. Аналогично в работах [90], [85] и [95] для получения магнитных составляющих композиционных керамик $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}_{0.988}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})_{0.976}\text{Nb}_{0.024}\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.47}\text{Ti}_{0.53})\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ и $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ соответственно применяют золь-гель-методы синтеза, а затем к полученному раствору добавляют тонкоистертые порошки пьезоматериалов, синтезированные твердофазным способом; в работе [95] для синтеза пьезоэлектрической составляющей используют гидротермальный метод.

В работах [81] и [100] МЭ композиты состава $\text{PbZr}_{0.48(0.52)}\text{Ti}_{0.52(0.48)}\text{O}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4$ получают из совместного геля. Термическое разложение гелей приводит к образованию цирконата-титаната свинца и феррита кобальта без каких-либо промежуточных фаз. Образцы

достигают практически рентгеновской плотности после спекания в течение 1 часа при 1080°C. Как показали исследования микроструктуры композитов, в спеченных образцах частицы феррита равномерно встроены в матрицу пьезоэлектрика в виде изолированных твердых частиц, то есть композиты имеют связность 3-0.

В работе [101] для изготовления композитов со связностью 0-3 в системе $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}_{0.9025}\text{La}_{0.065}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})_{0.975}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ использована сложная технология жидкофазного спекания в присутствии LiF и PbF_2 . Слой ZrO_2 был нанесен на частицы феррита золь-гель-методом, с тем, чтобы ингибировать диффузию ионов Fe^{3+} и ионов Co^{2+} из ферритной фазы в сегнетоэлектрическую.

Авторы [80], [83], [87], [91], [92] отмечают отсутствие посторонних фаз в исследованных гетерофазных системах, что подтверждается данными РФА. Что касается композитов, исследованных в работах [90] и [85], то после спекания керамики при 1250°C образцы содержали небольшие примеси посторонней фазы на основе ZrO_2 , чего не наблюдалось после ее обжига при 1100°C.

В работах [82–84], посвященных исследованию композитов $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{BaTiO}_3$, получены подтверждения эффективности применения «мокрых» методов для изготовления МЭ композитов. Показано, что наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают композиты 50 масс.% $\text{BaTiO}_3 + 50$ масс.% CoFe_2O_4 со структурой «ядро-оболочка» со связностью 3-0, для которых величина МЭ коэффициента составила 3.4 мВ/(см·Э). Титанат бария, имея высокое электрическое сопротивление и образуя оболочку на зернах феррита, способствует тому, что электрическое сопротивление композитов оказывается практически таким же, как у BaTiO_3 . Как следствие, возрастает эффективность электрической поляризации, что приводит к росту МЭ коэффициента, который почти в 20 раз выше, чем у образцов со связностью 0-3.

Более эффективные МЭ композиты со структурой «ядро-оболочка» изготовлены в работе [102] из цирконата-титаната бария-кальция $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ и феррита кобальта CoFe_2O_4 с использованием золь-гель-методов синтеза. Для лучших композиций коэффициент МЭ преобразования составил 12.15 мВ/(см·Э). Достаточно эффективной является описанная в [103] композиционная керамика $x \text{CoMn}_{0.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4 - (1-x) \text{BaTiO}_3$ со связностью 0-3, для которой $\Delta E/\Delta H = 8.51$ мВ/(см·Э).

Еще более эффективная МЭ керамика описана в работе [104]. Она принадлежит системе $\text{Ba}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{TiO}_3 - \text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_{1.98}\text{O}_{4-\delta}$, изготовлена с использованием порошков материалов, тонкоистертых в шаровой мельнице, и имеет связность 0-3. Наивысшие значения $\Delta E/\Delta H = 144$ мВ/(см·Э) получены при содержании сегнетоэлектрической компоненты 80 масс.%. В работе [101] для композитов со связностью 0-3 в системе $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Pb}_{0.9025}\text{La}_{0.065}(\text{Zr}_{0.58}\text{Ti}_{0.42})_{0.975}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$

установлено, что композиционная керамика с 20%-ным содержанием феррита кобальта имеет пьезомодуль $d_{33} = 80$ пКл/Н и МЭ коэффициент 102 мВ/(см·Э) на частоте 215 кГц.

В таблице II.3 представлены известные из литературы МЭ керамические композиты со структурой «ядро-оболочка». Можно видеть, что коэффициенты МЭ преобразования изменяются в широких пределах и сильно зависят прежде всего от природы пьезоэлектрической компоненты.

*Таблица II.3. МЭ композиционные материалы
со структурой «ядро-оболочка»*

	состав композита	связность	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	источник
1.	50 масс.% BaTiO ₃ - 50 масс.% CoFe ₂ O ₄	3-0	3.4	[82–84]
2.	Pb(Zr _{0.52} Ti _{0.48})O ₃ – CoFe ₂ O ₄	-	226 (на частоте резонанса)	[95]
3.	CoFe ₂ O ₄ - Pb _{0.9025} La _{0.065} (Zr _{0.58} Ti _{0.42}) _{0.975} Nb _{0.02} O ₃	3-0	102	[101]
4.	Ba _{0.85} Ca _{0.15} Zr _{0.1} Ti _{0.9} O ₃ - CoFe ₂ O ₄	3-0	12.5	[102]
5.	CoMn _{0.2} Fe _{1.8} O ₄ – BaTiO ₃	0-3	8.51	[103]
6.	Ba _{0.9} Sr _{0.1} TiO ₃ - Ni _{0.9} Zn _{0.1} Fe _{1.98} O _{4-δ}	0-3	144	[104]
7.	NiFe ₂ O ₄ /BaTiO ₃	-	72.49	[105]

В большинстве обсуждаемых работ, как отмечалось, приведены результаты рентгенофазовых исследований композиционной керамики, но, к сожалению, не сообщается о ее МЭ свойствах и не содержится сведений о том, имеет ли место взаимное легирование фаз композитов и насколько глубоко оно в каждом конкретном случае. Между тем это может стать серьезной проблемой при изготовлении МЭ керамики со структурой «ядро-оболочка», поскольку исходные компоненты, синтезированные «мокрыми» методами, находясь в тонкодисперсном, активном состоянии, весьма способны к межфазному взаимодействию, которое может привести к частичному или полному нивелированию преимуществ, ожидаемых от использования «мокрых» методов. В этом заключается трудность и непредсказуемость применения «мокрых» методов синтеза при получении МЭ композиционных материалов.

II.2.3. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-гранатов

МЭ композиционные материалы на основе железоиттриевого граната (ЖИГ, Y₃Fe₅O₁₂) и различных пьезоэлектрически активных материалов перспективны для использования в диапазоне СВЧ. Они обладают резонансным МЭ эффектом, который проявляется в смещении линии ферромагнитного резонанса (ФМР) при воздействии на материал электрического поля. Применение ЖИГ в качестве магнитоэлектрической компоненты этих композитов обосновано

тем, что он имеет наиболее узкую линию ферромагнитного резонанса по сравнению с ферритами-шпинелями [106]. Резонансный МЭ эффект является «новым» свойством композита, то есть таким, которым не обладают компоненты композита в отдельности. Это свойство проявляется как результат коллективного взаимодействия его фаз путем передачи механических деформаций от пьезоэлектрической фазы, возникающих под действием электрического поля, к магнитострикционной, что и приводит к сдвигу линии ФМР.

Изучение резонансного МЭ эффекта в композиционных материалах началось с 1985 года коллективом кафедры радиоэлектроники Новгородского государственного университета им. Ярослава Мудрого. К настоящему времени накоплены сведения о резонансном МЭ эффекте в ряде композиционных материалов.

Так, в работе [107] исследован резонансный МЭ эффект в композиционном материале состава 50% ЖИГ + 50% ЦТС_тБС-2. Максимальный сдвиг линии ФМР для одного из образцов составил 80 Э при ширине линии 100 Э и напряженности внешнего электрического поля 30 кВ/см. В работе обсуждается стрикционная модель, согласно которой величина сдвига линии ФМР должна составлять 58 Э в поле 30 кВ/см, что удовлетворительно согласуется с экспериментально полученной величиной.

В работе [108] предлагается модель 'независимых зерен' для расчета величины резонансного МЭ эффекта. Исходя из нее, величина коэффициента МЭ преобразования должна составлять 0.09 см·Э/кВ. Спектр ФМР образца исследуемого композита (содержание пьезокерамики не более 20%) состоит из одиночной резонансной линии. Ширина линии зависит от концентрации пьезофазы и для образца состава 90% ЖИГ + 10% ЦТС_тБС-2 при нормальном намагничивании равна 180 Э. Измерения проводились на частоте 9.3 ГГц. При приложении к образцу электрического поля происходило смещение линии ФМР, причем ширина линии практически не изменялась. В неполяризованных образцах сдвиг характеризуется квадратичной зависимостью от электрического поля, а в поляризованных - практически линейной. Для неполяризованного образца сдвиг резонансного магнитного поля равен 6 Э при напряженности 30 кВ/см. Измерение эффекта в поляризованном образце дает величину сдвига 10 Э в электрическом поле 30 кВ/см, т.е. величина коэффициента МЭ преобразования составляет 0.33 Э·см/кВ, что хорошо согласуется с моделью независимых зерен.

Серьезным недостатком МЭ композиционных материалов является чрезмерная ширина линии ФМР, что зачастую делает ее смещение в электрическом поле ненаблюдаемым. В связи с этим в работе [109] уделяется внимание вопросам ширины и формы линии ФМР. Исследования проводились на образцах состава 1-30% ЖИГ + 99-70% ЦТСНВ-1. Обнаружена значительная ширина линии у чистого феррита в отсутствие немагнитных включений, что объясняется наличием в образце быстро релаксирующих ионов. При содержании сегнетоэлектрической

компоненты 10% линия ФМР неоднородно уширяется с появлением максимума, соответствующего спектру безобменных спиновых волн [109]. Таким образом, для получения образцов с узкой линией ФМР необходимо использовать исходные компоненты с малым содержанием быстро релаксирующих ионов, а также желателен использовать ферритовую компоненту с небольшой намагниченностью насыщения.

В работе [110] были выполнены резонансные измерения для образцов, изготовленных на основе никель-кобальтовой шпинели и пьезокерамики системы ЦТС, а также на композитах ЖИГ - титанат бария. Образцы состава $\text{BaTiO}_3 - \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ получали методом спекания на воздухе при температуре 1200°C в течение 2 ч. Для улучшения спекания в смеси добавляли 0.5 масс.% Bi_2O_3 . Образцы поляризовали следующим образом: нагревали в силиконовом масле до температуры 130°C (выше точки Кюри титаната бария) и охлаждали в поле 2 кВ/мм до $30-20^\circ\text{C}$. Рентгенофазовый анализ композитов, спеченных при температуре 1200°C , показал отсутствие посторонних фаз. Ширина линии поглощения для образцов на основе $\text{BaTiO}_3 - \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ составила 450 Э, а величина коэффициента МЭ преобразования оказалась крайне низкой. Эти образцы не имеют столь высокого сопротивления на постоянном токе, как можно было бы ожидать исходя из собственных сопротивлений ЖИГ и BaTiO_3 . Одна из причин - то, что при высоких температурах отжига в ЖИГ возможно образование ионов Fe^{2+} . Наличие Fe^{2+} может объяснить и малое время релаксации, так как Fe^{2+} является быстро релаксирующим ионом [110].

Образцы 90-50% ЦТС-24 – 10-50% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-8}$ оказались заметно эффективнее. Для них величина коэффициента МЭ преобразования составила 0.11-0.90 Э·см/кВ на частоте 9.3 ГГц. Приведенные данные говорят о том, что МЭ эффект в композитах состава ЖИГ - BaTiO_3 в общем случае по величине меньше, чем в композитах состава феррит-шпинель - ЦТС.

В работе [111] также отмечается, что структура феррит никеля - ЦТС имеет более узкую резонансную линию по сравнению со структурой ЖИГ - ЦТС. Измерения на образцах объемных композитов состава 90% ЖИГ- 10% ЦТС показали слабое МЭ взаимодействие из-за низкой концентрации ЦТС, но когда концентрация ЦТС увеличивалась, уширение линии ФМР маскировало эффект электрического поля.

Такое уширение линий, однако, может быть устранено в слоистой структуре. В работе [112] приводятся данные по изучению слоистых структур $\text{Ni}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 - \text{ЦТС}$. Максимальное значение сдвига линии ФМР достигается при соотношении толщин феррит-пьезоэлектрик 0.35 и составляет 25 Э в поле 22 кВ/см.

Наибольшее значение резонансного МЭ эффекта достигнуто при использовании монокристаллических пленок ЖИГ. В работе [111] сообщается о слоистых композитах монокристаллический ЖИГ – монокристаллический PMNPT, для которых величина сдвига

линии ФМР составила 40 Э в поле 8 кВ/см при ширине линии ФМР 320 А/м. На сегодняшний день это рекордное значение.

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что для получения максимального резонансного МЭ эффекта объемная доля пьезоэлектрической фазы должна быть достаточно высока. Также необходимо использовать пьезоэлектрическую компоненту с большим пьезоэлектрическим коэффициентом, а магнитострикционную компоненту с малой намагниченностью насыщения и высокой магнитострикцией.

При исследовании систем на основе ферритов-гранатов уделяется внимание и МЭ эффекту, который заключается в индуцировании электрической поляризации при приложении магнитного поля. Так, в работе [113] исследуются смесевые композиты $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, полученные обычным твердофазным способом при 1100°C. В образцах фазы титаната бария и феррита сосуществуют по отдельности, посторонних фаз не обнаружено. Композиты обладают низким током утечки, их МЭ поведение сильно зависит от концентрации $\text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и напряженности постоянного магнитного поля. Максимальная величина МЭ коэффициента композитов достигает примерно 0.21 мВ/(см·Э). Эффективность МЭ преобразования удастся заметно повысить при переходе к слоистым гетероструктурам $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [114], для которых величина $\Delta E/\Delta H$ составляет 14.36 мВ/(см·Э).

II.2.4. Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе лантансодержащих манганитов

Манганиты со структурой перовскита $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где Ln – трехзарядные катионы лантана или лантаноидов, А – как правило, двухзарядные катионы щелочноземельных металлов) привлекают интерес исследователей прежде всего в связи с обнаруженным у них в 1993 году эффектом колоссального магнетосопротивления [115, 116] и связанной с ним возможностью их применения в датчиках магнитного поля различного назначения, считывающих головках магнитной записи высокой плотности, устройствах хранения больших объемов информации, металлодетекторах, сенсорах и т. д. Недавно появились работы об аномально высокой магнитострикции манганитов $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ [117, 118], что открывает новые перспективы их применения, в частности, в качестве магнитострикционных составляющих МЭ композиционных материалов.

Интерес к композиционным материалам с лантансодержащими манганитами возник недавно и список публикаций по данной тематике относительно немногочислен [119–129]. В большинстве работ исследуются свойства систем, в которых в качестве пьезоэлектрической компоненты используется титанат бария [119–128]. Для изготовления композитов используются как традиционные твердофазные методы [119–125], так и методы «мокрой» химии [126, 127].

Температуры спекания МЭ керамики изменяются в широком диапазоне – от 900 [121, 123, 126] до 1200°C [119, 127].

Как правило, в обсуждаемых работах [119–123] на основании данных рентгенофазового анализа (РФА), а в работе [122] также на основании отсутствия изменений температуры Кюри и коэрцитивного поля фазы манганита в составе МЭ керамики, указывается на отсутствие межфазных взаимодействий компонент композитов даже на уровне взаимного легирования. Однако внимательный анализ приведенных в ряде работ рентгенограмм позволяет заметить смещения рефлексов фаз композита относительно соответствующих пиков чистых пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, на что зачастую не обращается внимание. Так, например, в работе [125] на рентгенограммах образцов системы $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3 - \text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных спеканием на воздухе при 1100°C из предварительно обожженных при 1300-1350°C порошков исходных фаз, наблюдается небольшой сдвиг линий сегнетоэлектрической компоненты в область больших углов. Это может быть признаком легирования фазы титаната катионами, входящими в состав манганита. В то же время сегнетоэлектрическая и ферромагнитная температуры Кюри фаз в композите равны таковым для чистых пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, что типично для МЭ композитов на основе лантансодержащих манганитов и отмечается во многих цитируемых публикациях [119–122, 125].

В работе [127] для композитов $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{BaTiO}_3$ типа ядро-оболочка, полученных, как и композиты близкого состава $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3 - \text{BaTiO}_3$ в работе [119], при 1200°C, но не твердофазным способом, а с использованием золь-гель-методов синтеза фаз, сообщается о существенных изменениях параметров элементарных ячеек фаз. Параметры фазы на основе титаната бария уменьшаются, а на основе манганита стронция-лантана увеличиваются в среднем на 2-5%, что явно свидетельствует об имеющем место взаимном легировании пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент композита. При этом, несмотря на явные признаки межфазного взаимодействия, по данным [127] двухфазная керамика $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{BaTiO}_3$ демонстрирует довольно значительный для этого типа композитов МЭ эффект 54.5 мВ/(см·Э); в других исследованиях подобных систем о регистрации данного эффекта не сообщается. Вероятно, полученные в работе [127] сведения требуют дополнительной проверки и уточнения, т.к. даже в трехслойной композитной структуре $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3 - \text{BaTiO}_3 - \text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, описанной в [128], максимальные значения МЭ коэффициента на два порядка меньше и составляют в продольном и поперечном направлении 0.55 и 0.52 мВ/(см·Э) соответственно, хотя хорошо известно, что слоистые МЭ структуры обычно обладают более выраженными МЭ свойствами по сравнению со смесевыми композитами.

Присутствие в составе манганитсодержащих композитов одновременно пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент приводит к появлению новых интересных свойств. Так, согласно исследованиям [119–121] температура перехода диэлектрик - металл фазы манганита в составе композитов $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ - BaTiO_3 и $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ - BaTiO_3 смещается в область более низких температур, а сопротивление увеличивается. В результате введения BaTiO_3 магнетосопротивление композиционных материалов по сравнению с чистыми манганитами повышается во всем диапазоне рабочих температур; максимальное трехкратное увеличение магнетосопротивления наблюдается в системе $(1-x)\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3 + x\text{BaTiO}_3$ для образца с $x = 10\%$ [119]. В работе [125] исследованы магнитоэлектрические и магнитодиэлектрические свойства композитов $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$ - $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$. Ниже предела перколяции, при $x = 0.05$, авторы наблюдали снижение электрической поляризации и увеличение диэлектрической проницаемости с сильной частотной зависимостью вблизи ферромагнитной точки Кюри. С другой стороны, на частотных зависимостях при 10 К наблюдалось небольшое изменение электрической поляризации и уменьшение диэлектрической постоянной.

Работа [129] – одна из немногих, в которой исследуются двухфазные системы на основе лантансодержащих манганитов с использованием в качестве пьезоэлектрической составляющей материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС). В ней сообщается о композитах $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ - $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, которые были получены с применением метода микроволновой обработки при 1100°C из исходных материалов, изготовленных в виде наноразмерных порошков по цитратной золь-гель-технологии. РФА подтвердил сосуществование в композитах двух различных фаз, $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$ и $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$, однако внимательный анализ приведенных в статье рентгенограмм показывает, что фаза ЦТС в составе композитов претерпевает существенные изменения, в частности, становится практически незаметным присущее использованному в работе чистому материалу $\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$ явно выраженное тетрагональное искажение.

II.2.5. Проблема межфазного легирования в смесевых магнитоэлектрических композитах

Как можно видеть из разделов II.2.1-II.2.4, изготовление МЭ композитов в большинстве случаев предполагает высокотемпературный обжиг смесей пьезоэлектрического и магнитострикционного материалов. В этих условиях весьма вероятны процессы химического взаимодействия между компонентами композита. В ряде случаев они могут приводить к образованию в системе новых фаз, что резко снижает эффективность МЭ преобразования. Но даже если не происходит столь глубокого химического взаимодействия, то есть в композите и

после термической обработки присутствуют только фазы пьезоэлектрика и феррита, практически невозможно избежать межфазного взаимного легирования. Это следует учитывать, так как известно, что свойства пьезоэлектрических и магнитных материалов весьма чувствительны к добавкам, вводимым даже в очень незначительных количествах (порядка 0.1-1 мол.%).

Очевидно, что добавки оказывают влияние не непосредственно на электрические и магнитные параметры, а на кристаллохимическое состояние (вид и количество дефектов и вакансий) и микроструктуру (размер зёрен, пористость) материалов. В связи с этим представляется целесообразным рассмотрение влияния добавок некоторых ионов на свойства пьезоэлектрических и магнитных материалов, наиболее перспективных для создания МЭ композитов.

Вопросы влияния легирования на свойства титаната бария и цирконата-титаната свинца (ЦТС) достаточно хорошо изучены [130, 131]. Так, известно, что при введении в структуру перовскита ABO_3 модификаторов A' и B' , степень окисления Z которых меньше, чем у замещаемых атомов ($Z_{A'(B')} < Z_{A(B)}$), наблюдается увеличение коэрцитивного поля E_c и добротности Q_M , уменьшение диэлектрической проницаемости ϵ_{33}^T и удельного электрического сопротивления ρ_v . Модификаторы в позициях A и B в структуре ЦТС с $Z_{A'} = 1$ и $Z_{B'} = 3$, как правило, уменьшают тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, а модификаторы в позициях B с $Z_{B'} = 2$ увеличивают $\text{tg}\delta$ по сравнению с немодифицированными составами. По характеру изменения E_c , Q_M и ϵ_{33}^T модификаторы, у которых $Z_{A'(B')} > Z_{A(B)}$ могут быть определены как «сегнетомягкие», а если $Z_{A'(B')} < Z_{A(B)}$ – как «сегнетожесткие».

При гетеровалентном модифицировании изменяется дефектность твердого раствора: увеличивается число свинцовых вакансий V''_{Pb} , если $Z_{A'(B')} > Z_{A(B)}$, или увеличивается число кислородных вакансий V''_O , если $Z_{A'(B')} < Z_{A(B)}$. При введении «сегнетомягких» модификаторов дополнительно образующиеся вакансии свинца уменьшают величину спонтанной деформации. Это в конечном счете приводит к увеличению подвижности доменных стенок, облегчению доменных переориентаций и, следовательно, к повышению сегнетомягкости. «Сегнетожесткие» модификаторы действуют противоположным образом.

Эффекты изовалентного модифицирования не связаны с образованием катионных или анионных вакансий. Они, как правило, обусловлены индивидуальными характеристиками модификаторов: размерами атомов, электронной конфигурацией валентных уровней, характером химических связей.

Влияние добавок Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} , Y^{3+} на свойства титаната бария и цирконата-титаната свинца описано в работах [130–134]. Легирование титаната бария и цирконата-титаната свинца (ABO_3) ионами железа, кобальта и никеля, наиболее часто входящими в состав магнитоstrictionных ферритов-шпинелей, происходит по положению B в соответствии с их

радиусами. Внедрение этих ионов в междоузлия представляется маловероятным из-за большой плотности упаковки перовскита. По сравнению с Ti^{4+} и Zr^{4+} эти ионы имеют более низкую степень окисления и являются заместителями, вызывающими образование вакансий [а] в положении О, что отражается следующей формулой: $AB_{1-m}Fe_m[a]_{0,5m}O_{3-0,5m}$.

Введение в $Pb(Ti,Zr)O_3$ ионов Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} повышает дырочную проводимость и противодействует образованию вакансий в положении А во время обжига. Это вызывает затруднения в переключении доменов, то есть керамика становится сегнетоэлектрически более жёсткой по сравнению с немодифицированной. Она характеризуется пониженными диэлектрической проницаемостью и электрическим сопротивлением, высоким коэрцитивным полем, при этом процессы её поляризации и деполяризации затруднены [130].

Следует отметить, что акцепторные добавки, как правило, способствуют замедлению роста зёрен при обжиге керамики. Эксперименты показывают, что в случае керамики ЦТС зёрна продолжают оставаться настолько крупнее доменов, что это практически не отражается на свойствах материала. Что касается титаната бария, легированного такими добавками, то этот материал напоминает по свойствам ультрамелкозернистый $BaTiO_3$: очень слабый пьезоэлектрический эффект, низкие значения остаточной поляризации и коэрцитивного поля, насыщенная петля гистерезиса, но с очень малой площадью, подавленный или отсутствующий пик диэлектрической проницаемости в точке Кюри. Такая керамика обладает повышенной диэлектрической проницаемостью и электропроводностью [134]. Следует также отметить, что добавки Fe^{3+} , Co^{3+} , Ni^{2+} способствуют стабилизации несегнетоэлектрической гексагональной фазы $BaTiO_3$, которая может метастабильно существовать вплоть до комнатных температур.

При легировании титаната бария донорной добавкой Y^{3+} , имеющейся в составе железо-иттриевого граната, увеличивается электронная проводимость пьезоматериала, что при малых концентрациях добавки (порядка 0.1 ат.%) приводит к спаду электрического сопротивления [130]. Однако дальнейшее увеличение концентрации Y^{3+} , а также повышение температуры и времени обжига приводит к росту сопротивления. Поскольку при совместном спекании $BaTiO_3$ с $Y_3Fe_5O_{12}$ возможно одновременное легирование титаната бария ионами Y^{3+} и Fe^{3+} по положениям А и В соответственно, то свойства пьезокерамики могут быть предсказаны в общих чертах на основе представлений об аддитивности влияния каждого отдельного иона.

Влияние добавок Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} на свойства ферритов-шпинелей и ферритов-гранатов рассмотрено в работах [99, 106, 135–140]. В состав магнестрикционных ферритов-шпинелей входят, как правило, двух- и трёхзарядные ионы в соответствии с формулой $A^{2+}(B^{3+})_2O_4$, например, $NiFe_2O_4$. При замещении Fe^{3+} (Ni^{2+}) ионами Ti^{4+} и Zr^{4+} , в структуре феррита возникают катионные вакансии, что можно отразить следующей формулой: $AB_{2-m}Ti_{0,75m}[k]_{0,25m}O_4$. При этом вносятся дополнительные электроны, вследствие чего часть

ионов железа понижает свою степень окисления: $\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$. Это приводит к росту электропроводности феррита.

Магнитные свойства ферритов-шпинелей в значительной степени зависят от распределения ионов по подрешёткам. Наиболее часто используемый магнитострикционный феррит никеля имеет структуру обращённой шпинели со следующим распределением катионов по подрешёткам: $\text{Fe}^{3+}[\text{Ni}^{2+}\text{Fe}^{3+}]\text{O}_4$, где ионы вне скобок и ионы, заключённые в скобки, занимают тетраэдрические и октаэдрические положения соответственно. Поскольку магнитные моменты подрешёток противоположно направлены, то результирующий магнитный момент рассчитывается по их разности. Введение немагнитных ионов Ti^{4+} и Zr^{4+} приводит к тому, что магнитные моменты подрешёток уменьшаются, а результирующий магнитный момент будет определяться распределением этих ионов по подрешёткам. Так, согласно [135], ионы Ti^{4+} в феррите $\text{Ni}_{1+m}\text{Fe}_{2-2m}\text{Ti}_m\text{O}_4$ частично находятся в тетраэдрических, частично в октаэдрических узлах, причём характер распределения зависит от условий термообработки. Это влияет на намагниченность насыщения и другие свойства феррита.

В ферритах со структурой граната можно выделить три подрешётки, причём ионы редкоземельного элемента занимают додекаэдрические пустоты, а ионы железа находятся только в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, что соответствует структурной формуле $[\text{R}^{3+}_3][\text{Fe}^{3+}_2][\text{Fe}^{3+}_3]\text{O}_{12}$, где R - Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} и др. Магнитные моменты подрешёток железа направлены в противоположные стороны. Ионы-заместители могут входить во все три подрешётки гранатов и их размещение, как правило, неизвестно, что значительно затрудняет прогнозирование свойств материалов. Так, при замещении части ионов железа цирконием в железо-иттриевом гранате $\text{Y}_3\text{Zr}_m\text{Fe}_{5-m}\text{O}_{12}$ намагниченность насыщения сначала несколько возрастает, а при $m=0.4$ резко падает. При одновременном замещении иттрия и железа подходящими по размерам ионами (например, ионами бария и циркония или титана) характер зависимости намагниченности усложняется.

Исходя из сказанного, можно сделать вывод, что в столь многокомпонентных оксидных системах, каковыми являются МЭ композиционные материалы, анализ взаимного влияния фаз композита при спекании является очень сложной задачей. Тем не менее подход, изложенный в настоящем разделе, позволяет проводить рассуждения на качественном уровне.

П.3. Стержневые и слоистые магнитоэлектрические композиты

Стержневые и слоистые МЭ композиты представляют собой анизотропные мультиферроичные гетероструктуры со связностями 1-3 и 3-1 (соответственно стержни пьезоэлектрика в матрице магнитострикционной фазы и наоборот), 1-1 (чередующиеся в шахматном порядке стержни пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент), а также

2-2 (чередующиеся слои пьезоэлектрика и феррита). Они относятся к анизотропным двухфазным системам «пьезоэлектрик – магнестрикционный феррит» и благодаря этому существенно отличаются от смесевых МЭ композитов, в которых во всех трех измерениях характер распределения фаз одинаков.

Исследования этой группы МЭ композиционных материалов начались в 70-е годы XX века в Голландии сотрудниками лаборатории фирмы "Филипс", которые, используя эвтектический характер взаимодействия между титанатом бария и ферритом кобальта-никеля, впервые изготовили МЭ композиты методом направленной кристаллизации *in situ*. Этот метод является одним из распространённых способов получения двухфазных композитов [141]. По сравнению, например, с изготовлением композитов путём выращивания одной из фаз в форме нитевидных кристаллов (усов) и последующего внедрения их в вязкую матрицу метод *in situ* менее трудоёмок и позволяет выращивать усы в матрице в одностадийном процессе.

Выращивание композиционных материалов *in situ* имеет тот недостаток, что приходится работать только с системами, имеющими эвтектический, монотектический или эвтектоидный характер взаимодействия. Фиксированный состав эвтектики накладывает ещё одно ограничение, хотя и менее строгое, поскольку выращивание регулярных структур возможно и из расплавов, состав которых несколько отличается от эвтектического.

Таким образом, составляющие систему фазы и состав композита нельзя выбирать произвольно. Тем не менее системы с эвтектическим характером взаимодействия весьма распространены, известны они и среди гетерогенных систем пьезоэлектрик - феррит. Согласно данным работ [27, 28, 30, 31, 33, 142], эвтектический характер взаимодействия между компонентами обнаружен в системах ниобат лития - феррит лития, танталат лития - феррит лития, титанат бария - феррит кобальта и титанат бария - феррит никеля. По данным рентгенофазового и микроструктурного анализа первые две системы могут быть отнесены к псевдобинарным $\text{LiNbO}_3 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ и $\text{LiTaO}_3 - \text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$ с эвтектическими точками 18 мол.% феррита и $T = 1180^\circ\text{C}$ и 44 мол.% феррита и $T = 1345^\circ\text{C}$ соответственно. Что касается систем с титанатом бария, то правильнее было бы представить их пятикомпонентными $\text{Ni}(\text{Co})\text{-Fe-Ba-Ti-O}$, в которых имеется большое число эвтектических составов. В работе [27] сделана попытка представить эти системы как псевдотройные $\text{BaTiO}_3 - \text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{Co}_2\text{TiO}_4$. Однако в полученных образцах, кроме перовскитной (BaTiO_3) и шпинельной ($(\text{CoFe}_2\text{O}_4)_x(\text{Co}_2\text{TiO}_4)_{1-x}$) фаз, обнаружена фаза магнетоплюмбита $\text{BaFe}_{12-2y}\text{Co}_y\text{Ti}_y\text{O}_{19}$. В то же время исследования, проведённые авторами [142], не подтверждают наличие в таких композитах магнетоплюмбитной фазы.

МЭ композиционные материалы, полученные методом направленной кристаллизации, отличаются большим разнообразием микроморфологии. Микроструктура композитов формируется в процессе охлаждения эвтектического расплава, поэтому одним из основных

факторов, влияющих на микроструктуру, является скорость охлаждения эвтектического расплава, или скорость формирования (роста) микроструктуры. Таблица II.4, составленная на основании экспериментальных данных [27, 28, 30, 31, 33, 142], иллюстрирует зависимость микроструктуры МЭ композитов от скорости роста. В большинстве случаев образуются регулярные анизотропные структуры, при этом пластины, ламеллы, дендриты расположены параллельно направлению роста. Для композитов, принадлежащих системам Ni(Co)-Fe-Ba-Ti-O, установлено, что кристаллографическое направление $\langle 100 \rangle$ как перовскитной, так и шпинельной фаз совпадает с направлением роста текстур. Периодичность ламеллярной (пластинчатой) структуры также зависит от скорости роста R, так что с её увеличением расстояние λ между пластинами уменьшается по закону $\lambda = AR^{-1/2}$. Такая зависимость периода микроструктуры от скорости роста, типичная для бинарных систем, наблюдалась также в системах LiNbO₃ - Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄ и LiTaO₃ - Li_{0,5}Fe_{2,5}O₄.

Таблица II.4. Зависимость микроструктуры от скорости роста

R, см/ч	LiNbO ₃ -Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ [142]	LiTaO ₃ -Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ [142]	Ni(Co)-Fe-Ba-Ti-O [27, 28, 142]
0.2	фасеточная структура, образованная пластинами феррита в матрице ниобата лития	классическая регулярная ламеллярная структура феррит-танталат	данных нет
0.3	данных нет	данных нет	дендриты шпинели в изотропной мелкозернистой матрице феррит-титанат бария
0.4	регулярно расположенные пластины феррита и ниобата		
1.6	ферритовые ламеллы в матрице ниобата	данных нет	данных нет
1.8	данных нет	данных нет	изотропная регулярная мелкозернистая эвтектическая структура
2.0	данных нет	эвтектические колонии	данных нет

В работах [27, 28, 30, 31, 33] приводятся интересные данные о влиянии на микроструктуру композитов системы Co-Fe-Ba-Ti-O небольшой добавки (около 1.5 масс.%) оксида титана. Взамен регулярной изотропной мелкозернистой эвтектической структуры, характерной для образцов без добавки, при введении TiO₂ появляется анизотропная дендритная, при этом дендриты шпинели располагаются либо в изотропной мелкозернистой эвтектике феррита и титаната бария [142], либо в ламеллярной эвтектической матрице [27]. Характер микроструктуры оказывает существенное влияние на диэлектрические и МЭ свойства композитов, в частности, в

присутствии добавки оксида титана при условии снижения скорости роста МЭ коэффициент может быть увеличен с 10 до 135 мВ/(см·Э). Таким образом, уменьшение скорости роста текстуры и введение добавки TiO_2 , приводящее к образованию анизотропной дендритной текстуры, способствует тому, что эффективность МЭ преобразования возрастает более чем на порядок.

Следует отметить, что величина МЭ коэффициента, измеренного в направлении оси текстуры, примерно вчетверо выше, чем в поперечном направлении при условии, что векторы электрической поляризации и намагниченности направлены по линиям напряжённости переменного магнитного поля [28]. Таким образом, максимальные МЭ параметры материалов достигаются в случае, если векторы напряженности переменного и постоянного магнитных полей параллельны вектору поляризации.

Композиционные материалы, получаемые методом направленной кристаллизации, практически всегда имеют дефектную структуру [141]. Это связано прежде всего с различными коэффициентами температурного расширения фаз, образующих композит. Наличие микротрещин было обнаружено и в материалах, полученных в [27, 28, 30, 31, 33, 142]. Они располагались либо хаотически (как в образцах системы Co-Fe-Ba-Ti-O с изотропной эвтектической структурой), либо имели преимущественную ориентацию вдоль направления роста анизотропной текстуры и сосредоточивались, как правило, внутри перовскитной фазы (LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3). Поскольку в композитах эффективность МЭ преобразования определяется передачей деформаций между пьезоэлектрической и магнитострикционной фазами, то при наличии микротрещин этот процесс не может осуществляться без потерь.

Итак, анализ литературных данных по МЭ композитам, полученным методом направленной кристаллизации эвтектических расплавов *in situ*, показывает, что по сравнению со смесевыми композитами материалы, имеющие анизотропную микроструктуру и совпадающую с направлением текстуры намагниченность и поляризацию, а также прочный межфазный контакт (отсутствие микротрещин), обладают большим коэффициентом МЭ преобразования.

К аналогичному заключению приводит сравнительный анализ смесевых и слоистых МЭ керамических композитов, известных из литературы. В недавних работах на примере бессвинцовых смесевых и слоистых МЭ композитов $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ и $0.65\text{BaTiO}_3-0.35\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [143],[144] также показана гораздо более высокая эффективность МЭ преобразования анизотропных гетероструктур. Так, в системе $\text{BaTiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ наибольшая величина коэффициента МЭ преобразования у слоистых композитов достигает 135 мВ/(см·Э), что примерно в четыре раза больше, чем у смесевых (35 мВ/(см·Э)). Еще большие различия наблюдаются при сравнении слоистых и смесевых композитов системы $0.65\text{BaTiO}_3-0.35\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3/\text{CoFe}_2\text{O}_4$, для которых $\Delta E/\Delta H$ составляет

~ 113 и ~ 10 мВ/(см·Э) соответственно. В системе x $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - (1-x)$ $[0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3]$ авторами [73, 74] изготовлены смесевые и слоистые композиты и показано, что гораздо большей эффективности МЭ преобразования удастся добиться в многослойных мультиферроичных пленках $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3 / \text{CoFe}_2\text{O}_4 / 0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3 - 0.052\text{LiSbO}_3$, полученных методом импульсного лазерного осаждения. Максимум МЭ эффекта на частоте резонанса для слоистых структур составляет около 1 В/(см·Э).

Аналогичная ситуация наблюдается и при сравнении смесевых и слоистых композитов на основе ферритов со структурой граната. Так, в случае смесевых композитов $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ максимальная величина МЭ коэффициента композитов достигает примерно 0.21 мВ/(см·Э) [113], а при переходе к слоистым структурам эффективность МЭ преобразования удастся заметно повысить, и величина $\Delta E/\Delta H$ достигает 14.36 мВ/(см·Э) [114].

Свойства стержневых МЭ структур пьезоэлектрик – магнестрикционный феррит со связностями 1-3, 3-1 и 1-1 мало описаны в литературе, что, вероятно, связано со сложностями в их изготовлении. В то же время их исследование представляет несомненный интерес. Так, например, в работах [145–147] на примере композитов типа пьезоэлектрик - полимер со связностью 1-3 показано, что по сравнению с пьезокерамикой такие композиты обладают рядом преимуществ. В их числе высокий коэффициент электромеханической связи толщинной моды колебаний k_t^{comp} и высокое значение продольного пьезомодуля d_{33}^{comp} , которые практически совпадают с соответствующими параметрами чистых пьезоматериалов k_{33}^{FE} и d_{33}^{FE} . В то же время поперечные пьезокоэффициенты композитов k_p^{comp} , k_{31}^{comp} и d_{31}^{comp} имеют пониженные значения, что делает композиты пьезоэлектрик - полимер объемночувствительными материалами. Это количественно обосновано с помощью теоретической модели [147], согласно которой основные упругие, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры композитов 1-3 могут быть описаны следующими соотношениями:

$$(\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0)^{comp} = \nu(\varepsilon_{33}^T / \varepsilon_0)^{FE} + (1-\nu)(\varepsilon_{11} / \varepsilon_0)^{Pol} - \frac{\nu(1-\nu)(d_{33}^{FE})^2}{\varepsilon_0(\nu(s_{11})^{Pol} + (1-\nu)(s_{33}^E)^{FE})} \quad (\text{II.7})$$

$$|(d_{31})^{comp}| = \nu |(d_{31})^{FE}| - \frac{\nu(1-\nu)(d_{33}^{FE})((s_{13}^E)^{FE} - s_{12}^{Pol})}{\nu s_{11}^{Pol} + (1-\nu)(s_{33}^E)^{FE}} \quad (\text{II.8})$$

$$(s_{33}^E)^{comp} = \frac{s_{11}^{Pol} (s_{33}^E)^{FE}}{\nu s_{11}^{Pol} + (1-\nu)(s_{33}^E)^{FE}} \quad (\text{II.9})$$

$$(d_{33})^{comp} = \frac{\nu d_{33} s_{11}^{Pol}}{\nu s_{11}^{Pol} + (1-\nu)(s_{33}^E)^{FE}} \quad (\text{II.10})$$

$$(K_{33})^{comp} = \frac{(d_{33})^{comp}}{\sqrt{(\varepsilon_{33}^T)^{comp} (s_{33}^E)^{comp}}} \quad (\text{II.11})$$

где ν – объемная доля пьезоматериала, а $\varepsilon_{ij}^T/\varepsilon_0$, s_{ij}^E , d_{ij} , K_{33} – относительная диэлектрическая проницаемость, упругая податливость, пьезомодуль и коэффициент электромеханической связи пьезоматериала (FE), полимера (Pol) или композита ($comp$). Анализ приведенных формул показывает, что диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ композитов 1-3 можно изменять в достаточно широких пределах посредством подбора соответствующего пьезоматериала и изменения его концентрации. Пьезомодуль d_{33} в широком диапазоне концентраций пьезофазы должен быть примерно равен пьезомодулю исходной керамики при условии, что пьезокерамическая фаза значительно жестче, чем полимер ($(s_{33}^E)^{FE} \ll (s_{11})^{Pol}$). В то же время поперечный пьезомодуль $|d_{31}|$ с уменьшением ν существенно снижается, что приводит к росту объемного пьезомодуля $d_V = d_{33} + 2d_{31}$. Коэффициент электромеханической связи K_{33} вследствие слабого изменения пьезомодуля d_{33} и уменьшения диэлектрической проницаемости композита увеличивается с ростом ν .

Итак, на примере описанных в литературе композитов пьезоэлектрик - полимер со связностью 1-3 можно видеть, что благодаря специфичной анизотропной конструкции можно управлять их свойствами и добиться увеличения ряда их пьезопараметров в связи с существенными различиями упругих свойств пьезоэлектрика и полимера. Однако в случае МЭ композитов типа пьезоэлектрик - феррит не ожидается полной аналогии с композитами пьезоэлектрик - полимер, так как в отличие от большинства полимеров ферриты, как правило, обладают равной либо меньшей упругой податливостью, чем пьезоматериалы.

Экспериментальный материал по стержневым гетероструктурам пока немногочислен. Так, в недавней работе [148] исследуются МЭ композиты, представляющие собой регулярно расположенные массивы столбиков пьезоэлектрика $(\text{K}_{0.485}\text{Na}_{0.515+0.02})_{0.914}\text{Li}_{0.086}(\text{Nb}_{0.942}\text{Ta}_{0.058})\text{O}_3$, пространство между которыми заполнено смесью CoFe_2O_4 с эпоксидной смолой. Коэффициент МЭ преобразования образцов составляет лишь 0.6 мВ/(см·Э), что, очевидно, связано с сильным демпфированием механических колебаний фазы феррита эпоксидной матрицей. В работе [149] описываются свойства композитов ЦТС/ CoFe_2O_4 /эпоксидная смола, имеющих пористую структуру и изготовленных с использованием сложной многоэтапной технологии. Показано, что образцы обладают выраженными пьезоэлектрическими свойствами, однако коэффициенты МЭ преобразования не превышают 2.2 мВ/(см·Э). Авторами [150] изготовлены нановолокнистые гетероструктуры $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$ с диаметром волокон около 100 нм, однако в работе не сообщается о МЭ свойствах полученных композитов.

В таблице II.5 приводятся коэффициенты МЭ преобразования анизотропных стержневых и слоистых структур, известных из литературы.

Таблица II.5. Магнитоэлектрические свойства мультиферроичных стержневых и слоистых гетероструктур

состав композита, способ получения и структура	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	источник
эвтектические составы системы Co-Fe-Ba-Ti-O, направленная кристаллизация эвтектических расплавов; структура изотропная мелкозернистая и дендритная	←1-10 ←50-135	[27, 28, 30, 31, 33]
эвтектические составы систем LiNbO ₃ -Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ , LTaO ₃ -Li _{0,5} Fe _{2,5} O ₄ , Ni-Fe-Ba-Ti-O, направленная кристаллизация эвтектических расплавов; структуры пластинчатые, ламеллярные, дендритные	данных нет	[142]
0.948(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ - 0.052LiSbO ₃ /CoFe ₂ O ₄ /0.948(K _{0,5} Na _{0,5})NbO ₃ -0.052LiSbO ₃ , импульсное лазерное осаждение, многослойные структуры	~1000 (на частоте резонанса)	[73, 74]
BaTiO ₃ - BiY ₂ Fe ₅ O ₁₂ , слоистые композиты	14.36	[114]
BaTiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ , 0.65BaTiO ₃ -0.35Bi _{0,5} Na _{0,5} TiO ₃ /CoFe ₂ O ₄ , твёрдофазный способ, структуры слоистые	113-135	[143], [144]
(K _{0.485} Na _{0.515+0.02}) _{0.914} Li _{0.086} (Nb _{0.942} Ta _{0.058})O ₃ - CoFe ₂ O ₄ в смеси с эпоксидной смолой	0.6	[148]
ЦТС/CoFe ₂ O ₄ /эпоксидная смола	2.2	[149]
CoFe ₂ O ₄ /Pb(Zr _{0,52} Ti _{0,48})O ₃ , волокнистые структуры с диаметром волокон около 100 нм	нет данных	[150]

III. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТОСТРИКЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

III.1. Пьезоэлектрические материалы со структурой перовскита

III.1.1. Структурный тип перовскита

Цирконат-титанат свинца, титанат бария, титанат натрия-висмута и ниобаты лития-натрия-калия, использованные в настоящей работе в качестве пьезоэлектрических составляющих при изготовлении МЭ композитов, кристаллизуются в структурном типе перовскита ABX_3 . Неискаженную структуру перовскита можно охарактеризовать кубической элементарной ячейкой, в вершинах которой находятся крупные катионы (А), в центре малый катион (В), а анионы (Х) занимают середину граней (рис. III.1). Мотив этой структуры составляют соединенные через вершины кислородные октаэдры, причём малые катионы занимают октаэдрические пустоты, а большие - додекаэдрические.

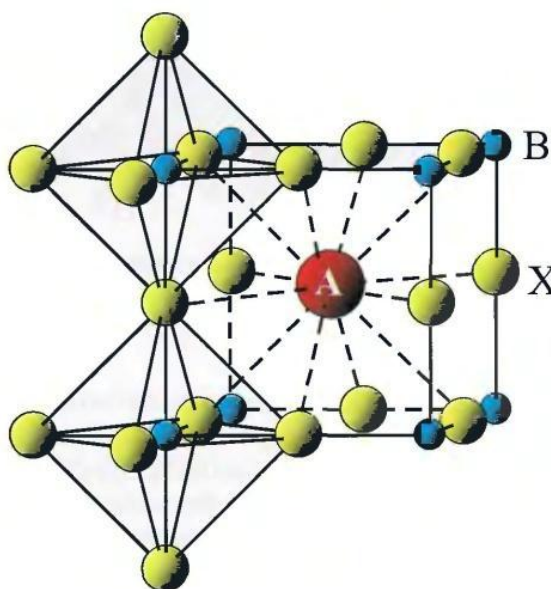


Рис. III.1. Структура перовскита ABX_3

Структуру перовскита можно также рассматривать с точки зрения плотнейших упаковок. Так как анионы Х и катионы А близки по размерам, кубическую плотнейшую упаковку можно рассматривать образованной анионами Х, $\frac{1}{4}$ которых заменена катионами А. В пределах этой упаковки катионы В занимают $\frac{1}{4}$ октаэдрических пустот в позициях, не соприкасающихся с катионами типа А (рис. III.2). Основываясь на этих представлениях, структуру перовскита удобно изображать в виде кубической ячейки, в которой анионы Х и катионы А располагаются по закону F-ячейки, при этом катионы типа А центрируют только две противоположные грани, а катионы типа В - 4 из 12 ребер ячейки (рис. III.3).

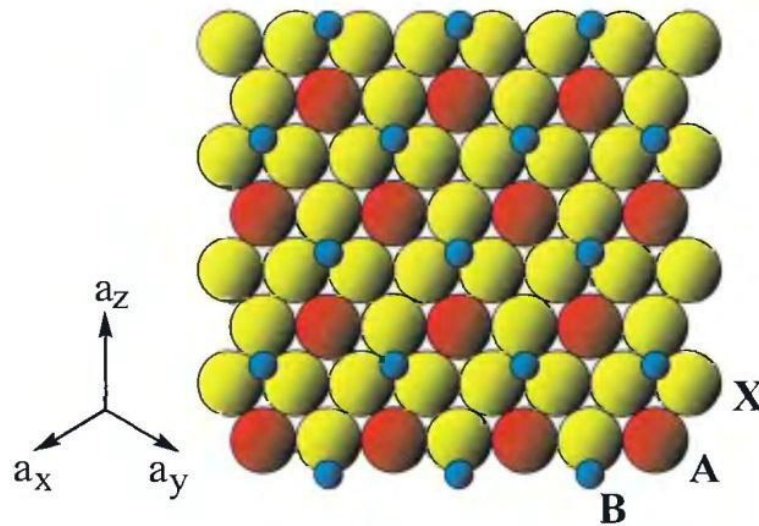


Рис. III.2. Плотнупакованный слой в структуре перовскита

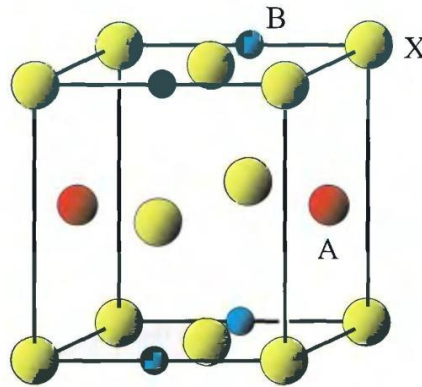


Рис. III.3. Ячейка Браве для неискаженной структуры перовскита

В неискаженной структуре перовскита размер катионов А должен быть равен размеру анионов X, в этом случае симметрия кристалла соответствует кубической пространственной группе $Pm\bar{3}m$. Обычно же в структуре перовскита катион А меньше аниона X, радиус R_A не соответствует размерам кубооктаэдрического полиэдра, и кристаллическая структура искажается. Данное несоответствие выражается толеранц-фактором:

$$\tau = \frac{R_A + R_X}{\sqrt{2}(R_B + R_X)}$$

Перовскиты, кристаллизующиеся в пространственной группе $Pm\bar{3}m$, характеризуются фактором толерантности, близким к единице (0.9-1.05). При $\tau \approx 0.8$ более стабильной оказывается структура ильменита, а при $\tau \approx 1.11$ структура перовскита заменяется гексагональной модификацией. При определенных условиях обе они могут кристаллизоваться в структурном типе перовскита.

Существует 15 различных вариантов искажений структуры перовскита, и каждый вариант соответствует определенному координационному окружению катионов А [151]. Стандартные

обозначения, характеризующие каждый вид искажений, были впервые предложены Глейзером [152]. В соответствии с этим каждому из 15 возможных видов искажений структуры перовскита соответствует определенная группа симметрии (рис. III.4). Обозначения описывают качание октаэдров относительно трех осей декартовой системы координат, совпадающих с координатными осями элементарной кубической ячейки. Буквы означают относительную амплитуду качания: например, использование букв a , b и c означает неравные амплитуды качания по всем трем осям. Также используются верхние индексы, которые показывают направление качания октаэдров. Если соседние октаэдры качаются в одну сторону, то есть в фазе, то над соответствующей буквой ставится знак “+”, а если октаэдры качаются в противофазе, то ставится “-”. Индекс “0” обозначает, что вдоль данной оси нет никакого качания.

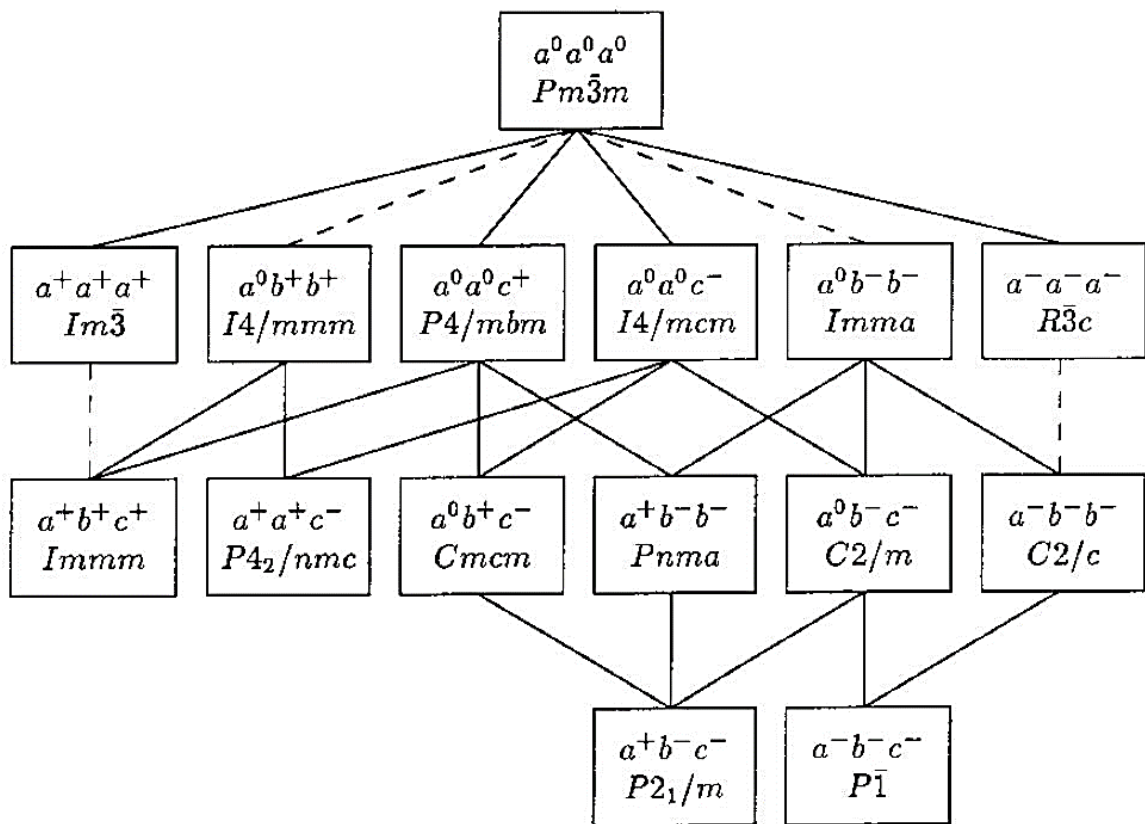


Рис. III.4. Связь между различными типами искажений структуры перовскита [153].

Среди 15-ти типов искажений структуры перовскита наиболее распространены лишь шесть (рис. III.5), на остальные типы приходится всего около 5% известных перовскитных фаз. Наиболее часто встречающимся является тип $a^+b^-c^-$, соответствующий пространственной группе $Pnma$ [151]. При отсутствии качания координационный полиэдр вокруг катионов типа А представляет собой кубоктаэдр (рис. III.5,а). При искажении типа $a^0b^0c^-$ на более близкое расстояние подходят четыре атома, и первая координационная сфера представляет собой искаженный тетраэдр, еще четыре аниона располагаются на более дальнем расстоянии в одной

плоскости (рис. III.5,б). Чем больше угол качания октаэдров, тем более искажается тетраэдр. В системе $a^0a^0c^+$ качание октаэдров происходит в фазе, и первая координационная сфера похожа на предыдущий случай, но теперь ближайшие четыре аниона образуют квадрат, а не тетраэдр (рис. III.5,в). С увеличением угла качания октаэдров расстояния между четырьмя ближайшими соседями и катионом типа А уменьшаются.

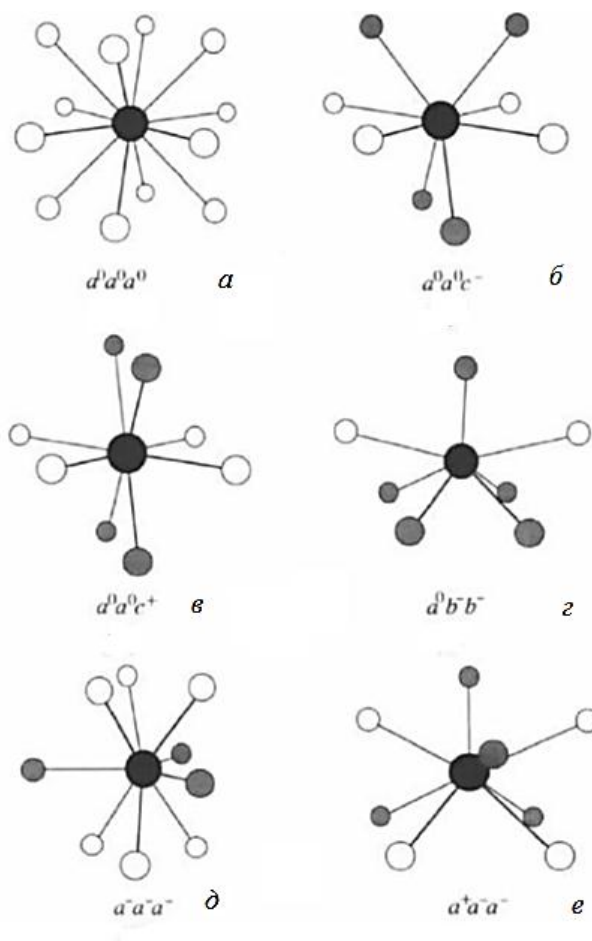


Рис. III.5. Координационное окружение катионов типа А в наиболее часто встречаемых типах искаженных перовскитов. Черным показаны катионы А, серым – первая координационная сфера из анионов, белым – вторая координационная сфера.

В системе $a^0b^-b^-$ (рис. III.5,г) октаэдры качаются вдоль двух горизонтальных осей. Первая координационная сфера образована семью анионами, при этом ближайшие из них расположены в вершинах тетрагональной пирамиды. В отличие от предыдущих систем, в данной появляется дополнительный параметр – одна степень свободы в расположении катиона А. Чем больше угол качания октаэдров, тем более катион смещается в сторону основания пирамиды, чтобы обеспечить себе более симметричное окружение.

Система качания октаэдров $a^-a^-a^-$ (рис. III.5,д) приводит к понижению перовскитной структуры до ромбической. Здесь искажение можно свести к единому качанию октаэдров вдоль

одной диагональной оси третьего порядка в кубической ячейке. Координационное окружение представляет собой девять анионов, три ближайших из них образуют правильный треугольник, другие шесть расположены в виде скрученной тригональной призмы.

Тип искажения октаэдров $a^+a^-a^-$ (рис. III.5,е) приводит также к ромбической симметрии, который обычно соотносят со структурой перовскита GdFeO_3 . Координационная сфера катиона А состоит из восьми анионов, четыре аниона на более коротком расстоянии образуют искаженный тетраэдр. В этом типе искажения у катиона А есть две степени свободы (для пространственной группы $Pnma$ это x и z), и это дает ему возможность смещаться со своей позиции, если первые четыре аниона подходят к нему слишком близко. В целом анионная координационная сфера представляет собой искаженную тетрагональную призму.

В типе искажения $a^-a^-a^-$ катион типа А не может сдвигаться со своей позиции. В целом тип искажения $a^+a^-a^-$ стабилен при высокой ковалентности связи А-Х и малом кулоновском перекрытии катиона А и анионов Х. Поэтому данный тип перовскитной структуры наблюдается при факторе толерантности $\tau < 0.975$ и при достаточно высокой электроотрицательности катиона, например при $A = \text{Ca}$. Тип искажения $a^-a^-a^-$ оказывается наиболее стабильным при $0.975 < \tau < 1.02$ и при высоком заряде катиона А. Данные факторы приводят к ромбическому типу искажения, так как данный тип качания октаэдров увеличивает ионное взаимодействие А-Х и в то же время не приводит к сильному перекрытию электронных оболочек ионов. Энергия решетки системы $a^0a^0a^0$ оказывается выше, чем у рассмотренных искаженных структур перовскита. Тем не менее, данный тип структуры стабилизируется за счет кулоновского отталкивания ионов и реализуется в случае катионов типа А достаточно большого размера. Также стабильность этого типа повышается за счет ковалентного перекрытия π -орбиталей ионов В и Х, что реализуется для катионов переходных металлов [154, 155].

Изменение внешних условий может приводить и к изменению характера искажения элементарной ячейки перовскита. Так, увеличение температуры повышает стабильность фазы с кубической симметрией. Например, перовскит CaTiO_3 при нормальных условиях ромбический, имеет пространственную группу $Pbnm$. При температуре 1512 ± 13 К он переходит в тетрагональную модификацию $I4/mcm$, а при температуре 1635 ± 2 К – в кубическую неискаженную модификацию $Pm\bar{3}m$ [156]. Влияние давления на симметрию перовскитов неоднозначно. Давление может приводить как к повышению, так и к понижению симметрии в разных случаях, но часто стабильность кубической фазы также возрастает с увеличением давления. Например, соединение RbNiF_3 при нормальных условиях кристаллизуется в псевдоперовскитной гексагональной модификации с пространственной группой $P6_3/mmc$, а при давлении 2 ГПа и температуре 898 К переходит в кубическую структуру [157].

III.1.2. Титанат бария

Титанат бария относится к сегнетоэлектрикам кислородно-октаэдрического типа, имеет структуру перовскита. Выше точки Кюри титанат бария имеет кубическую решетку, при $T_c = 120^\circ\text{C}$ она переходит в тетрагональную ($a = 3.989$, $c = 4.029$ Å, $c/a = 1.010$, [134]), при нуле – в ромбическую, а около -80°C – в ромбоэдрическую. Это переходы первого рода [50, 158–160], так что при изменении температуры диэлектрическая проницаемость меняется в точках этих переходов скачками, а ее максимальное значение достигает 10^4 . Выше T_c диэлектрическая проницаемость изменяется по закону Кюри-Вейсса. Так как фазовый переход в точке Кюри является фазовым переходом первого рода, с ним должна быть связана некоторая скрытая теплота перехода, по данным [50] она составляет более 15 кал/моль.

Таблица III.1. Диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические константы титаната бария

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	K_p	$-d_{31}$, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$-g_{31}\cdot 10^3$, В·м/Н	$g_{33}\cdot 10^3$, В·м/Н	$s_{11}^E\cdot 10^{12}$, Па ⁻¹
1900	0.35	80	190	4.7	11.4	8.6

Петли гистерезиса у качественных монокристаллических образцов BaTiO_3 имеют четко выраженную прямоугольную форму. Значение коэрцитивного поля, измеренного при комнатной температуре, колеблется для разных кристаллов от 500 до 2000 В/см [50, 159]. BaTiO_3 обладает электрострикционными, пьезоэлектрическими и упругими свойствами, важнейшие из которых приведены в таблице III.1. Он имеет относительно высокие коэффициенты электромеханической связи и в основном используется для изготовления конденсаторов. Однако вследствие низкой точки Кюри температурный диапазон керамики BaTiO_3 в условиях эксплуатации достаточно узок. Повышение T_c керамики на основе BaTiO_3 возможно при введении легирующих добавок, например, в псевдобинарной системе $\text{BaTiO}_3 - (\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, твердые растворы которой, как сообщается в [161], имеют T_c около 380°C .

Титанат бария легко может быть получен керамическим способом, хотя существует целый ряд низкотемпературных способов его изготовления [162–172]. Так, в работе [168] титанат бария получен путем осаждения смеси гидроксидов. Поскольку осаждение гидроксидов происходит в щелочной среде, в случае титаната бария важнейшим условием проведения реакции является отсутствие углекислого газа во все время проведения процесса во избежание появления нежелательной примеси BaCO_3 , от которой впоследствии крайне сложно избавиться. В работах [164, 169, 170] для синтеза титаната бария применяется способ осаждения оксалатного

прекурсора $\text{BaTiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, не растворимого в воде и обеспечивающего количественное осаждение катионов бария и титана из раствора. Важным условием обеспечения количественного осаждения является соблюдение $\text{pH} = 4.2$ [169]. В работе [165] для количественного осаждения барийтитанилоксалата используется самоподдерживающаяся управляемая кислотно-щелочная реакция между оксалатотитановой кислотой $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ и гидроксидом бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ при комнатной температуре. Для этой цели получают промежуточный растворимый титаноксалатный кислотный прекурсор путем реакции раствора тетрабутоксид титана в изопропанол с раствором щавелевой кислоты в изопропанол. Эквимолярное количество суспензированных в изопропанол частиц гидроксида бария смешивают с титаноксалатным кислотным раствором. Самоподдерживающаяся кислотно-щелочная реакция между гидроксидом бария и $\text{H}_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ начинается, только когда добавляют необходимое количество воды. Это изменение от неводного до полуводного состояния обеспечивает требуемую растворимость гидроксида бария, что делает ионы Ba^{2+} доступными для обменной реакции. Растворимость гидроксида бария и его диссоциация управляют кинетикой реакции, ведущей к осаждению барийтитанилоксалата с выходом 99 %. Управляемый пиролиз полученного продукта при 750°C 4 часа на воздухе позволяет получить порошки BaTiO_3 с частицами сферической формы со средним размером 100 нм. Образцы, спеченные при 1300°C (4 часа), имеют диэлектрическую постоянную 1680, $\text{tg}\delta \leq 2\%$, $\epsilon_{\text{max}} = 7780$ в $T_C = 121^\circ\text{C}$.

Золь-гель-методы синтеза титаната бария весьма разнообразны. В работе [173] нанопорошки BaTiO_3 были изготовлены через стеариновокислый (SAG) и уксуснокислый (AAG) гели. Результаты указывают, что оба метода имеют аналогичные процессы протекания реакций в течение прокаливания, но кристаллиты BaTiO_3 формируются при разных температурах – при 550°C SAG и 800°C AAG. Оба метода позволяют получить порошки BaTiO_3 с кубической структурой перовскита, но с разным размером зерна - в пределах 25-50 нм для SAG и 50-80 нм для AAG. Образцы BaTiO_3 , полученные методом SAG, имеют более низкую агломерацию по сравнению с AAG. В работе [172] методика получения состоит в приготовлении геля из гидроксида бария, пропоксид титана и этиленгликоля в среде этанола при регулируемом значении pH. Если скорость гидролиза больше скорости полимеризации, он завершается быстрее полимеризации. Формирование геля в большей степени контролируется поликонденсацией, так что для образование геля оптимально значение $\text{pH} \sim 9$. Полученные при данном pH порошки гомогенны и мелкозернисты. Если pH снизить до 7, скорость поликонденсации выше гидролиза, гидролиз приводит к электрофильному механизму, поликонденсация начинается после завершения гидролиза, в этом случае образуется гидратированный TiO_2 вместо титановых комплексов.

Предложенные в работах [162–172] методы позволяют синтезировать титанат бария при температурах 500-700, что на 300-400° ниже, чем твердофазным способом. Синтезированный «мокрыми» методами пьезоматериал BaTiO_3 имеет мелкозернистую микроструктуру с наноразмерными частицами. Большинство методов обеспечивает низкую степень агломерации частиц порошков. Температуры спекания керамики также существенно снижаются благодаря применению низкотемпературных методов синтеза. Это важно для получения высокоплотной керамики титаната бария, так как позволяет преодолеть затруднительный процесс обычного спекания.

Керамика, полученная из порошков, синтезированных вышеописанными способами, зачастую имеет свойства, отличающиеся от полученной твердофазным способом. Так, по данным работы [171] керамика титаната бария демонстрирует диэлектрическое поведение с размытым фазовым переходом, как у релаксорных сегнетоэлектриков. По данным работы [164] пьезомодуль d_{33} керамики титаната бария, изготовленной из наноразмерного порошка, составляет 260 пКл/Н, что существенно выше, чем при ее получении твердофазным способом.

III.1.3. Титанат свинца и твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$

Титанат свинца имеет точку Кюри 490°C [134]. Как и BaTiO_3 , он имеет кристаллическую структуру типа перовскита. При нагревании выше точки Кюри кристалл переходит из тетрагональной структуры в кубическую. Постоянные решетки при комнатной температуре следующие: $a = 0.3891$ нм, $c = 0.4141$ нм, $c/a = 1.064$. Это свидетельствует о значительно большем тетрагональном искажении, чем в случае BaTiO_3 . Такое сильное искажение обуславливает довольно существенное изменение кристаллической решетки при сегнетоэлектрическом переходе. Переход из параэлектрической в сегнетоэлектрическую фазу является переходом первого рода, и отношение c/a в точке Кюри составляет примерно 2%.

У PbTiO_3 диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре равна ~100. Вблизи точки Кюри диэлектрические потери значительно возрастают, и точное измерение диэлектрической проницаемости в значительной мере затруднено. Коэрцитивная сила PbTiO_3 значительно больше, чем у BaTiO_3 , что затрудняет запись петель диэлектрического гистерезиса. Спонтанная поляризация примерно в 4-5 раз больше, чем у BaTiO_3 [159]. Изучение сегнетоэлектрических свойств титаната свинца затрудняется растрескиванием керамики в процессе ее изготовления, а также тем, что кристаллы обладают высокой электропроводностью [160]. В чистом виде титанат свинца не используется. Известен ряд твердых растворов на основе PbTiO_3 , используемых в качестве сегнетожестких пьезоматериалов. В таблице III.2 приведены характеристики одного из них.

Таблица III.2. Диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические константы пьезоматериала на основе титаната свинца, легированного 2.5 мол.% La_2O_3 и 1.0 мол.% MnO_2 [174]

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	K_p	K_{33}	K_{31}	σ	Q	$T_c, ^\circ C$
170	0.07	0.46	0.04	0.20	1100	470

Изоморфные смеси титанатов бария и свинца имеют точку Кюри в интервале температур 120-490°C, то есть добавка $PbTiO_3$ к $BaTiO_3$ смещает точку Кюри в сторону более высоких температур [158, 160], например, при 8 мол.% $PbTiO_3$ равна 158°C. Если вводить большое количество $PbTiO_3$ (более 8 мол.%), коэффициент электромеханической связи K_p понижается [160].

В [134] содержатся неожиданные сведения об особенностях в изменении параметров элементарных ячеек, диэлектрических, пьезоэлектрических и других характеристик в зависимости от состава в системе $BaTiO_3 - PbTiO_3$. Говорится о том, что параметры элементарной ячейки c и a и их отношение c/a изменяются в изученном интервале концентраций (0-20% $PbTiO_3$) не непрерывно - наблюдаются изломы или скачки. Обнаружены также максимумы на концентрационных зависимостях диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрического модуля d_{33} для сегнетоэлектрической фазы. В то же время для параэлектрической фазы при 250°C на графике зависимости $a(x)$ аномалии не выявлены. В области $x = 12$ %(мол.) $PbTiO_3$ аномалии, по мнению авторов, связаны со сменой типа сегнетоактивной подрешетки (B на A), а при других значениях x , возможно, связаны с дискретными изменениями относительных смещений ионов [134].

III.1.4. Твердые растворы на основе цирконата-титаната свинца

На протяжении многих десятилетий керамика цирконата-титаната свинца ($Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$, ЦТС, PZT) является доминирующим продуктом на рынке пьезоматериалов благодаря своим превосходным свойствам. Вследствие различия в искажении ячеек титаната и цирконата свинца на фазовой диаграмме $PbTiO_3 - PbZrO_3$ имеется морфотропная тетрагонально-ромбоэдрическая граница в районе $x = 0.48$ (рис. III.6). Установлено, что наиболее высокими пьезоэлектрическими параметрами обладают составы вблизи этой границы. Происхождение улучшенных свойств ЦТС на морфотропной границе подробно исследовано многими авторами, но до сих пор является предметом повышенного интереса. Предложено несколько механизмов для объяснения улучшенных пьезоэлектрических свойств ЦТС, но пока нет единого мнения в литературе по данному вопросу. В частности, считается, что повышенные свойства обусловлены повышенной поляризуемостью, возникающей из эквивалентного энергетического состояния между

тетрагональной и ромбоэдрической фазами, что лежит в основе оптимального вращения доменов.

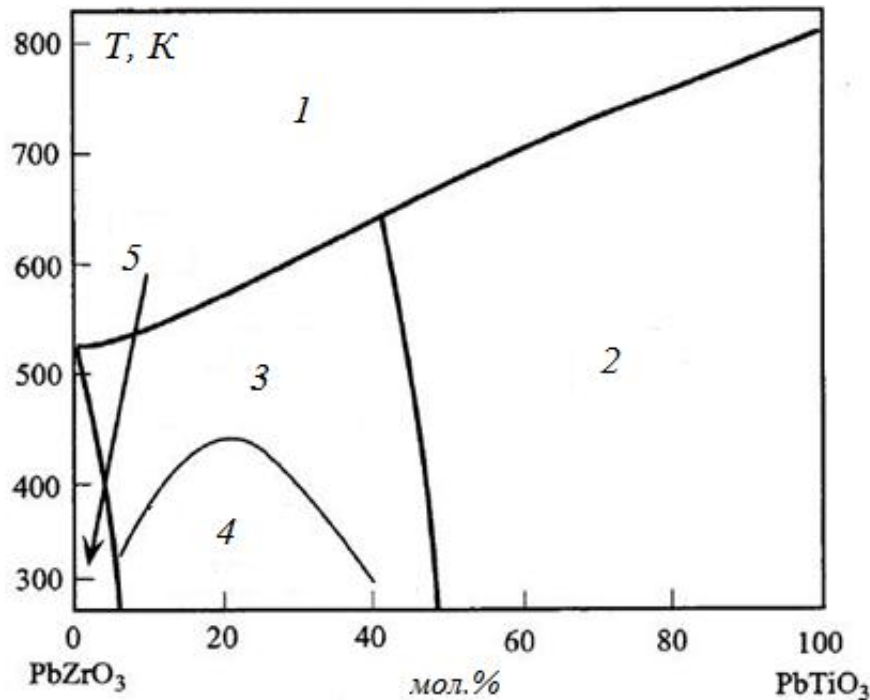


Рис. III.6. Фазовая диаграмма системы PbTiO_3 - PbZrO_3 .

- 1 - параэлектрическая кубическая,
 2 - сегнетоэлектрическая тетрагональная,
 3 - сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая высокотемпературная,
 4 - сегнетоэлектрическая ромбоэдрическая низкотемпературная,
 5 - антисегнетоэлектрическая фаза

В чистом виде керамика ЦТС практически не применяется. Используются модифицированные твёрдые растворы этой системы, характеризующиеся большим разнообразием свойств. В зависимости от легирующих добавок в этой системе можно получить материалы с широко изменяющимися свойствами, такими как температура Кюри T_C , диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, пьезомодуль d_{33} , коэффициент электромеханической связи K_p и др.

Пьезокерамические материалы на основе ЦТС принято делить на сегнетомягкие и сегнетожесткие. Физическое объяснение сегнетожесткости (сегнетомягкости) материалов на основе ЦТС часто приводится в рамках дислокационной модели коэрцитивной силы [175]. Эта модель основана на рассмотрении локальных электрических диполей, возникающих при накоплении собственных заряженных электрических дефектов и примесных атомов вокруг дислокаций и других протяженных дефектов кристаллической структуры. Такие электрические поля играют роль своеобразных стопоров для доменных стенок, смещающихся в кристаллитах

под влиянием внешних полей. Изменение их числа приводит к формированию сегнетожесткой и сегнетомягкой пьезокерамики. Предложенная модель позволяет предсказывать изменение физических свойств пьезокерамик под влиянием модифицирования, дефектности, механических воздействий и др. Известно, что в системе $\text{Pb}(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{O}_3$ составы с $0.1 < x < 0.4$ являются основой для получения сегнетомягких пьезокерамик, для них характерна малая спонтанная деформация элементарной ячейки. Составы с $0.6 < x < 1.0$ используются для получения сегнетожестких пьезоматериалов. Промежуточная область с $0.4 < x < 0.6$ включает в себя морфотропную границу и характеризуется сосуществованием сегнетоэлектрических фаз, относительной легкостью изменения структурных параметров под действием внешних факторов [176]. Как говорилось в разделе II.2.5, донорные примеси создают вакансии в катионных подрешетках и способствуют формированию сегнетомягкости, тогда как акцепторные создают кислородные вакансии, что сдерживает смещение доменных стенок в слабых электрических и механических полях и приводит к сегнетожесткости.

В зависимости от комплекса присущих свойств и основного назначения пьезокерамические материалы на основе ЦТС подразделяются на функциональные группы и подгруппы [131, 177]. Отдельные пьезокерамические материалы полифункциональны, поэтому их можно отнести к нескольким группам.

1) Сегнетомягкие пьезокерамические материалы - это материалы, характеризующиеся высокими пьезомодулями, диэлектрической проницаемостью, коэффициентом электромеханической связи. В тоже время эти материалы обладают малой механической добротностью и имеют относительно большие диэлектрические потери. Это высокочувствительные материалы, отличающиеся повышенной пьезочувствительностью g_{ij} к механическому напряжению (ЦТС-36, ПКР-1, ЦТС-19 и др.). Используются в преобразователях, работающих на обратном пьезоэффекте. К пьезокерамическим элементам, изготовленным из данных материалов, не предъявляются жесткие требования к временной стабильности их электрофизических параметров. Пьезокерамические элементы на основе сегнетомягких пьезокерамических материалов, как правило, применяются при производстве высокочувствительных приемных устройств, гидроакустических систем, медицинских датчиков, телефонов, расходомеров, актюаторов и относительно слабых излучателей и пр.

2) Пьезокерамические материалы средней сегнетожесткости и сегнетожесткие – это материалы, характеризующиеся высокой механической добротностью, малыми диэлектрическими потерями, в том числе в сильных электрических полях. К пьезокерамическим элементам, изготовленным из данных материалов, предъявляются жесткие требования к их электрофизическим параметрам в условии их работы в сильных электрических полях и при больших механических напряжениях. Пьезокерамические элементы на основе данных

пьезокерамических материалов, как правило, применяются при производстве гидролокаторов, ультразвуковых моек, распылителей жидкостей, акселерометров, гироскопов, пьезотрансформаторов и пр. Примерами являются материалы с высокой диэлектрической проницаемостью, эффективные в низкочастотных устройствах, использующих прямой пьезоэффект (ПКР-7М и др.).

3) Высокостабильные пьезокерамические материалы - это материалы, характеризующиеся повышенной стабильностью частотных характеристик в температурном и временном интервале. Пьезокерамические элементы на основе высокостабильных пьезокерамических материалов применяются при производстве частотно-селективных устройств на поверхностных и объемных акустических волнах, фильтров, резонаторов, гироскопов и пр. Это материалы, устойчивые к электрическим и механическим воздействиям, предназначенные для работы в силовых режимах (ПКР-8, ЦТБС-3 и др.).

В таблице III.3 представлены диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие параметры пьезоматериалов ЦТС, использованных в настоящей работе.

Как правило, пьезоматериалы ЦТС синтезируют твердофазным способом. Однако существует целый ряд низкотемпературных методов изготовления порошков ЦТС в наноразмерном состоянии. В работах [178–181] цирконат-титанат свинца получен путем осаждения смеси гидроксидов из растворов, содержащих пероксидные комплексы циркония и титана [179, 180]. В работе [179] отмечается, что в щелочной среде возможен переход свинца из состояния со степенью окисления +2 в степень окисления +4, и в смесь гидратированных оксидов, получаемую в результате осаждения, входит $PbO_2 \cdot xH_2O$.

Существует целая группа золь-гель-методов, которые основываются на формировании комплексов металлов с органическими кислотами с последующими реакциями полимеризации с многоатомными спиртами с образованием полиэфиров. В литературе они получили название *методов Pechini*. Один из вариантов описан в работе [182]. Методика заключалась в следующем. Цитраты титана и циркония были приготовлены по отдельности путем растворения изопророксидов титана и циркония в лимонной кислоте при нагревании и постоянном перемешивании. После этого в каждый раствор добавлялся этиленгликоль и растворы выдерживали при 120°C в течение 3 часов. Далее растворы смешивали в необходимых количествах и выдерживали при 90°C. Ацетат свинца растворяли в дистиллированной воде, добавляли к смеси, затем вводили NH_4OH до $pH = 6.5$. Раствор выдерживали при 120°C до образования геля. В другом случае после введения ацетата свинца температуру поддерживали равной 90°C и вводили мочевины до $pH = 6.5$. После обжига при 400°C на дифрактограммах обнаруживались пики ЦТС.

Таблица III.3. Диэлектрические, упругие и пьезоэлектрические константы пьезоматериалов ЦТС

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta, \%$	K_p	$-d_{31},$ пКл/Н	$d_{33},$ пКл/Н	$-g_{31},$ мВ·м/Н	$g_{33},$ мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12},$ Па ⁻¹	$Y_{31}^{10} \cdot 10^{10},$ Па	$\nu_1^E,$ км/с
ЦТС-24	1000	0.6	0.52	100	250	11.3	28.2	10.4	7.5	3.1
ПКР-8	1100	0.3	0.52	105	240	11.0	24.8	10.2	7.5	3.1
ЦТС_ГБС-2	2150	0.5	0.75	170	370	8.7	19.2	10.2	7.1	3.1
ЦТССТ-2	3050	2.0	0.61	230	500	8.5	18.5	12.3	5.5	2.8
ЦТСНВ-1	1400	2.0	0.59	150	330	12.1	26.6	11.7	6.1	2.9
ЦТС-83^Г	1290	1.5	0.43	105	250	9.1	21.9	14.0	5.9	2.8
ЦТС-36	660	2.3	0.58	90	260	14.5	44.5	11.8	6.4	2.9
ЦТС-19	1900	1.6	0.63	190	400	11.0	24.0	11.5	5.6	2.7
ПКР-7М (ГП)	5000	2.0	0.71	350	760	7.9	17.1	-	-	-
ЦТССТ	3300	2.2	0.48	-	520	-	17.8	-	-	-
ПКР15	950	0.6	0.45	70	170	8.9	18.9	9.6	9.9	-

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	K_p	$-d_{31}$, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$-g_{31} \cdot 10^3$, В·м/Н	$g_{33} \cdot 10^3$, В·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹	$Y_{31}^{10} \cdot 10^{10}$, Па	v_1^E , км/с
нЦТС1м	3300	3	0.2	-	190	-	6.5	-	-	-
ЦТБСЗ	2300	1.5	0.5	170	400	8.4	19.6	10	-	4

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость вдоль направления поляризации керамики,

K_p – радиальный коэффициент электромеханической связи,

$-d_{31}, d_{33}$ – пьезомодули,

$-g_{31}, g_{33}$ – пьезочувствительности,

s_{11}^E – упругая податливость.

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь,

Y_{31}^{10} – модуль Юнга,

v_1^E – скорость звука,

ГП – параметры приведены для керамики, изготовленной методом горячего прессования.

Полученные результаты позволили заключить, что прекурсор-гель, полученный с использованием NH_4OH , содержит смесь монодентатных и мостиковых цитратных комплексов. Гель, полученный с использованием мочевины, составлен практически из монодентатных комплексов. Присутствие мочевины препятствует образованию мостиковых связей с лимонной кислотой, что отражается на морфологических характеристиках порошков и приводит к образованию гомогенных субмикронных сферических частиц размером 0.1 мкм. Из данных работы [182] видно, что механизм гелеобразования даже в рамках одного метода может сильно зависеть от внешних факторов (в частности, природы реагентов, создающих среду в растворе). Важную роль играют также величина pH, природа лигандов, температура, для титаната бария – состав атмосферы (точнее, отсутствие или наличие CO_2) и многое другое.

Предложенные методы позволяют синтезировать цирконат-титанат свинца при температурах 400-600°C, что на 300-400° ниже, чем твердофазным способом. Синтез цирконата-титаната свинца иногда осуществляется через переходную фазу со структурой пирохлора [179]. Синтезированные «мокрыми» методами пьезоматериалы имеют мелкозернистую микроструктуру с наноразмерными частицами. Большинство методов обеспечивает низкую степень агломерации частиц порошков. Температуры спекания керамики также существенно снижаются благодаря применению низкотемпературных методов синтеза. Это важно для получения высокоплотной керамики титаната-цирконата свинца, обогащенного цирконием [178], так как позволяет преодолеть затруднительный процесс обычного спекания.

Керамика, полученная из порошков, синтезированных вышеописанными способами, зачастую имеет свойства, отличающиеся от полученной твердофазным способом. Так, в работе [178] отмечается, что керамика цирконата-титаната свинца, полученная с использованием метода осаждения гидроксидов, проявляет хорошие пьезоэлектрические свойства. Согласно [181], для цирконата-титаната свинца марки PZT30 с размерами частиц менее 25 нм точка Кюри смещается в область низких температур, от обычного значения 400°C до 280°C. С уменьшением размеров частиц степень тетрагонального искажения уменьшается. Диэлектрическая константа увеличивается с уменьшением размеров частиц.

III.1.5. Бессвинцовые пьезоматериалы на основе титаната натрия-висмута

Тенденции современной экономики и здравоохранения таковы, что Евросоюз планирует ограничить использование опасных веществ, таких как свинецсодержащие соединения, а также соединения других тяжелых металлов. Однако в настоящее время не найдено эквивалентной замены пьезокерамике на основе ЦТС, и ее использование все еще продолжается. Тем не менее принятые законодательными органами ЕС нормативные документы, безусловно, явились стимулом для исследователей-разработчиков альтернативных бессвинцовых пьезоэлектрических

материалов с целью замены пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца. Описанию последних достижений в области разработки бессвинцовых пьезокерамик посвящен обзор [183].

Титанат натрия-висмута, $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ (BNT) является перспективным кандидатом для замены свинецсодержащей пьезокерамики. Это соединение впервые было описано в работах Смоленского в 60-х годах XX века. Несмотря на то, что катионы натрия и висмута имеют разные заряды и размеры, они статистически размещены в позициях А, упорядочения не наблюдается. $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ является релаксорным сегнетоэлектриком [184] и имеет высокую точку Кюри $T_c = 520^\circ\text{C}$, ниже которой осуществляется переход из параэлектрической кубической фазы со структурой перовскита в полярную тетрагональную, а при 260°C – в полярную ромбоэдрическую ($a = 3.891 \text{ \AA}$, $\alpha = 89^\circ 36'$). Оба перехода являются переходами I рода. В чистом виде BNT обладает высокой коэрцитивной силой ($E_c = 73 \text{ кВ/см}$), низким пьезомодулем ($d_{33} = 57\text{-}64 \text{ пКл/Н}$) и относительно большой проводимостью, поэтому ее трудно наполяризовать и, как следствие, она обладает невысокими пьезосвойствами [134].

Для решения этой проблемы исследуются различные твердые растворы на основе BNT [185–189]. Среди них наибольшее внимание уделяется системе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ (BNT-BT), в которой имеется морфотропный переход из ромбоэдрической в тетрагональную фазу вблизи $x = 0.06$. По сравнению с чистым BNT композиции $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{TiO}_3$ в окрестности $x = 0.06$ показывают значительное уменьшение E_c и существенное улучшение пьезоэлектрических свойств [185]. Обширные исследования направлены на дальнейшее улучшение электрических свойств системы BNT-BT посредством микроструктурных или композиционных модификаций [190, 191]. Так, считается, что путем замещения в А- или В-подрешетках за счет формирования катионных или кислородных вакансий могут быть получены сегнетомягкие и сегнетожесткие материалы. В качестве легирующих добавок опробованы такие катионы, как La^{3+} , Nb^{5+} , Mn^{2+} , Co^{3+} [192–196]. Сообщалось, что композиции на основе BNT, модифицированного добавками BaTiO_3 , $\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{TiO}_3$, NaNbO_3 , BiFeO_3 , MnO_2 , Sc_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 и т.д., демонстрируют более стабильное поведение при поляризации и улучшенные свойства, в частности, пьезомодуль d_{33} по сравнению с нелегированным $\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ оказывается выше в 2-3 раза.

В системе BNT висмут и натрий являются летучими компонентами, что приводит к отклонению от стехиометрии. Сообщалось, что дефицит висмута увеличивает токи утечки в процессе поляризации и уменьшает пьезоэлектрические свойства [190]. Таким образом, добавление избыточного количества оксида висмута и карбоната натрия в процессе изготовления керамики на основе $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{TiO}_3$ является перспективным методом композиционной компенсации. Далее в разделе VII.5, таблица VII.5.1 приведены свойства ряда твердых растворов на основе титаната натрия-висмута, использованные в настоящей работе при изготовлении бессвинцовой МЭ керамики.

III.1.6. Бессвинцовые пьезоматериалы на основе ниобатов щелочных металлов

В настоящее время интенсивно исследуются бессвинцовые пьезоэлектрические материалы на основе ниобатов щелочных металлов $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ (KNN). По комплексу присущих им электрофизических свойств они представляют собой реальную альтернативу пьезокерамике ЦТС, т.к. имеют высокие точки Кюри, низкие температуры спекания и не содержат в своем составе свинца, а значит, не являются токсичными. Хотя пьезоэлектрическая керамика $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ в целом на данный момент имеет более высокие пьезопараметры, вопросы охраны окружающей среды могут потребовать замены материалов на свинцовой основе. Более того, оптимизация состава и легирование $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ определенными добавками уже позволили получить сравнимые по свойствам с ЦТС пьезоматериалы [71, 72].

Керамика KNN интенсивно исследуется в течение последних нескольких десятилетий. Хорошо известно, что наиболее интересные композиции расположены при соотношении K/Na , приблизительно равном 1:1 [197–199]. Чистая керамика KNN имеет следующий полиморфизм: при температурах ниже 123°C ромбоэдрическая (R) фаза, при комнатной температуре орторомбическая (O) фаза, далее высокотемпературная тетрагональная фаза ($T = 200 \sim 410^\circ\text{C}$) и наконец кубическая фаза ($T > 410^\circ\text{C}$) [200]. Температуры фазовых переходов могут быть изменены путем введения легирующих добавок, таких как Li^+ , Ta^{5+} , Sb^{5+} и т.д. Хотя структура KNN при комнатной температуре является ромбоэдрической, перовскитная подъячейка обладает моноклинной симметрией с параметрами решетки $a = b > c$, $\beta > 90^\circ$. Для композиции $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$, которая лежит в морфотропной области и обладает наилучшими свойствами, не найдены никакие сверхструктурные отражения [201].

Керамика KNN обладает низкой диэлектрической проницаемостью и высокими коэффициентами электромеханической связи. Чистая керамика KNN проявляет пьезоконстанту d_{33} не более 80 пКл/Н. Тем не менее, трудно изготовить керамику KNN с высокой плотностью с помощью обычной технологии спекания. В работах [202, 203] образцы KNN были получены с помощью искрового плазменного спекания и проявляли улучшенные диэлектрические и пьезоэлектрические свойства ($d_{33} = 148$ пКл/Н). В работе [197] для получения высокоплотной керамики KNN авторы использовали метод горячего прессования, в результате были получены образцы с 99%-ной плотностью от теоретической, высокой температурой Кюри (420°C), большими пьезомодулем $d_{33} = 160$ пКл/Н и коэффициентом электромеханической связи $K_p = 45\%$.

Авторы публикации [204] обнаружили, что добавление CuO снижает температуру спекания KNN до 1000°C и ниже, что полезно для предотвращения испарения Na_2O и в конечном итоге может способствовать улучшению пьезоэлектрических свойств. В работе [205] показано,

что уплотнение керамики KNN может быть достигнуто и за счет добавления небольших количеств (от 0.5 до 4 масс.%) оксида германия. Модифицированная германием керамика KNN, спеченная при 1000°C, имеет плотность 95.6 % от рентгеновской без ухудшения пьезоэлектрических свойств.

Влияние легирующей добавки LiTaO₃ на структуру, фазовые переходы и электрические свойства KNN изучались в [206–209]. Было установлено, что замена Nb на Ta приводит к улучшению пьезоэлектрических свойств керамики KNN [210]. Согласно [211] керамика KNN, модифицированная LiTaO₃, дает хороший пьезоэлектрический отклик $d_{33} = 230$ пКл/Н. Добавление LiSbO₃ увеличивает d_{33} до 373 пКл/Н [212]. Многие авторы изучали влияние LiSbO₃ на чистую керамику KNN [213, 214] и отмечали рост d_{33} и K_p в определённом диапазоне концентраций добавки на фоне снижения точки Кюри.

Также многими авторами изучалось влияние других ионов (Ag, Nb, Ta, Bi, Cu, Ca и т.д.) и комбинации двух или трех из них на свойства керамики KNN [215–221] и были получены многообещающие результаты. Так, легирование керамики KNN - LiTaO₃ ионами серебра повышало температуру Кюри до 438°C и пьезомодуль d_{33} до 252 пКл/Н [218]. Влияние небольших количеств катионов щелочноземельных металлов (0.5 ат.%) на свойства керамики KNN было изучено различными авторами [217, 219–221]. В [221] показано, что добавление Ca²⁺ и Sr²⁺ приводит к росту параметров элементарных ячеек, способствуют получению плотной керамики, уменьшению температуры фазового перехода, а также улучшению электрических свойств. Добавка Mg²⁺ имеет обратный эффект. Добавление Ba²⁺ к KNN увеличивает параметры ячейки, приводит к уменьшению плотности, снижению температуры фазового перехода, при этом значительно ухудшаются электрические свойства.

Итак, наиболее эффективным подходом для улучшения свойств KNN является формирование твердых растворов путем введения легирующих добавок, таких как LiNbO₃ [222–224], LiTaO₃ [225–228], LiSbO₃ [229–231], BaTiO₃ [232, 233], CaTiO₃ [234], (Bi_{0.5}Na_{0.5})TiO₃ [235–237], или сочетание нескольких добавок [238–240]. Типичные значения d_{33} , полученные в этом случае, составляют ~200-300 пКл/Н. Рекордные значения пьезомодуля $d_{33} = 416$ и 496 пКл/Н достигнуты соответственно на Li-, Ta-, Sb-модифицированной керамике KNN с текстурированной структурой [222] и для состава $0.96(K_{0.46}Na_{0.54+x})Nb_{0.95}Sb_{0.05}O_3-0.04Bi_{0.5}(Na_{0.82}K_{0.18})_{0.5}ZrO_3$ [71], что сравнимо с сегнетомягкой керамикой ЦТС.

Далее в разделе VII.4, таблица VII.4.1 приведены свойства ряда твёрдых растворов на основе ниобатов щелочных металлов, использованных в настоящей работе.

III.2. Магнитострикционные материалы

Магнитострикционные ферриты - давно известный и всесторонне исследованный класс функциональных материалов, описанный в целом ряде монографий [99, 135–138, 140, 241, 242], справочных изданий [106, 139, 243–245] и множестве оригинальных работ [246–253]. Магнитострикционные ферриты относятся к магнитомягким материалам и характеризуются малой коэрцитивной силой и высокой магнитной проницаемостью. Они обладают способностью намагничиваться до насыщения в слабых магнитных полях, характеризуются узкой петлей гистерезиса и малыми потерями на перемагничивание.

Магнитострикция относится к так называемым чётным эффектам, т. к. она не зависит от знака магнитного поля. Как следствие, в эксплуатационных условиях в большинстве случаев магнитное состояние сердечника магнитострикционного преобразователя определяется одновременным воздействием переменного (B_m) и постоянного (B) магнитных полей. Если выполняется соотношение $B_m \ll B$, то между амплитудами переменного магнитного поля и механических колебаний существует линейная зависимость. Таким образом, магнитострикционные колебания небольшой амплитуды в намагниченной (магнитно-поляризованной) среде по своему внешнему проявлению аналогичны пьезоэлектрическим, поэтому их иногда называют пьезомагнитными.

Ферриты – это магнитострикционные материалы для высоких частот. Благодаря высокому удельному сопротивлению в них пренебрежимо малы потери на вихревые токи, ферриты не подвержены действию химически агрессивных сред. Наконец, с помощью керамической технологии можно изготовить преобразователи практически любых форм и размеров.

По электрическим свойствам ферриты относятся к классу полупроводников или даже диэлектриков. Их электропроводность обусловлена процессами электронного обмена между одноименными разнозаряженными ионами ("прыжковый" механизм). Среди многих факторов, влияющих на электрическое сопротивление ферритов, основным является концентрация в них ионов двухвалентного железа Fe^{2+} . Под влиянием теплового движения электроны перескакивают от ионов Fe^{2+} к ионам Fe^{3+} . С увеличением концентрации двухвалентных ионов железа линейно возрастает проводимость материала. У ферритов-шпинелей энергия активации электропроводности обычно лежит в пределах от 0.1 до 0.5 эВ.

В качестве магнитострикционных материалов чаще всего используется феррит никеля и твердые растворы на его основе. В то же время для изготовления МЭ композитов, работающих на резонансном МЭ эффекте, перспективным представляется железоиттриевый гранат (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$), обладающий на порядок меньшей шириной линии ферромагнитного резонанса, хотя и уступающий ферритам-шпинелям по величине магнитострикции. С недавних пор активно

изучаются магнитострикционные свойства манганитов со структурой перовскита $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где Ln – трехзарядные катионы лантана или лантаноидов, А – как правило, двухзарядные катионы щелочноземельных металлов), более известных как материалы с колоссальным магнетосопротивлением, поэтому актуальным является изучение возможностей их использования в качестве магнитострикционных составляющих при изготовлении МЭ материалов.

Ниже приводятся краткие характеристики перечисленных магнетиков.

III.2.1. Ферриты со структурой шпинели

Структура шпинели характерна для многих магнитострикционных ферритов, нашедших широкое практическое применение. Ферриты этой группы изоморфны природному минералу MgAl_2O_4 и соответственно имеют химическую формулу AB_2O_4 , где А – двухзарядные катионы Fe, Co, Ni, Mn, Zn, Cu, Cd, Mg и некоторые другие, В – трехзарядный катион железа, который может быть частично изовалентно замещен катионами хрома, алюминия и др. Возможны и гетеровалентные замещения как в А-, так и в В-подрешетках ферритов-шпинелей.

Кристаллическую структуру шпинели можно рассматривать с позиций теории плотнейших упаковок. Анионы O^{2-} образуют плотнейшую гранецентрированную кубическую упаковку (ГЦК), а катионы A^{2+} и B^{3+} расположены в окта- и тетраэдрических пустотах (рис. III.7-8). В состав одной элементарной ячейки шпинелей входит 8 формульных единиц AB_2O_4 , соответственно 32 аниона кислорода образуют 64 тетраэдрических и 32 октаэдрических пустоты. В них и расположены А- и В-катионы, занимающие 1/8 часть всех тетраэдрических (8а) и 1/2 октаэдрических (16d) пустот.

Рассмотрение структуры шпинели с позиций теории плотнейших упаковок несколько идеализировано, иными словами, утверждение, что анионы O^{2-} образуют *плотнейшую* ГЦК-упаковку, справедливо лишь в первом приближении. Судя по величинам ионных радиусов, катионы, находящиеся в тетраэдрических пустотах, как правило, имеют большие радиусы и не вписываются в тетраэдрические пустоты ГЦК-упаковки из анионов кислорода, что приводит к раздвиганию четырех O^{2-} по пространственным диагоналям куба. Возникает нарушение плотнейшей упаковки, фиксируемое так называемым кислородным параметром u , который является расстоянием между ионами кислорода и гранью куба в долях параметра решетки. Для идеальной ГЦК-решетки $u = 3/8$. В случае ферритов-шпинелей, как правило, $u > 3/8$.

Различают три вида шпинелей в соответствии с характером распределения А- и В-катионов по окта- и тетраэдрическим позициям: необращенные (когда А-катионы занимают тетраэдрические, а В-катионы – октаэдрические позиции), обращенные (когда тетраэдрические позиции заняты В-катионами, а в октаэдрических положениях статистически распределены

оставшиеся В- и все А-катионы) и смешанные. Важным фактором, существенным образом влияющим на расположение катионов в узлах шпинельной решетки, является радиус катионов. Так как тетраэдрические пустоты имеют меньшие размеры ($0.227r_0$, где r_0 – радиус аниона кислорода), чем октаэдрические ($0.414r_0$), весьма вероятным является размещение в них ионов с меньшим радиусом. Например, трехзарядные катионы железа обычно меньше двухзарядных катионов других металлов, образующих шпинели; это способствует их расположению в 8а-узлах и образованию обращенных шпинелей.

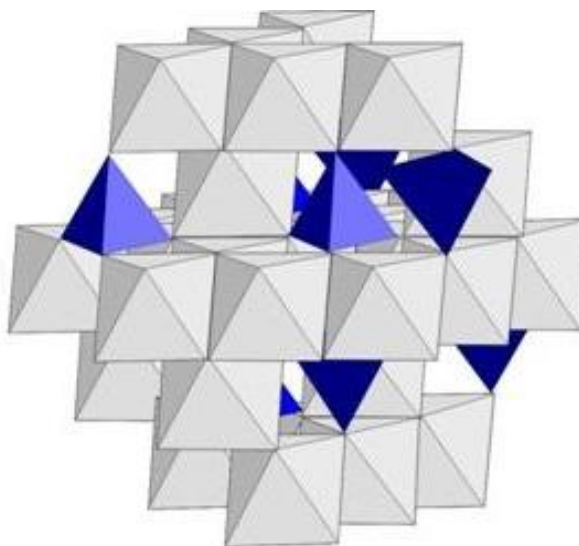


Рис. III.7. Полиэдрическая модель структуры шпинели.

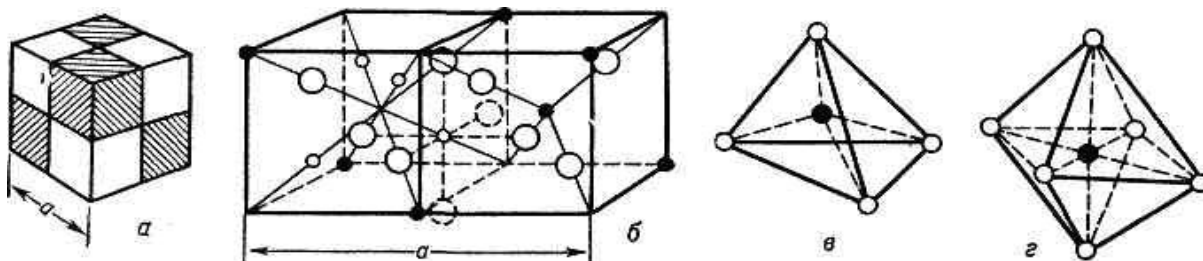


Рис. III.8. Кристаллическая структура ферритов-шпинелей: а – элементарная ячейка, состоящая из 8 октантов; б – расположение ионов в смежных октантах (белые и черные кружки – ионы кислорода и металла соответственно); в – катион металла в тетраэдрической координации, г – катион металла в октаэдрической координации

Однако это правило далеко не всегда оправдывается, на практике часто наблюдается обратная картина. Это связано с предпочтением ряда катионов к определенному типу координации. Например, ионам Zn^{2+} и Cd^{2+} энергетически выгоднее занимать тетраэдрические узлы, а катионы Ni^{2+} и Cr^{3+} предпочтительно располагаются в октаэдрических узлах, что связано с электронным строением тех и других. Количественной характеристикой устойчивости ионов в

том или ином окружении является энергия стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП). Она может быть оценена с позиций теории кристаллического поля как $\text{ЭСКП}_{\text{окт.}} = \frac{2}{5} \Delta_{\text{окт.}} \cdot n_{\varepsilon} - \frac{3}{5} \Delta_{\text{окт.}} \cdot n_{\gamma}$ и $\text{ЭСКП}_{\text{тетр.}} = \frac{3}{5} \Delta_{\text{тетр.}} \cdot n_{\gamma} - \frac{2}{5} \Delta_{\text{тетр.}} \cdot n_{\varepsilon}$, где Δ - параметр расщепления, n - число электронов на d_{ε} - и d_{γ} -орбиталях. Разность между энергиями стабилизации катиона в октаэдрическом и тетраэдрическом узлах служит мерой предпочтения катиона к тому или иному окружению и называется энергией предпочтения.

В таблице III.4 представлены значения ионных радиусов [254, 255], энергий стабилизации и предпочтения к октаэдрической координации для некоторых ионов переходных металлов (по данным работы [246]).

Таблица III.4. Ионные радиусы, энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) и предпочтения к октаэдрической координации для ряда катионов

Ион	Электронная конфигурация	Ионный радиус, нм		Данные Мак-Клора			Данные Дунитца и Орделя		
		окт.	тетр.	ЭСКП		энергия предпочтения к октаэдрической координации	ЭСКП		энергия предпочтения к октаэдрической координации
				окт.	тетр.		окт.	тетр.	
Ti ³⁺	d ¹	0.81	-	96.7	64.5	32.2	87.5	58.6	28.9
V ³⁺	d ²	0.78	-	128.5	120.2	8.3	160.4	106.8	53.6
V ²⁺	d ³	0.93	-	168.3	36.4	131.9	-	-	-
Cr ³⁺	d ³	0.755	-	251.2	55.7	195.5	224.8	67.0	157.8
Cr ²⁺	d ⁴	0.94(вс)	-	100.5	29.3	71.2	-	-	-
Mn ³⁺	d ⁴	0.785(вс)	-	150.3	44.4	105.9	135.7	40.2	95.5
Fe ²⁺	d ⁶	0.92(вс)	0.77	47.7	31.4	16.3	49.8	33.1	16.7
Co ²⁺	d ⁷	0.885(вс)	-	71.6	62.8	8.8	92.9	62.0	30.9
Ni ²⁺	d ⁸	0.83	0.69	122.7	27.2	95.5	122.3	36.0	86.3
Cu ²⁺	d ⁹	0.87	0.71	92.9	27.6	65.3	90.4	26.8	63.6

¹вс - высокоспиновый

Для ферритов-шпинелей характерны ферромагнитные свойства. Магнитные ионы в А- и В-подрешетках образуют соответственно две магнитные подрешетки. Магнитные свойства ферритов определяются нескомпенсированными магнитными спинами d-электронов ионов переходных металлов. В решетке шпинели они взаимодействуют друг с другом через взаимодействие с электронной оболочкой ионов кислорода (косвенное или сверхобменное взаимодействие). В результате сверхобменного взаимодействия спины d-электронов ориентируются антипараллельно. Между катионами, находящимися в узлах каждой из этих двух подрешеток, существует сильное обменное взаимодействие.

В большинстве ферритов ионы разных сортов в В-позициях распределены статистически, при этом магнитные моменты двух катионных подрешеток тоже неодинаковы, и суммарный магнитный момент в одном направлении может оказаться больше, чем в антипараллельном направлении. Результирующая спонтанная намагниченность будет равна разности между намагниченностями А- и В-подрешеток. Это простейший случай ферромагнетизма. Очевидно, что для обращенной шпинели результирующая намагниченность равна магнитному моменту иона двухвалентного металла в В-подрешетке.

Характер распределения катионов по А- и В-позициям (и свойства ферритов) зависит от технологии изготовления ферритов. В свою очередь распределение катионов по А- и В-позициям существенным образом влияет на свойства материалов. Например, состав твердых растворов $Ni_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ с учетом координационных предпочтений никеля, цинка и железа соответственно к октаэдрическим, тетраэдрическим и смешанным позициям можно записать как $(Zn_{2+x}Fe_{3+1-x})[Ni_{2+1-x}Fe_{3+1+x}]O_4$. Очевидно, что вхождение цинка (увеличение x) в кристаллическую решетку сопровождается вытеснением железа в октаэдрические позиции. Соответственно уменьшается намагниченность тетраэдрической (А) подрешетки и снижается степень компенсации магнитных моментов катионов, находящихся в различных подрешетках (А и В). В результате возникает очень интересный эффект: увеличение концентрации немагнитного катиона (Zn^{2+}) приводит к увеличению намагниченности насыщения (следовательно, и B_s) твердого раствора. Однако разбавление твердого раствора немагнитным ферритом вызывает ослабление основного обменного взаимодействия типа А-О-В, что выражается в монотонном снижении температуры Кюри при увеличении мольной доли $ZnFe_2O_4$. Ослабление обменного взаимодействия между катионами при увеличении содержания немагнитного катиона приводит к уменьшению констант кристаллографической анизотропии и магнитострикции. Благодаря этому облегчается перемагничивание ферромагнетика в слабых полях, т.е. возрастает начальная магнитная проницаемость. Итак, ферриты с высокой начальной магнитной проницаемостью должны обладать невысокой температурой Кюри. Кроме того, значения начальной магнитной проницаемости и коэрцитивной силы определяются не только составом материала, но и его

структурой. Препятствиями, мешающими свободному перемещению доменных границ при воздействии на феррит слабого магнитного поля, являются микроскопические поры, включения побочных фаз, участки с дефектной кристаллической решеткой и др. Устранение этих структурных барьеров, также затрудняющих процесс намагничивания, позволяет существенно повысить магнитную проницаемость материала. Большое влияние на значение начальной магнитной проницаемости ферритов оказывает размер кристаллических зерен.

Для электроакустических преобразователей применяют магнитоотрицательные ферриты-шпинели на основе NiFe_2O_4 , которые обладают достаточно хорошими константами магнитоотрицательного преобразования, высокой механической добротностью, коррозионной стойкостью. Для использования в электромеханических фильтрах, резонаторах путём модификации химического состава феррита никеля созданы образцы керамических ферритов с добротностью более 5000 и весьма малыми температурными коэффициентами резонансной частоты сердечников. Они применяются на частотах от 10^4 до 10^6 Гц.

В таблицах III.5-III.6 представлены свойства ферритов-шпинелей.

Таблица III.5. Статические константы магнитоотрицательности ферритов в полях насыщения при температуре 300 °К [99, 137]

	$\lambda_s \cdot 10^6$
Fe_3O_4	41
NiFe_2O_4	-26
CuFe_2O_4	-15
MgFe_2O_4	-6
MnFe_2O_4	-5
$\text{Li}_{0,5}\text{Fe}_{2,5}\text{O}_4$	-8
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	-210

В настоящей работе в качестве магнитоотрицательных фаз МЭ композитов использовались твердые растворы на основе феррита никеля с небольшими добавками других ионов (кобальта, меди, марганца). Известно, что добавка феррита кобальта не более 2 мол.% существенно повышает динамические магнитоотрицательные параметры феррита никеля за счет компенсации магнитокристаллографической анизотропии, хотя практически не влияет на статическую магнитоотрицательность [140]. Увеличение концентрации кобальта приводит к существенному росту константы статической магнитоотрицательности, но при этом феррит становится более магнитоотрицательным.

Таблица III.6. Основные свойства магнитоотрицательных материалов на основе феррита никеля: Ni, Co, Cu -феррита (1) [99], $NiFe_2O_4$ (2), $Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ (3), $Ni_{0,98}Co_{0,02}Fe_2O_4$ (4) [136].

	1	2	3	4
Коэффициент магнитомеханической связи k	0.2-0.32	-	-	-
Магнитная проницаемость μ	20	44	330	73
Магнитоотрицательная постоянная $a=(d\sigma/dB)\cdot 10^7$, Н/м ² Тл	2.2	0.9-2.0	0.2-0.5	1.0-2.8
Магнитоотрицательная постоянная $\Lambda=(dB/d\sigma)\cdot 10^3$, м ² Тл/Н	-	2.2	3.9	5.8
Статическая константа магнитоотрицательности $\lambda_s\cdot 10^6$	(-26)-(-30)	-26	-9	-26
Коэрцитивная сила H , А/м	-	20	30	60
Удельное электрическое сопротивление ρ , Ом·см	10^7	10^6	10^6	10^6

При высокотемпературном спекании часть ионов трёхвалентного железа может переходить в двухвалентное состояние. Во избежание этого целесообразно снижать количество Fe_2O_3 в исходной шихте и спекать ферриты-шпинели при температурах не выше 1200-1250⁰С. Появление ионов железа (II) (иными словами, образование магнетита Fe_3O_4) способствует также существенному снижению линейной магнитоотрицательности насыщения λ_s ферритов, так как большинство из них в отличие от магнетита имеют отрицательные значения λ_s (таблица III.5). Недостаток железа по сравнению со стехиометрическим составом и замещение части ионов железа кобальтом способствует получению феррита никеля с удельным электрическим сопротивлением более 10^{10} Ом·см [135]. С целью повышения электрического сопротивления часть железа может быть замещена марганцем [140]. Целесообразным представляется также легирование феррита небольшими добавками оксида меди, снижающего температуру спекания и улучшающего МС характеристики феррита никеля [140].

Несмотря на то, что ферриты со структурой шпинели уже давно нашли широкое применение в мощных системах ультразвуковой очистки и металлообработки, аппаратах для сваривания полимеров, приборах технического обслуживания ГЭС и ТЭЦ, в сверхчувствительных приемниках звука, механизмах микро- и наноперемещений для технологического, научного и медицинского оборудования и др., поиск новых высокоэффективных составов продолжается. Например, авторами [247] запатентован метод получения целого ряда ферритов этого класса, которые имеют значения магнитоотрицательности, превышающее $-26\cdot 10^{-6}$ (магнитоотрицательность $NiFe_2O_4$), рабочие температуры от -70 до 600⁰С, а также

характеризуются высокой нагрузочной способностью. Составы и свойства наиболее эффективных из них представлены в таблице III.7.

Получение ферритов в работе [247] осуществляется традиционным твердофазным способом, при этом смешение оксидов и первый помол проводятся в шаровой мельнице в течение 4 часов. Стадию ферритизации проводят при температуре 1000°C в течение 4 часов. Второй помол проводят в шаровой мельнице в течение 10 часов. Дополнительное введение сульфата аммония в количестве 5% от массы порошка позволяет активировать процесс синтеза. Ферритовые изделия получают из отсинтезированного порошка путем охлаждения в постоянном магнитном поле от температуры синтеза до 100°C.

*Таблица III.7. Ферриты-шпинели с высокими константами магнитоотрицательности
(по данным работы [247])*

	Состав шихты (масс.%)	$\lambda_s \cdot 10^6$	Диапазон рабочих температур
1.	NiO – 30.47, ZnO – 0.49, Fe ₂ O ₃ – 69.04	28.5	0-570
2.	CoO – 25.64, Fe ₂ O ₃ – 74.56	-164	-40-500
3.	NiO – 31.87, Fe ₂ O ₃ – 68.13	25.2	-60-570
4.	CuO – 33.25, Fe ₂ O ₃ – 66.75	-20.18	-20-150
5.	Li ₂ O – 3.61, Fe ₂ O ₃ – 96.39	-12.65	-20-100
6.	MnO – 18.17, Fe ₂ O ₃ – 81.83	25	-40-120
7.	ZnO – 6.54, MnO – 6.7, Fe ₂ O ₃ – 88.77	21.4	-40-120
8.	MgO – 13.42, MnO – 38.01, Fe ₂ O ₃ – 48.57	18.14	-40-120
9.	CoO – 3.2, NiO – 28.68, Fe ₂ O ₃ – 68.12	-66.76	-60-570
10.	TiO ₂ – 4.86, Fe ₂ O ₃ – 95.14	108.4	-20-100
11.	TiO ₂ – 22.3, Fe ₂ O ₃ – 77.7	123.2	-20-100

III.2.2. Железо-иттриевый гранат

Железо-иттриевый гранат (ЖИГ) принадлежит к семейству соединений с общей формулой R₃M₅O₁₂, где R — крупные двух- и трехзарядные катионы лантаноидов или Y, M - Ga, Al, Fe и другие трех- или четырехзарядные катионы, склонные к окта- и тетраэдрической координации. Они изоморфны природному минералу - алюмосиликату кальция Ca₃Al₂(SiO₄)₃. Пространственная группа гранатов O_h¹⁰ = Ia3d, точечная m3m. Элементарная ячейка (рис. III.9-III.10) содержит 8 формульных единиц R₃Me₅O₁₂ (160 ионов). В ее состав входит

96 атомов кислорода, которые образуют ОЦК двухслойную упаковку и занимают так называемые h-положения.

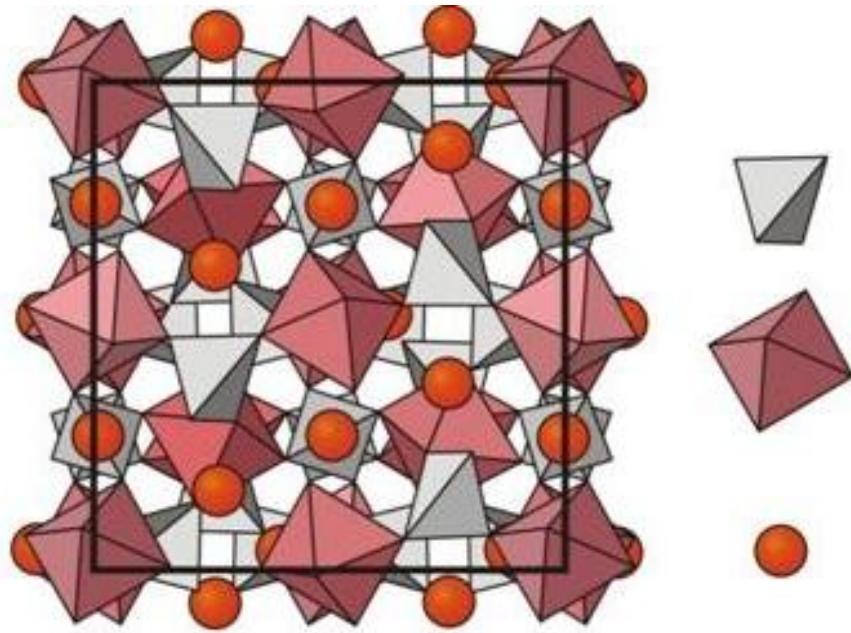


Рис. III.9. Полиэдрическая модель структуры граната

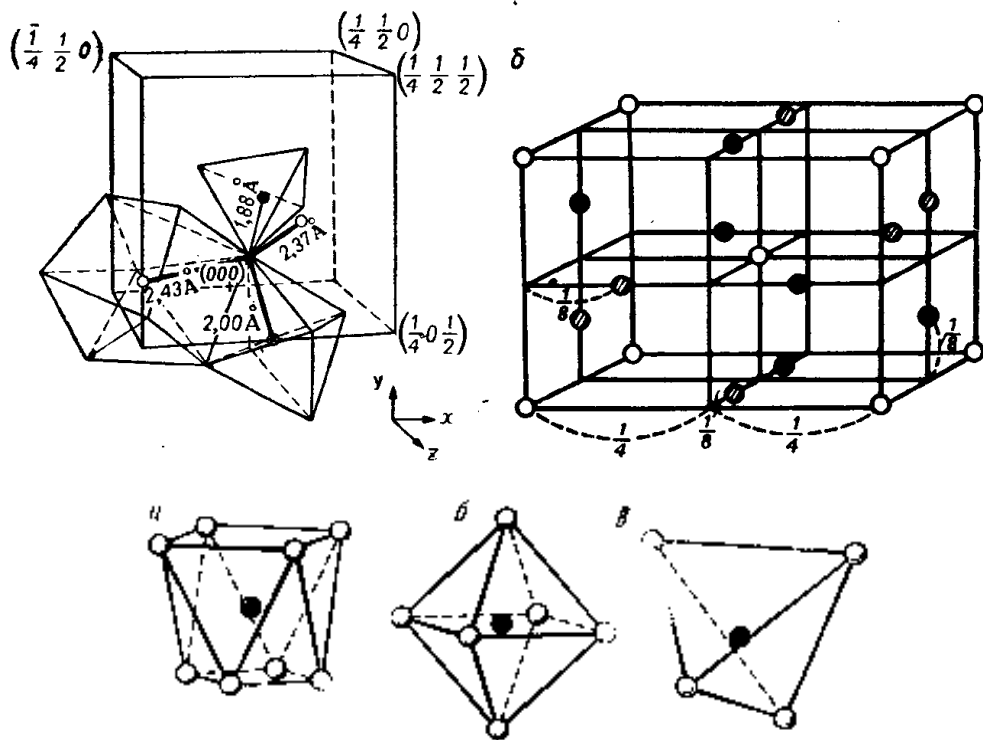


Рис. III.10. Фрагмент кристаллической структуры граната. Распределение ионов Fe^{3+} и Y^{3+} вокруг аниона кислорода в гранате и распределение пустот в $1/8$ его ячейки, белые шары – $16d$, черные – $24a$, перечеркнутые – $24c$. Координация Y (додекаэдрическая) и Fe (тетра- и октаэдрическая).

В случае катионов выделяют три типа кристаллографически неэквивалентных позиций (в расчете на одну элементарную ячейку): 24 тригонально-додекаэдрических (с-положения) с координационным числом (к.ч.) = 8, занимаемые крупными катионами R, 16 октаэдрических (а-положения) с к.ч. = 6 и 24 тетраэдрических (d-положения) с к.ч. = 4, которые заняты катионами M, склонными к окта- и тетраэдрической координации. Катионное распределение в структуре граната по с-, а- и d-позициям принято обозначать формулой $\{R_3\}[M_2]_{\text{окт.}}(M_3)_{\text{тетр.}}O_{12}$. Все кислородные полиэдры в структуре граната искажены, локальная симметрия во всех а-, с- и d-положениях не является строго кубической, длины связей М-О в тетраэдрах и октаэдрах не равны друг другу. Так, октаэдрические положения характеризуются тригональной симметрией, причем имеется два типа искаженных октаэдров, повернутых относительно осей $\langle 111 \rangle$ на угол $\pm 28,6^\circ$. Тетраэдры развернуты относительно осей $\langle 100 \rangle$ на углы $\pm 15,4^\circ$, то есть образуются два типа неэквивалентных положений. Степень деформации кислородных многогранников определяется положением ионов кислорода, каждый из которых принадлежит двум додекаэдрам, октаэдру и тетраэдру. Вдоль осей $\langle 111 \rangle$ ближайшие октаэдры связаны кольцом из двух додекаэдров, лежащих на плоскостях $\{111\}$ и повернуты на углы, близкие к 30° . Для гранатов характерны большая изоморфная емкость (способность замещения различными катионами в положениях с, а и d) и занятость всех катионных позиций.

Критерием стабильности структур $R_3Fe_5O_{12}$ является соотношение ионных радиусов $r(R^{3+})/r(Fe^{3+}) \leq 1.7$. Это условие выполняется для редкоземельных элементов, расположенных в Периодической системе Д.И.Менделеева правее Nd, а более крупные - La, Ce, Pr - могут лишь частично замещать додекаэдрические позиции.

Для заполнения а- и d-подрешеток кроме соответствующей величины ионного радиуса катион должен обладать сферической симметрией электронных оболочек в основном состоянии. Из 3d-элементов только Fe^{3+} может полностью занимать обе подрешетки, поскольку в основном состоянии имеет равный нулю орбитальный момент в кристаллическом поле и окта-, и тетраэдрической симметрии. Каждый ион Fe^{3+} находится в $3d^5$ -электронной конфигурации и имеет момент 5 μ_B . Для регулирования намагнитченности ионы железа замещают немагнитными ионами Ga^{3+} , Al^{3+} , Sc^{3+} и др. Любой немагнитный ион, замещающий ион железа в тетраэдрической подрешетке, уменьшает полную намагнитченность материала.

Что касается магнитной структуры $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$, то между всеми тремя подрешетками ЖИГ согласно модели Нееля и Потене действует отрицательное обменное взаимодействие. Наиболее сильным является антиферромагнитное обменное взаимодействие между ионами Fe^{3+} , находящимися в а- и d-подрешетках. В результате этого взаимодействия гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ при температурах ниже $T_c \sim 553$ К становится коллинеарным ферромагнетиком с направлением магнитного момента типа «легкая ось» вдоль направления $\langle 111 \rangle$. Угол связи в

цепочке $\text{Fe}^{3+}(\text{a}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{d})$ составляет 127° , а углы в цепочках $\text{Y}^{3+}(\text{c}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{d})$ и $\text{Y}^{3+}(\text{c}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{a})$ составляют соответственно 122° и 100° , поэтому и энергия взаимодействия здесь меньше. Совсем мало внутривузельное взаимодействие в цепочках $\text{Fe}^{3+}(\text{a}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{a})$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{d}) - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{d})$. Внутри а- и d-подрешеток косвенные взаимодействия между ионами Fe^{3+} осуществляется через два аниона кислорода в цепочке $\text{Fe}^{3+}(\text{a}) - \text{O}^{2-} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{a})$ и $\text{Fe}^{3+}(\text{d}) - \text{O}^{2-} - \text{O}^{2-} - \text{Fe}^{3+}(\text{d})$.

Намагниченность насыщения ферритов-гранатов $\text{R}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ определяется намагниченностью додекаэдрической подрешетки и разностью намагниченностей тетра- и октаэдрических подрешеток железа, магнитные моменты которых направлены антипараллельно. Ориентация магнитного момента в редкоземельной подрешетке определяется типом редкоземельного элемента, например, для Pr^{3+} и Nd^{3+} он параллелен магнитному моменту d-подрешетки, а для Gd^{3+} и Yb^{3+} - магнитному моменту а-подрешетки. Намагниченность ЖИГ определяется только разностью намагниченностей тетра- и октаэдрических подрешеток (ион Y^{3+} - немагнитен) и равна 140.6 кА/м (1760 Гс).

Практическое применение ферритов СВЧ основано на: а) магнитооптическом эффекте Фарадея; б) эффекте ФМР; в) изменении внешним магнитным полем значения магнитной проницаемости феррита. *Магнитооптический эффект Фарадея* заключается в повороте плоскости поляризации высокочастотных колебаний в намагниченном за счет внешнего поля феррите. При этом могут быть получены различные углы поворота плоскости поляризации, а следовательно, и коммутирование энергии в разные каналы. *Ферромагнитный резонанс* наблюдается при совпадении частоты внешнего возбуждающего поля с собственной частотой прецессии спинов электронов. Собственная частота прецессии зависит от магнитного состояния образца, а потому ее можно изменять с помощью постоянного подмагничивающего (управляющего) поля. При резонансе резко возрастает поглощение энергии электромагнитной волны, распространяющейся в волноводе в обратном направлении; для волны прямого направления поглощение оказывается значительно меньшим. В результате получается высокочастотный вентиль. Рассмотренный эффект наиболее сильно проявляется в том случае, когда напряженности переменного возбуждающего поля и постоянного подмагничивающего полей взаимно перпендикулярны. Если частоту внешнего поля поддерживать постоянной, а изменять напряженность подмагничивающего поля H , то вентильные свойства феррита будут проявляться в довольно узком интервале напряженностей постоянного поля H , называемом шириной линии ФМР. Чем меньше значение H , тем сильнее поглощение электромагнитной энергии, что благоприятно сказывается на характеристиках ряда СВЧ-устройств (антенные переключатели и циркуляторы, служащие для распределения энергии между отдельными волноводами; фазовращатели; фильтры; модуляторы; ограничители мощности и др.).

Одной из важнейших особенностей ЖИГ является рекордно узкая ширина кривой ферромагнитного резонансного поглощения (ФМР), что позволяет использовать его в СВЧ-устройствах. Кроме этого, ЖИГ полностью удовлетворяет и другим требованиям, предъявляемым к материалам, применяемым в технике СВЧ: 1) высокая чувствительность материала к управляющему полю (возможность управления относительно слабым внешним полем); 2) высокое удельное объемное сопротивление (10^6 - 10^8 Ом·м) и возможно меньший тангенс угла диэлектрических потерь (10^{-3} - 10^{-4}), а также возможно меньшее значение магнитных потерь вне области резонанса, обеспечивающее малое затухание в феррите; 3) температурная стабильность свойств и возможно более высокое значение точки Кюри.

На тщательно отполированных сферах ЖИГ может быть достигнута ширина линии ФМР в несколько десятков А/м, на керамических образцах 2.4 кА/м. Прочие свойства ЖИГ приведены в таблице III.8. Кристаллы $Y_3Fe_5O_{12}$ используются в линиях задержки в диапазоне (10 - 1000 МГц), в том числе с усилением сигналов из-за нелинейности магнитоупругого взаимодействия. При этом основными достоинствами этого материала являются высокие значения механической (10^7) и магнитной (30 - 35) добротностей в СВЧ-диапазоне.

Таблица III.8. Основные характеристики пленок ЖИГ

Основные характеристики	Величина
Намагниченность насыщения, кА/м	140,60
Параметр обменного взаимодействия, кДж/м	3,7
Константы магнитострикции	
λ_{111}	- ($2,40 \cdot 10^{-6}$ - $2,90 \cdot 10^{-6}$)
λ_{100}	- $1,40 \cdot 10^{-6}$
Константа магнитной анизотропии, кДж/м ³ :	
кубической	-5,7
одноосной	0,6
Температура Нееля, К	553
Модуль Юнга, ГПа	187
Коэффициент Пуассона	0,29
Плотность, кг/м ³	5170
Относительная диэлектрическая проницаемость на частоте 10 ГГц	15
Удельное электрическое сопротивление, Ом·м	10^{13}

III.2.3. Перовскитоподобные манганиты

Манганиты семейства $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ (где $\text{Ln} = \text{La}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Pr}^{3+}$, $\text{A} = \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$) обладают структурой искаженного перовскита. Искажение идеальной структуры перовскита в манганитах может быть обусловлено смещением катионов из центров координационных полиэдров, искажением октаэдров Mn^{3+}O_6 вследствие эффекта Яна-Теллера, кооперативным вращением октаэдров вокруг той или иной оси или несколькими вращениями вокруг различных осей. Как следствие, исходная кубическая сингония структуры перовскита может испытывать различные виды искажений (тетрагональное, ромбическое, ромбоэдрическое).

Твердые растворы $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ демонстрируют сложную зависимость типа магнитного упорядочения от величины x . Соединения LnMnO_3 и AMnO_3 являются антиферромагнетиками (АФМ) с локализованными на узлах, занятых ионами марганца, спинами, а в системе $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ промежуточные составы ($0.2 \leq x \leq 0.5$) становятся не только сильными ферромагнетиками (ФМ), но и проявляют проводимость металлического типа, наблюдаемую ниже температуры Кюри T_C .

Основные типы магнитного упорядочения и возникающих магнитных структур показаны на рис. III.11. Для LnMnO_3 наиболее устойчивой является структура А-типа, представляющая собой АФМ упорядоченные ФМ плоскости. Соединения AMnO_3 являются антиферромагнитными изоляторами, и в них реализуется другой вариант антиферромагнитной структуры (G-типа) [256, 257]. Видно, что по мере легирования происходит значительное изменение магнитного порядка по типу АФМ \leftrightarrow ФМ \leftrightarrow АФМ. При этом ферромагнитные системы в целом существуют в относительно узком интервале концентраций металла в степени окисления +2.

Магнитные, магнитотранспортные и другие физические свойства манганитов, интересные для практического применения, в значительной степени определяются способностью марганца одновременно находиться в структуре в различных степенях окисления, электронным обменом между Mn^{3+} и Mn^{4+} и возникающим спиновым и зарядовым упорядочением [256]. Так, в случае манганитов $\text{R}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ наблюдается исключительно сильное влияние внешнего магнитного поля H на электрическое сопротивление $R_H(T)$ в окрестности точки Кюри. Этот эффект получил название колоссального магнетосопротивления (КМС). Магнетосопротивлением (МС) называют изменение электрического сопротивления материала в магнитном поле H , так что $MR = [R(H) - R(0)]/R(0)$, где $R(H)$ и $R(0)$ - сопротивления при данной температуре в применяемом и нулевом магнитных полях соответственно. Как следует из определения, MR может быть, как отрицательной, так и положительной величиной. С практической точки зрения интересно не повышение сопротивления, а падение его в магнитном поле (MC больше 0). Поэтому более

правильным названием было бы – эффект колоссального падения магнетосопротивления. Величина КМС в пленках $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$ достигает ~105% при $T \sim 100$ К [258].

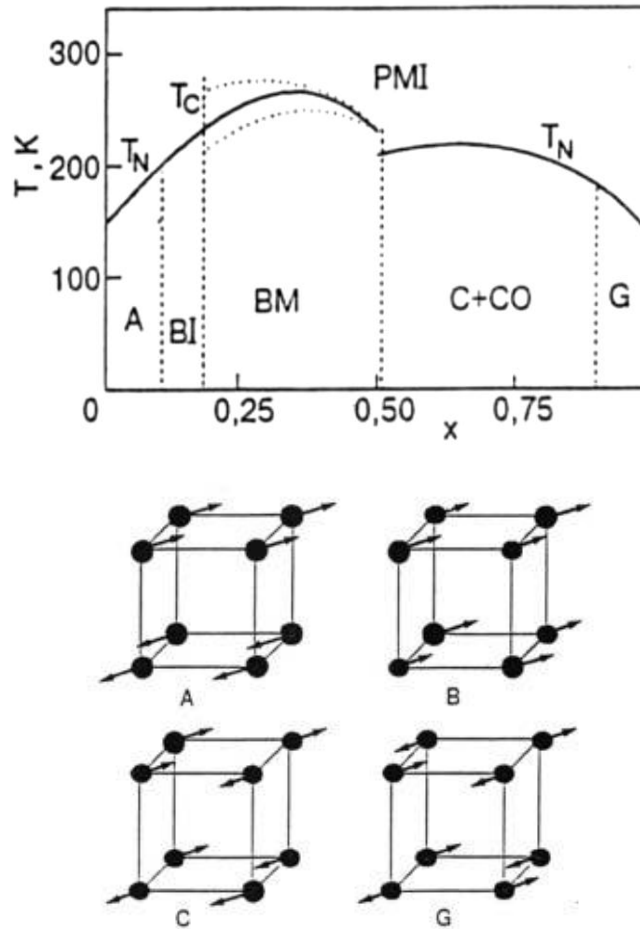


Рис. III.11. Обобщенная фазовая диаграмма манганитов $R_{1-x}A_x\text{MnO}_3$: АФМ диэлектрик со структурой А-типа (область А); ФМ диэлектрик со структурой В-типа (BI); АФМ диэлектрик со структурой С-типа и зарядовым упорядочением ($C \div CO$); АФМ диэлектрик со структурой G-типа (G).

Еще одно важное свойство твердых растворов системы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ кроме КМС - это гигантская объемная магнитострикция в окрестности T_C , но здесь она наблюдается ниже комнатной температуры, что затрудняет возможное применение этих материалов. Зато в монокристаллах $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ [118, 259] гигантская объемная магнитострикция наблюдается при комнатной температуре, достигая $2,54 \cdot 10^{-4}$ и еще большей величины, $4 \cdot 10^{-4}$, в точке Кюри $T_C = 310$ К в магнитном поле 8.2 кОе. Она сопровождается колоссальным магнетосопротивлением, достигающим при тех же температурах и полях 15.2 и 22.7% соответственно.

В таблице III.9 приводятся значения объемной магнитострикции и других свойств ряда манганитов по данным работы [118].

Таблица III.9. Объемная магнитоупругость λ_{\max} , магнетосопротивление $|\Delta\rho/\rho|_{\max}$ и температуры Кюри T_C твердых растворов $La_{1-x}M_yMnO_3$ [118]

состав		$\lambda_{\max} \cdot 10^4$, H = 8.2 кЭ	$T_{\lambda_{\max}}$, К	$ \Delta\rho/\rho _{\max}$, %, H = 8.2 кЭ	$T_{ \Delta\rho/\rho _{\max}}$, К	T_C , К
x	y					
A = Ag						
0.2	0.1	1.7	268	31	259	197
0.15	0.15	6.0	285	13.8	296	236
0.2	0.2	4.23	275	14.6	285	194
A = Ca						
0.15	0.15	8.6	131	18.5	169	175
0.2	0.2	8.2	170	13.4	270	200
0.3	0.3	8	180	7.5	225	225
A = Ba						
0.15	0.15	4.15	198	25.4	202	228
0.2	0.2	2.09	247	24.2	236	251
0.25	0.25	4.8	245	42	245	269
0.3	0.3	4	312	22.7	317	316
A = Sr						
0.1	0.1	4.1	134	14.8	114	145
0.15	0.15	0.82	230	10.5	210	238
0.3	0.3	0.59	364	4.1	321	371

III.2.4. Низкотемпературные методы синтеза магнитных материалов

Нанохимия магнитных материалов в последние годы привлекает все большее внимание исследователей из различных областей химии, физики, биологии и медицины. Повышенный интерес к подобным объектам связан с обнаружением у них необычных физических и химических свойств. В первую очередь это связано с проявлением так называемых «квантовых размерных эффектов» [260]. Эти эффекты вызваны тем, что с переходом к масштабам нескольких сот или тысяч атомов плотность состояний в валентной зоне и в зоне проводимости резко изменяется, что отражается на свойствах, обусловленных поведением электронов, в первую очередь магнитных и электрических. Имевшаяся в макромасштабе «непрерывная» плотность состояний заменяется на дискретные уровни с расстояниями между ними, зависящими от размеров частиц, поэтому материал перестает демонстрировать физические свойства, присущие

макросостоянию вещества. Другим фактором, оказывающим влияние на физические и химические свойства малых частиц, является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов [261], находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объемной фазы. В результате также изменяется характер взаимодействия между атомами, находящимися на поверхности, и атомами внутри наночастицы, что может приводить к кардинальному изменению физических свойств. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в ее химическом потенциале, что делает ее химически активной.

Анализ опубликованных за последние годы работ по синтезу магнитных наночастиц [262–266] показывает огромную практическую значимость этих уникальных объектов, что обусловлено как фундаментальными вопросами физики нанокристаллических магнетиков, так и перспективами их использования в покрытиях, нанокompозитах, феррожидкостях, в системах записи и хранения информации, в постоянных магнитах, системах магнитного охлаждения, в качестве магнитных сенсоров и т.п. В использовании магнитных частиц в биологии и медицине (прежде всего для лечения рака) в последнее время наметился значительный прогресс. Наконец, развитие электроники во многом связано с использованием магнитных свойств наночастиц, о чем свидетельствуют многочисленные работы по спинтронике – новой области, в которой магнитные и электронные свойства нанообъектов могут использоваться в тесной взаимосвязи.

Для получения нанопорошков магнитных материалов используются различные методы «мокрой» химии - соосаждение, гидротермальный синтез, механосинтез, разнообразные золь-гель-методы и др.

Соосаждение предполагает приготовление растворов соответствующих солей и последующее осаждение смешанного гидроксида из полученного раствора. Осадок затем высушивают, а впоследствии прокаливают при температуре формирования искомого продукта.

В работах [267–270] исследуются возможности синтеза ЖИГ методом соосаждения гидроксидов. В [267] для получения $Y_3Fe_5O_{12}$ из растворов нитратов иттрия и железа осаждают смешанный гидроксид концентрированным раствором аммиака, впоследствии полученный осадок прокаливают. Кристаллическая фаза со структурой граната формируется непосредственно из аморфного осадка без промежуточного этапа образования фазы $YFeO_3$ уже при температуре прокаливания 650-750°C. Похожим способом при тех же температурах удается синтезировать феррит со структурой граната в работе [268], но с добавлением ПАВ из раствора с $pH = 9.5$, при этом в качестве осадителя используется гидроксид натрия.

В работах [271–274] описаны результаты синтеза ферритов со структурой шпинели методом соосаждения. Как и при синтезе ЖИГ, в данном случае готовят растворы солей (обычно нитратов, иногда сульфатов), содержащие стехиометрические количества катионов железа,

никеля, кобальта, цинка и др., которые добавляют при интенсивном перемешивании к раствору гидроксида натрия, иногда в присутствии сурфактантов [273]. Формирование продуктов со структурой шпинели из полученных осадков происходит при 500-600°C, что на 300-400° ниже, чем твердофазным способом. Методы [271–274] обеспечивают высокую гомогенность магнитных материалов, а также позволяют получать наноразмерные порошки ферритов с контролируемыми размерами частиц.

Получение однофазных лантансодержащих манганитов представляет собой серьезную проблему, в связи с чем разработка низкотемпературных методов синтеза этих объектов приобретает особую актуальность. Синтез $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ обычно осложнен проблемой стабилизации Mn^{+4} , не устойчивого при повышенных температурах, а в случае Pb-содержащих манганитов – одновременно проблемой летучести оксида свинца.

Методы соосаждения используются и для синтеза манганитов. Так, в работе [275] описана методика синтеза керамики манганита лантана-свинца $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ путем соосаждения оксалатов, определены условия полного соосаждения всех существующих в растворе катионов в виде нерастворимых солей щавелевой кислоты. Процедура двухстадийного обжига - 12 часов при 800°C на воздухе и 12 часов при 950°C в токе кислорода - позволяет получить манганит с необходимой стехиометрией.

Большое распространение для получения ферритов со структурами шпинели и граната приобрела золь-гель технология, объединяющая большую группу методов синтеза материалов из растворов, существенным элементом которых является образование геля на одной из стадий процесса [276]. На первой стадии реакции гидролиза и поликонденсации приводят к образованию коллоидного раствора частиц гидроксидов, размер которых не превышает несколько десятков нанометров (золь). Увеличение объемной концентрации дисперсной фазы или иное изменение внешних условий (рН, замена растворителя) приводят к интенсивному образованию контактов между частицами и образованию монолитного геля, в котором молекулы растворителя заключены в гибкую, но достаточно устойчивую трехмерную сетку, образованную частицами гидроксидов. Большинство продуктов золь-гель синтеза используется в качестве прекурсоров при получении оксидных нанопорошков, тонких пленок или керамики.

Наибольшее распространение при синтезе ферритов получил метод Pechini, суть которого заключается в том, что в ходе синтеза соли или алкоксиды металлов вносят в раствор лимонной кислоты в этиленгликоле. Образование цитратных комплексов металлов, а также протекающие в системе реакции этерификации 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. В работах [277–284] при синтезе ЖИГ

методом Pechini исходными веществами являются нитраты соответствующих металлов, лимонная кислота, синтез проводят без [277–281] или с добавлением этиленгликоля [87], глицерина [285], в работах [277, 283, 284] добавляют раствор аммиака для контроля pH растворов. Образование чистой фазы со структурой граната происходит как без образования промежуточной фазы, так и через стадию формирования ортоферрита иттрия с примесями оксидов железа и иттрия, которые при дальнейшей термической обработке переходят в фазу ЖИГ. Порошки граната с наноразмерными частицами удается получить при температурах 800-1100°C.

Известен ряд публикаций, описывающих синтез ферритов со структурой шпинели методом Pechini из лимоннокислых гелей [286–296] с добавлением этиленгликоля [294, 297], акриламида и N,NO-метиленакриламида [292], N,N-диметилформамида [293]. Синтез искомым фаз удается осуществить при 500-700°C.

К разновидностям золь-гель-метода относится полимер-гель-процесс, в котором образование геля достигается введением в исходный раствор водорастворимого полимера с последующим упариванием. Так, в работе [298] при синтезе ЖИГ применяют полиэтиленгликоль, фаза со структурой граната начинает формироваться при 850°C.

Известен ряд публикаций, посвященных синтезу твердых растворов на основе феррита никеля и ЖИГ из ПВС-содержащих гелей [289–291, 299–302]. Температуры синтеза продуктов на основе NiFe_2O_4 изменяются в широком диапазоне – от 450 [299] до 900°C [291]. Из геля на основе ПВС, согласно [302], при 800°C может быть получен порошок ЖИГ со средним размером частиц 61 нм. Однако в данных работах отсутствует детальное обсуждение процессов фазообразования в ходе синтеза, в частности, на приведенной в работе [302] дифрактограмме $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, синтезированного при 800°C, можно заметить небольшой посторонний рефлекс при $2\theta \approx 33^\circ$, который с большой долей вероятности можно отнести к примесной фазе YFeO_3 , которая может образовываться как промежуточный продукт при формировании фазы граната.

Механосинтез является еще одним способом получения порошков ферритов в наноразмерном состоянии [303–306]. Суть метода заключается в том, что исходные вещества измельчаются в шаровых мельницах при различных режимах, что позволяет получать материалы с различными размерами частиц. Например, в работе [305] получен ЖИГ с использованием механохимической активации порошков исходных оксидов с дальнейшим микроволновым синтезом. Получение ЖИГ проходит через промежуточную стадию образования YFeO_3 . Синтез удается завершить за 5-10 минут при 1300°C. В работе [306] показано, что механосинтез с последующим отжигом при относительно низких температурах приводит к образованию ЖИГ с наноразмерными частицами. В процессе измельчения происходит образование ортоферрита

иттрия. Незначительные количества ЖИГ в смеси наблюдались лишь после 5 часов измельчения. Чистая фаза граната образуется после обжига при 900°C.

Гидротермальный синтез – еще один широко используемый метод синтеза ферритов [307–312]. Его осуществляют в закрытых системах в водных растворах при температурах выше 100°C и давлениях выше 1 атм. Метод основан на способности воды и водных растворов растворять при высоких температурах (до 500°C) и давлениях (10–80 МПа) вещества, практически не растворимые в обычных условиях. В работах [307, 308] приводится методика гидротермального синтеза феррита никеля, легированного цинком. В качестве исходных реагентов используют соли металлов, которые растворяют в дистиллированной воде. К полученному раствору добавляют раствор NaOH до pH=9-11. Раствор помещают в автоклав и выдерживают при 120°C [307] или 180°C [308]. В работе [309] в качестве растворителя применяют бензиловый спирт и гексанол. Повысить скорость и эффективность гидротермального синтеза, а также улучшить характеристики получаемых продуктов позволяют дополнительные физико-химические воздействия на реакционную среду, например, микроволновая обработка. В работах [310, 311] представлен синтез нанокристаллических ферритов кобальта и никеля, легированных цинком, с применением микроволновой обработки растворов соответствующих нитратов металлов и мочевины. Механизм нагревания в микроволновой печи существенно отличен от обычного. Микроволновое излучение поглощается и преобразуется в тепловую энергию, так что высокая температура возникает в самом материале, а не извне. Это «внутреннее нагревание» позволяет сократить время тепловой обработки. Нитраты соответствующих металлов и постоянное количество мочевины растворяют в дистиллированной воде и переносят в тигель, который помещают в микроволновую печь при максимальной мощности 800 Вт. Раствор сначала кипятят для обезвоживания, сопровождаемого разложением с выделением большого количества газов. Когда раствор достигает температуры воспламенения, то начинает гореть, излучая много тепла, испаряется весь раствор, превращаясь в твердое вещество, таким образом, формируется искомый продукт. Представленный метод синтеза [310, 311] является довольно простым для приготовления ферритовых порошков, позволяя получать материал высокой степени чистоты.

Часто гидротермальный метод используется для получения различных метастабильных соединений, каковыми, в частности, являются многие манганиты [313, 314]. В литературе описаны примеры получения фаз на основе BaMnO_3 в гидротермальных условиях [315], [316].

IV. ОДНОФАЗНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ

IV.1. Классификация однофазных мультиферроиков

Исследования однофазных мультиферроиков начались с открытия линейного МЭ эффекта у монокристаллов оксида хрома (III) [3]. В настоящее время получено несколько сотен однофазных мультиферроичных материалов либо в виде индивидуальных соединений, либо твердых растворов. Только два из них, а именно $\text{Fe}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$ и $\text{Mn}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{Cl}$, существуют в природе. Большинство из однофазных мультиферроиков – антиферромагнитные сегнетоэлектрики, а предпочтительная комбинация ферромагнетизма и сегнетоэлектричества достигнута лишь в форме слабого ферромагнетизма или слабого сегнетоэлектричества.

Наиболее полно современная классификация мультиферроиков представлена в обзоре [317]. Среди них:

1) Прежде всего хорошо изученные *мультиферроики со структурой перовскита* (характерные представители - $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3$, являющийся сегнетоэлектриком ($T_C = 180 \text{ K}$) и антиферромагнетиком ($T_N = 370 \text{ K}$), $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ ($T_C = 387 \text{ K}$ и $T_N = 134 \text{ K}$), а также целый ряд соединений, впервые обобщенных в обзорной работе [318].

2) *Борацинты* $\text{M}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{X}$ ($\text{M} = \text{Mn, Fe, Co, Ni}$; $\text{X} = \text{F, Cl, Br, I}$) также входят в число первых открытых мультиферроиков. Они представляют собой сегнетоэлектрические ферроэластики-антиферромагнетики, в некоторых случаях со слабым ферромагнитным эффектом. Так, соединение состава $\text{Ni}_3\text{V}_7\text{O}_{13}\text{I}$ является пьезоэлектриком и антиферромагнетиком ниже 120 K , а ниже 64 K - сегнетоэлектриком-ферромагнетиком с зависимостью направления поляризации от вектора намагниченности.

3) *Ортофосфаты* LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe, Co, Ni, Mn}$) со структурой оливина. LiFePO_4 и его аналоги в последние годы стали применяться как эффективные катодные материалы для литиевых аккумуляторов, но в данном контексте важно, что ортофосфаты также являются антиферромагнетиками с температурой Нееля $20\text{-}40 \text{ K}$.

4) *Гексагональные и перовскитоподобные манганиты и ферриты PЗЭ*, RMnO_3 и RFeO_3 ($\text{R} = \text{La-Lu}$), с T_C до 900 K и $T_N \sim 100 \text{ K}$.

5) *Мультиферроики на основе напряженных эпитаксиальных кубических структур*. В последнее время приобрел популярность поиск сегнетоэлектрических свойств в изоляторах при искажении или механическом напряжении их кристаллической структуры путем изготовления тонких пленок на соответствующих монокристаллических подложках, что может быть использовано как метод поиска новых мультиферроиков. Так, перовскит EuTiO_3 в объемном виде является квантовым параэлектриком и антиферромагнетиком, но в тонкопленочном состоянии ему можно придать сегнетоэлектрические свойства.

5) *Мультиферроики с зарядовым упорядочением*, в которых происхождение поляризации имеет электронный характер и связано с сильными корреляционными эффектами. Типичные представители - ферриты трехвалентных металлов (РЗЭ и индия состава RFe_2O_4 , относящиеся к фазам срастания типа $(RMO_3)_n(MO)_m$. Так, в феррите $LuFe_2O_4$ ниже 500 К появляется зарядовое упорядочение, а ниже 330 К оно приобретает трехмерный характер и порождает поляризацию. Магнитное упорядочение появляется ниже 240 К. Другим мультиферроиком с поляризацией, вызванной зарядовым упорядочением, является ферримагнетик - магнетит Fe_3O_4 , обладающий структурой обращенной шпинели. Поляризация возникает ниже точки Вервея (120 К).

6) *Мультиферроики с коллинеарным спиновым упорядочением* - это манганиты с общей формулой RMn_2O_5 . Они обладают сложными магнитными упорядочениями и сегнетоэлектрическими свойствами, зависящими от температуры, давления и приложенного магнитного поля.

7) *Медьсодержащие мультиферроики*. Среди мультиферроиков существует ряд соединений на основе меди с фрустрированной спиновой структурой, косвенно ответственной за сегнетоэлектрические свойства. Одним из наиболее известных является соединение $LiCu_2O_2$ с $T_C \sim 23$ К, при этом переход сопровождается магнитным упорядочением в виде спиральной спиновой структуры. Оксид меди (II) также оказался мультиферроиком с магнитной $T_C = 230$ К, причем сегнетоэлектричество в нем наблюдается при температуре не ниже 215 К. Мультиферроичными свойствами обладают и другие соединения меди.

8) *Гексаферриты щелочноземельных металлов Y-, M- и Z-типов* проявляют свойства мультиферроиков. Так, для $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ (Y-тип, простр. группа $K3m$) свойственно ферримагнитное упорядочение ниже 553 К, а ниже 195 К — появление винтовой спиновой спирали, запрещающей возникновение поляризации, но при приложении магнитного поля всего лишь 10^{-2} Тл происходит скашивание конической спиновой структуры, не обладающей центром инверсии, и возникает поляризация.

9) *Мультиферроики на основе фторидов* рассмотрены в обзорной работе [319]. Это прежде всего соединения с общей формулой $BaMF_4$ ($M = Mn, Ni, Fe, Co$) с температурами Кюри выше точек плавления соединений (около 1100-1300 К) и температурами Нееля от ~ 30 до 80 К, повышающимися в ряду $M = Mn, Fe, Co, Ni$. Известны и другие фторсодержащие мультиферроики.

10) *Мультиферроики на основе органических соединений*. В последние годы были открыты новые мультиферроики среди комплексов переходных металлов с органическими лигандами и других соединений, содержащих органические фрагменты, где поляризация возникает из-за переноса протона. Так, в перовскитоподобной структуре формиатных комплексов $(Me_2NH_2)M(HCO_2)_3$ ниже 160-180 К перенос протона между $HCOO$ - и NH_2 -группами порождает

антисегнетоэлектричество, а ниже ~ 35 К (для $M = Ni$) нецентросимметричные мостиковые группы $p\text{-HCO}_3$, соединяющие ионы металла, «скашивают» спины Ni , из-за чего соединение приобретает слабый ферромагнетизм.

Структурное богатство существующих мультиферроиков дополняют также минерал гюбнерит $MnWO_4$, ванадаты $M_3V_2O_8$ ($M = Ni, Co, Mn, Zn, Cu$), делафосситы $A^+B^{3+}O_2$ ($A = Ag, Cu, Pd, Pt; B = Al, Cr, Fe, Co, Ni, Ga, Rh, In$), некоторые соединения со структурой шпинели и граната, а также пироксены с общей формулой $AMSi_2O_6$ (где A - одно- или двухвалентный, а M — двух- или трехвалентный металлы), соединения $Ba_2LnFeNb_4O_{15}$ ($Ln = Nd, Sm, Eu$) со структурой тетрагональных вольфрамовых бронз и ряд других представителей. Все они, как и подавляющее большинство описанных выше мультиферроиков, имеют температуры сегнетоэлектрических и (или) магнитных фазовых переходов существенно ниже комнатных, поэтому мало пригодны для практического использования.

IV.2. Условия возникновения мультиферроичных свойств в одном материале

Очевидно, что материал, чтобы он был мультиферроиком, должен быть одновременно ферро(антиферро)магнетиком и сегнето(антисегнето)электриком. Поэтому позволенные ему физические, структурные, электронные свойства ограничены теми, которые имеют место и в ферромагнетиках, и в сегнетоэлектрических материалах одновременно. В работах [320–322] перечисляются основные ограничивающие факторы, предопределяющие существование (или отсутствие) ферромагнетизма и сегнетоэлектричества в одном материале. Важнейшие из них:

1. *Симметрия*. Первичное требование для существования сегнетоэлектрического поведения – структурное искажение высокосимметричной ячейки, которое удаляет центр симметрии и разрешает электрическую поляризацию. Спонтанная поляризация P разрешена в 31 точечной группе, спонтанная магнитная поляризация M тоже возможна в 31 точечной группе [322]. Но только 13 из них являются общими (1, 2, 2', $m, m', 3, 3m', 4, 4m'm, m'm_2, m'm'_2, 6$ и $6m'm'$), где оба свойства сосуществуют в одной фазе.

2. *Электрические свойства*. По определению, сегнетоэлектрик должен быть изолятором (иначе бы электрическое поле способствовало стеканию электрического тока, не создавая электрическую поляризацию). Ферромагнетики же не требуют каких-то особенных электрических свойств. Многие из них являются металлами (Fe, Co, Ni) и в них движущей силой ферромагнетизма является высокая плотность состояний на уровне Ферми. Большинство же оксидных ферромагнетиков и антиферромагнетиков – диэлектрики или полупроводники.

3. *Правило « d^0 »*. Понятно, что без наличия d -электронов, создающих локальные магнитные моменты, невозможно любое из магнитных упорядочений. Но когда, например, в структуре перовскита d -подуровень катиона B занят полностью или частично, это устраняет тенденцию к

искажению координационных полиэдров, что в свою очередь препятствует возникновению сегнетоэлектрических свойств. Ведь для сегнетоактивных В-катионов в октаэдрическом окружении благодаря электронной конфигурацией d^{0-1} появляется склонность к асимметричному π -связыванию, что приводит к смещению из центров октаэдров и, как следствие, появлению дипольного момента у элементарной ячейки. По мнению авторов [320, 321], именно занятость d -орбиталей является доминирующим фактором в отсутствии (или наличии) стремления соединения к сегнетоэлектрическому искажению. То есть для возникновения ферромагнетизма необходимо наличие электронов на d -подуровне В-катионов, а для проявления сегнетоэлектричества – их отсутствие. Таким образом, природа магнито- и сегнетоактивных катионов различна, и чтобы материал обладал мультиферроичными свойствами, необходимо присутствие в его составе и тех, и других катионов либо в одних и тех же, либо в различных кристаллографических позициях. Так, в мультиферроиках со структурой перовскита BiMnO_3 и BiFeO_3 преимущественно неподеленные пары катионов Bi^{3+} являются ответственными за сегнетоэлектричество, а ионы железа и марганца придают магнитные свойства. Как известно, катионы Bi^{3+} (а также Pb^{2+}) обладают $6s^2$ -неподеленными электронными парами, которые в химических связях участия не принимают. С феноменологической точки зрения это придает высокую поляризуемость соответствующим ионам и появлению сегнетоэлектричества. С микроскопической точки зрения можно сказать, что особая ориентация этих неподеленных пар может создавать локальные диполи, которые в конце концов могут упорядочиться в сегнетоэлектрическую или антисегнетоэлектрическую конфигурацию. Магнитное упорядочение в феррите и манганите висмута появляется при достаточно высоких температурах - в BiFeO_3 сегнетоэлектрическая и антиферромагнитная температуры фазовых переходов составляют соответственно 1100 К и 643 К; в BiMnO_3 они равны 760 К и 105 К. Существуют и другие Bi-содержащие сегнетоэлектрики, которые могут одновременно проявлять магнитные свойства, причем выше комнатных температур (например, фазы Ауривиллиуса).

Итак, мультиферроичные свойства вовлекает множество тонких конкурирующих факторов с заселенностью электронами d -орбиталей в качестве главной критической переменной.

IV.3. Различные способы комбинирования магнетизма и сегнетоэлектричества

Первый, наиболее ранний и очевидный способ предложен в [323]. Он заключается в поиске и создании смешанных систем, содержащих как магнитные, так и сегнетоактивные ионы. Каждый из них тогда может делать то, что ему «нравится»: магнитные ионы предоставляют некоторое магнитное упорядочение, а сегнетоактивные ионы придают системе пьезоэлектрические свойства. Действительно, среди соединений со структурой перовскита было

обнаружено множество таких комбинаций типа $AB_{1-x}B'_xO_3$, например, $PbFe^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2}O_3$ и $PbFe^{3+}_{2/3}W^{6+}_{1/3}O_3$. У некоторых из них есть упорядоченное расположение ионов В и В', в других они разупорядочены. В некоторых из таких систем температуры перехода относительно высоки, как например, в $PbFe^{3+}_{1/2}Nb^{5+}_{1/2}O_3$. Однако связь между сегнетоэлектрической и магнитной подсистемами в них не очень сильна. Тем не менее до сих пор это остается очень полезным подходом в поиске мультиферроиков.

Другая возможность комбинирования сегнетоэлектричества и ферромагнетизма продемонстрирована в работе [324] на примере перовскитов ABO_3 . Как известно, для ионов А достаточно малых размеров здесь встречается скашивание и вращение октаэдров BO_6 , что помогает создать плотную упаковку структуры и ведет к переходу от кубической к орторомбической (или иногда ромбоэдрической) структуре (так называемое искажение типа $GdFeO_3$). Такое же явление встречается в гексагональных манганитах типа $YMnO_3$: для того, чтобы достигнуть плотной упаковки, жесткие тригональные бипризмы MnO_5 также наклоняются. Но в то время как в перовскитах этот процесс не ведет к сегнетоэлектричеству, в гексагональной структуре $YMnO_3$ такой наклон ведет к снижению симметрии и к появлению сегнетоэлектричества с дипольными моментами, сформированными главным образом парами Y-O. Таким образом, в соединениях, подобных $YMnO_3$, сегнетоэлектричество до известной степени является почти «случайным побочным продуктом» склонности структуры к плотнейшей упаковке.

Наконец, авторами [324] отмечается еще одна, пожалуй, наиболее интересная возможность – порождение сегнетоэлектричества магнитным упорядочением. В некоторых системах можно действительно создать электрическую поляризацию приложением магнитного поля. Если внешнее поле может это сделать, то же самое может случиться спонтанно, благодаря внутреннему полю и благодаря определенному магнитному упорядочению. Это то, что, по-видимому, случается в мультиферроичных материалах $RMnO_3$ со структурой перовскита ($R = Tb, Gd$), в RMn_2O_5 (R – различные редкоземельные ионы, такие как Tb, Y и т.д.), в $Ni_3V_2O_8$ и гексаферритах. Во всех этих системах сегнетоэлектричество появляется, если материал находится в определенном магнитноупорядоченном состоянии со спиральным упорядочением. По этой причине неудивительно, что связь между магнитной и электрической подсистемами в них является особенно сильной, и можно ожидать гигантских эффектов. Вероятно, такое же явление наблюдается в $BiFeO_3$ и имеет много общего с этими системами. Каков детальный микроскопический механизм генерирования сегнетоэлектричества магнитным упорядочением в данных системах, на самом деле неизвестно. Но, по-видимому, данная идея является вполне правдоподобной. К сожалению, спиральные магнитные структуры более распространены в металлах, но даже и в этих случаях можно предположить интересные эффекты, связанные с

вызванным искажением кристаллической решетки, нарушающим симметрию инверсии – «сегнетоэлектрические металлы». Но может существовать также множество изоляторных материалов с такими магнитными структурами.

IV.4. Высокотемпературные мультиферроики

IV.4.1. Феррит висмута

IV.4.1.a. Структура

BiFeO_3 является наиболее перспективным и хорошо изученным мультиферроиком. Исследования BiFeO_3 были начаты в 1960 году Смоленским и его коллегами [4], которые получили данный продукт в поликристаллическом состоянии, содержащим небольшие количества примесных фаз. В 1967 году авторам работы [325] удалось получить однофазный поликристаллический BiFeO_3 путем удаления нежелательных фаз за счет использования HNO_3 . Однако поликристаллическая керамика BiFeO_3 не пригодна для практического применения из-за ее высокой проводимости [4]-[326], поэтому на долгое время интерес к ортоферриту висмута был ослаблен. Открытие в 2003 году [327] большой остаточной поляризации в сочетании с сильным ферромагнетизмом на монокристаллических тонких пленках BiFeO_3 привело к возрождению исследований в этой области.

Ортоферрит висмута имеет ромбоэдрически искаженную структуру перовскита, пространственная группа $R3c$ [328]-[329] (рис.IV.1). Постоянные решетки определены как $a = 3.965 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.35^\circ$ для псевдокубической элементарной ячейки, содержащей одну формульную единицу, или $a = 5,6343 \text{ \AA}$ и $\alpha = 59.348$ для ромбоэдрической ячейки, содержащей две формульные единицы, или $a = 5.578 \text{ \AA}$ и $c = 13,868 \text{ \AA}$ для гексагональной элементарной ячейки, содержащей шесть формульных единиц [329].

BiFeO_3 является сегнетоэлектриком и демонстрирует спонтанную поляризацию вдоль одного из восьми псевдокубических направлений $\langle 111 \rangle$, температура Кюри 1100 К [328]-[329]. В BiFeO_3 электрическая поляризация обусловлена сегнетоэлектрической активностью катиона Bi^{3+} , имеющего $6s^2$ -неподеленную электронную пару, обладающую стереохимической активностью, благодаря чему катион висмута смещается из центра координационного полиэдра, и у элементарной ячейки возникает ненулевой электрический момент диполя.

BiFeO_3 является антиферромагнетиком (АФМ) G-типа (температура Нееля 643 К). Намагниченность обеспечивают ионы Fe^{3+} , при этом каждый ион Fe^{3+} со спином вверх окружен шестью ближайшими соседями Fe^{3+} со спином вниз [330]. Антисимметричное обменное взаимодействие Fe-O-Fe Дзялошинского - Мория приводит к сложному магнитному упорядочению.

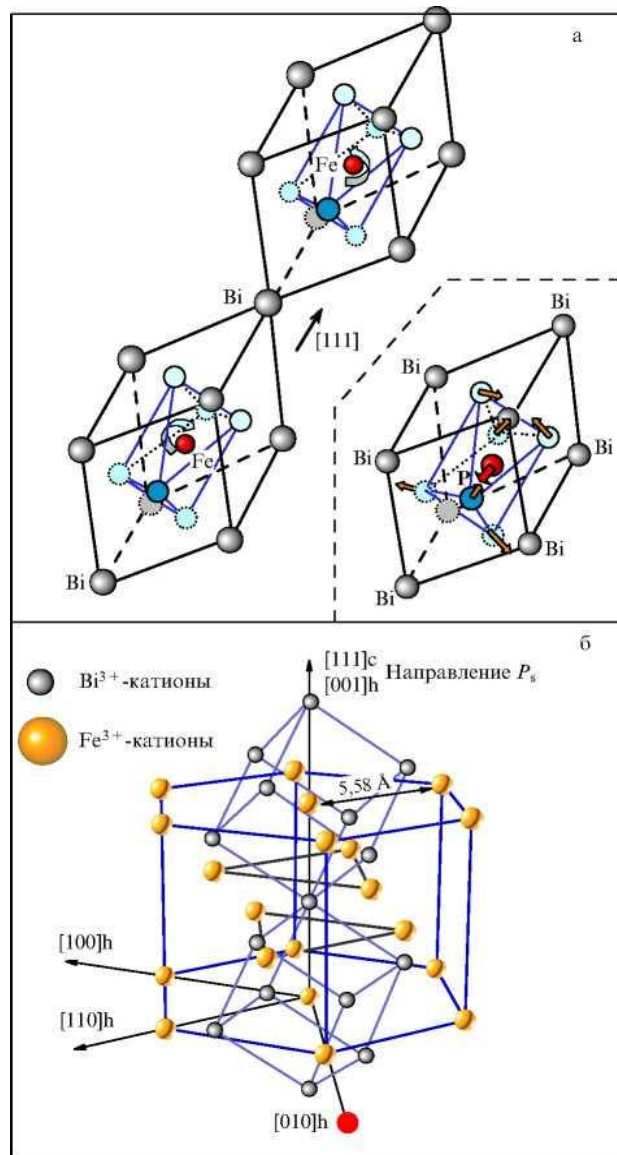


Рис.IV.1. (а) Ячейка феррита висмута, представляющая собой ромбоэдрически искажённую перовскитную ячейку, удвоенную за счёт антипараллельного вращения кислородных октаэдров вокруг оси $[111]$.

(б) Ячейка феррита висмута в гексагональной установке, [8]

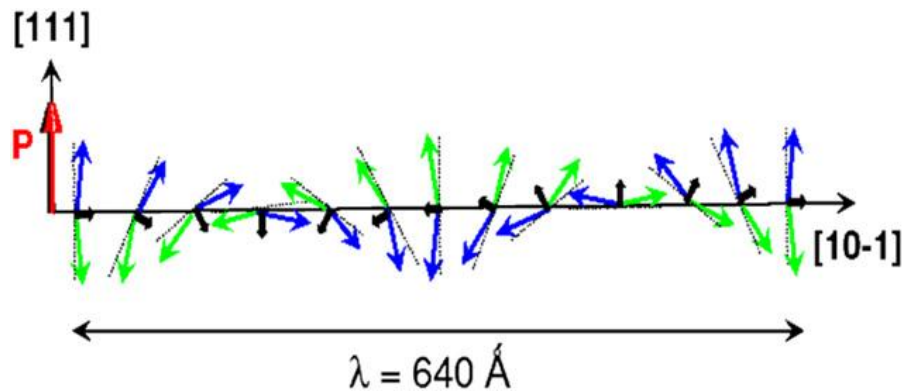


Рис.IV.2. Схематическое изображение спиновой структуры BiFeO_3 , [331]

АФМ-структура G-типа представляет собой спиральную (циклоидальную) спиновую структуру, вектор модуляции которой имеет длительный период $\lambda = 620-640 \text{ \AA}$ [332] (рис.IV.2). Магнитные спины перпендикулярны оси $\langle 111 \rangle$ псевдокубической ячейки. В плоскости $\{111\}$ магнитные спины ориентированы ферромагнитно, а в соседних плоскостях $\{111\}$ антиферромагнитно. Спины на самом деле не идеально антипараллельны, что вызвано взаимодействием Дзялошинского - Мория [320],[333],[334].

Температура оказывает существенное влияние на характер искажения структуры и межатомные расстояния в кристаллической решетке феррита висмута. В целом повышение температуры приводит к постепенному увеличению длины связи Fe-Vi и валентных углов Fe-O-Fe, O-Fe-O и, следовательно, приводит к уменьшению намагниченности и поляризации [335].

IV.4.1.б. Методы синтеза и спекания BiFeO_3

Есть немалые сложности в процессе изготовления BiFeO_3 . Анализ фазовой диаграммы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ (рис.IV.3) показывает, что BiFeO_3 является метастабильным соединением и согласно [336]-[337] устойчив лишь до температуры $\sim 930^\circ\text{C}$, при более высоких температурах он разлагается на Bi_2O_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. По другим данным, он стабилен лишь до 780°C [338] или 830°C [339], а при дальнейшем повышении температуры подвергается перитектическому разложению на те же продукты. Как следствие, получение чистого, без примесей, продукта твердофазным способом практически невозможно, о чем свидетельствует детальное исследование кинетики формирования феррита висмута [339]. Так, при синтезе BiFeO_3 из оксидов заметная активация процесса синтеза наблюдается лишь при 700°C , но даже многочасовые выдержки при этой температуре, а также при 730 и 800°C приводят лишь к 50-80%-ной степени превращения смеси оксидов в искомый продукт реакции. Степень превращения приближается к 100% лишь после обжига реакционной смеси при 850°C в течение 5-10 минут, более длительная термообработка приводит к разложению BiFeO_3 на $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Можно указать еще ряд причин, приводящих к получению некачественных образцов BiFeO_3 : согласно [340] это испарение оксида висмута, легко происходящее в начале синтеза с последующим его появлением вновь в виде Bi_2O_3 в качестве примеси в конечном продукте; появление примеси Fe^{2+} в кислород-дефицитной атмосфере, что приводит к большим токам утечки в BiFeO_3 ; наконец, проблематичность достижения плотности спеченных образцов более 90 % от теоретической, что является важным фактором при измерении электрических свойств, т.к. в целом пористость снижает проницаемость.

Для преодоления названных проблем предлагаются различные способы синтеза и спекания образцов. Среди последних – искровое плазменное спекание [341]-[342], техника

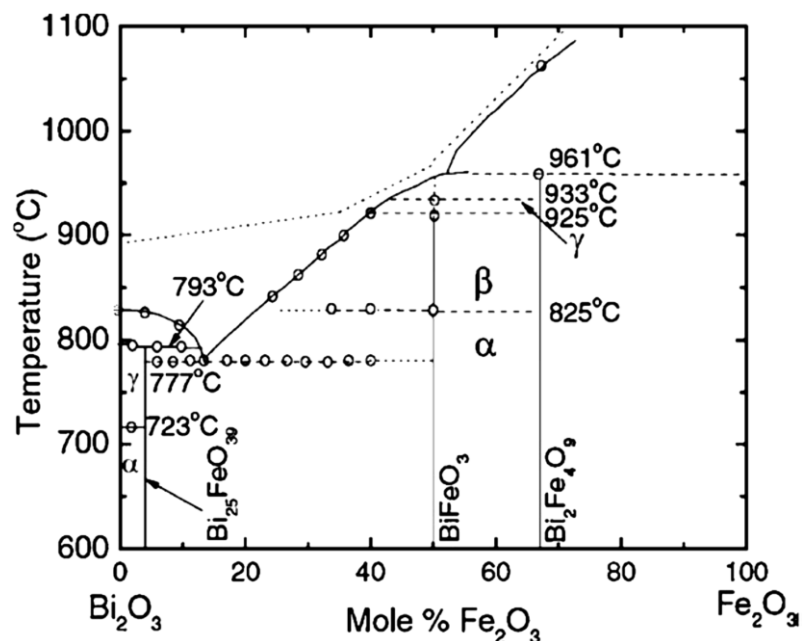


Рис.IV.3. Фазовая диаграмма системы $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$, [326].

быстрого жидкофазного спекания [343] и быстрых двухступенчатых твердофазных реакций [344]. Так, авторы [342] изготовили однофазную керамику BiFeO_3 способом искрового плазменного спекания с плотностью выше 90% от теоретической при температуре 650°C, при этом образцы демонстрировали стабильную диэлектрическую проницаемость и низкие потери после отжига в атмосфере кислорода. В [343] показано, что быстрое жидкофазное спекание BiFeO_3 может привести к 92%-ной плотности, а спонтанная и остаточная поляризации полученных образцов составляют 8,9 и 4,0 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ соответственно. В работе [344] сообщается о диэлектрических, сегнетоэлектрических и магнитных свойствах легированной BiFeO_3 керамики, однако в работе не содержится данных об объемной плотности образцов.

Широко исследуются возможности синтеза BiFeO_3 низкотемпературными способами, т.к. они позволяют не только преодолеть вышеописанные проблемы, связанные с его низкой термической устойчивостью, но и способствуют улучшению его магнитных характеристик. Это связано с тем, что уменьшение размеров частиц ниже периодичности спирального порядка может привести к его подавлению [345]. Различают нульмерные (0D, наночастицы), одномерные (1D, нанопровода, наностержни, нанотрубки) и двумерные (2D, тонкие пленки) наноструктуры BiFeO_3 . Как показывают проведенные исследования, наноструктуры BiFeO_3 действительно демонстрируют повышенную намагниченность и суперпарамагнетизм, что коррелирует с уменьшением размеров [326]. Магнитные свойства увеличиваются в ответ на уменьшение размеров наночастиц BiFeO_3 из-за значительной доли нескомпенсированных спинов на поверхности нанокристаллов [346].

Нульмерные и одномерные наноструктуры могут быть получены самыми различными способами, важнейшие из которых:

1) *Золь-гель-методы* - как правило, включают в себя реакции гидролиза алкоксидов в спиртовом растворе, в результате образуется соответствующий гидроксид с размером частиц от менее чем 15 нм до более чем 100 нм. Этот метод имеет ряд преимуществ по сравнению с другими методами. Он дает однородную пористую порошковую ультратонкую массу и может быть расширен до масштабов производства. Химические и физические свойства конечного продукта BiFeO_3 сильно зависят от условий гидролиза и сушки.

Так, авторы работы [347] синтезировали монокристаллические наночастицы BiFeO_3 из геля на основе гликоля. Показаны сильные корреляции свойств материала с размером частиц. В [347] описан золь-гель-синтез нанокристаллических ультратонких волокон BiFeO_3 длиной от 100 до 300 нм и диаметром около 20 нм. Наблюдается четкая сегнетоэлектрическая доменная структура. Удаётся прописать петли гистерезиса, однозначно подтверждающие сегнетоэлектричество ультратонких волокон BiFeO_3 . Обнаруживается также слабый ферромагнетизм волокон, намагниченность насыщения составляет 4 emu/g в поле 200 Э.

2) *Гидротермальный способ* является наиболее перспективным для изготовления нано- и микроструктур с высокой степенью кристалличности, высокой чистоты и с узким распределением частиц по размерам, при низкой температуре и под высоким давлением. Показано, что концентрация реагентов, температура, время проведения реакции и поверхностно-активные вещества являются важными факторами, влияющими на структурный рост продуктов. Гидротермальный СВЧ-метод дает такие преимущества, как быстрота, удобство, малозатратность. СВЧ-излучение взаимодействует с постоянным диполем молекул растворителя и инициирует быстрый нагрев за счет вращения молекул. Кроме того, постоянные или индуцированные диполи дисперсной фазы вызывает быстрый нагрев частиц. Этим методом часто синтезируют материалы, которые мало растворимы при комнатной температуре и давлении [348]. В работе [349] обсуждаются три варианта данного метода: гидротермальный, синтез в микроволновых печах и комбинация этих двух методов. Результаты показывают, что чистый с высокой степенью кристалличности BiFeO_3 может быть получен последним способом без использования реагентов высокой степени чистоты при низкой температуре (200°C) и с большой скоростью (30 мин.).

3) *Сонохимический метод*. Сонохимическое воздействие дестабилизирует химическую связь посредством применения мощных ультразвуковых волн от 20 кГц до 10 МГц. Сонохимический метод основан на акустической кавитации в результате непрерывного образования, роста и имплозивного схлопывания нанометровых пузырьков растворителя. Пары растворенных веществ диффундируют в пузырек растворителя, и когда он достигает

критического размера, происходит его распад. Во время распада, менее чем за наносекунды, развиваются очень высокие температуры и этого достаточно, чтобы разорвать химические связи в растворенном веществе. Время реакции составляет наносекунды, что препятствует формированию окристаллизованного продукта. Этим методом в [350] были синтезированы наностержни BiFeO_3 и легированного BiFeO_3 , обладающие магнитными и сегнетоэлектрическими свойствами.

4) *Соосаждение.* В этом методе раствор, содержащий нитраты висмута и железа, обрабатывают гидроксидом аммония, в результате чего образуется осадок смешанного гидроксида, который прокачивают при температуре 550-750°C, и образуется чистая фаза BiFeO_3 [351]. Одним из недостатков этого метода является трудность регулирования размеров частиц. Очень часто происходит быстрое неконтролируемое образование осадков, в результате чего получаются крупные частицы. Недавно [340] сообщалось о модифицированном процессе осаждения наноразмерных порошков BiFeO_3 при постоянном уровне pH путем синхронизированного вбрасывания аммиака и раствора нитратов в реакционную камеру. Размеры зерен порошков BiFeO_3 , полученных при 500 и 550°C, составляют 31 и 38 нм соответственно.

5) *Метод обратных мицелл.* Обратная мицелла - мицелла, в которой гидрофильные группы формируют ядро, а гидрофобные - внешнюю оболочку. Обратные мицеллы можно рассматривать как реакторы нанометрового размера, при этом смешиваются две обратные микроэмульсии (типа вода в масле), содержащие растворенные соли висмута и железа соответственно и стабилизированные поверхностно-активными веществами, и происходит соосаждение гидроксидов в водных бассейнах, служащих микрореакторами. Их размер, а следовательно, и размер полученных частиц, контролируется молярным соотношением составляющих системы и величиной pH. В работе [352] описан синтез BiFeO_3 из микроэмульсии соли/вода /изооктан/бутанол, однако продукт согласно данным РФА содержит определенные количества примесных фаз.

6) *Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС).* Он является универсальным, простым и быстрым процессом, который позволяет эффективно проводить синтез различных наноразмерных материалов. Этот метод основан на самоподдерживающихся, самораспространяющихся реакциях в однородной среде в присутствии различных окислителей. Внешний источник тепла инициирует воспламенение смеси, что приводит к протеканию самораспространяющейся экзотермической окислительно-восстановительной реакции. В последние несколько лет некоторые исследователи синтезировали наноразмерные порошки BiFeO_3 методом СВС. Так, авторы работы [353] синтезировали наночастицы BiFeO_3 из виннокислого раствора при низкой температуре 450°C. В работе [354] сообщается о получении

нанопорошков BiFeO_3 из реакционной смеси, содержащей сахарозу, и их применении в качестве гетерогенных катализаторов для ацетилирования спиртов, фенолов и аминов. Авторами исследования [355] предложен синтез порошков BiFeO_3 с использованием модифицированного метода Pechini, основанного на полиэтерификации лимонной кислоты с этиленгликолем.

IV.4.1.в. Легирование BiFeO_3

Исследования твердых растворов на основе феррита висмута начались в 1990-е годы. Составы на основе феррита висмута можно разбить на две основные группы: с замещением ионов висмута и с замещением ионов железа. Существует множество работ, посвященных легированию ортоферрита висмута катионами лантаноидов по позициям Bi^{3+} [356–361] с целью улучшения стабильности и свойств данного материала, и на этом пути достигнут целый ряд успехов. Так, замена висмута на La^{3+} повышает магнитный момент в BiFeO_3 , подавляя его циклоидальную структуру, а также содействуя улучшению сегнетоэлектрических свойств из-за стабилизации фазы перовскита за счет подавления образования примесных фаз [360]. Магнитные свойства $\text{Bi}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_3$ ($\text{A} = \text{Ln}^{3+}$) находятся в прямой зависимости от ионного радиуса замещающего элемента. Увеличение радиуса иона A приводит к подавлению спиральной спиновой структуры BiFeO_3 и в результате приводит к росту суммарной намагниченности.

По мере увеличения процентного содержания катионов лантаноидов свойства феррита висмута становятся ближе к свойствам, характерным для ортоферритов лантаноидов [359]. Если говорить об относительно небольших концентрациях примеси (до 30 %), то, как показано в [362, 363], замещение ионов висмута редкоземельными примесями приводит к понижению критического поля подавления спиновой циклоиды (в ряде случаев спиновая циклоида оказывается подавленной даже в отсутствие поля [363–365]). Замещение висмута ионами щелочноземельных элементов (Ca^{2+}) приводит к подавлению пространственно модулированной структуры уже при 3%-ных концентрациях замещающих элементов [366]. Одним из наиболее часто встречающихся в литературе составов является феррит висмута с замещением ионов висмута неодимом $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{FeO}_3$ ($x = 0-0.15$), который также позволяет улучшить диэлектрические, пьезо- и сегнетоэлектрические свойства материала [367, 368]. В составах с 14%-ным замещением висмута самарием вблизи морфотропной фазовой границы, где проявляется структурная неустойчивость, пьезоэлектрический эффект усиливается [369]. Существенно увеличить намагниченность насыщения (до $4\pi M_S = 600$ Гс) позволяет замещение ионами Tb^{3+} [370].

Замещение ионов железа ионами переходных элементов с близкими ионными радиусами, Ti^{4+} и Ni^{2+} , на несколько порядков изменяет удельное сопротивление материала, соответственно увеличивая или уменьшая его. Четырехвалентные ионы титана уменьшают число кислородных

вакансий и усиливают диэлектрические свойства вещества, а двухвалентные ионы никеля, напротив, увеличивают концентрацию кислородных вакансий, способствуя возрастанию проводимости [371]. Замещение ионов железа ионами титана приводит также к возникновению слабого ферромагнетизма [363] и, следовательно, к подавлению спиновой циклоиды.

В BiFeO_3 существуют небольшие количества ионов Fe^{2+} и кислородных вакансий [372], и он демонстрирует проводимость р-типа [373]. Если же проводится гетеровалентное легирование крупными ионами A^{2+} , они генерируют кислородные вакансии с последующим уменьшением проводимости [374]. При введении высокозарядных ионов, таких как Nb^{5+} , Zr^{4+} и Ti^{4+} в позиции Fe^{3+} , акцепторное легирование Fe^{3+} на Fe^{2+} дополнительно снижается, тем самым уменьшая проводимость [375]. Кроме того, замещение ионов Fe^{3+} может увеличить угол Fe-O-Fe и, следовательно, улучшить магнитные свойства, так как увеличение угла связи может усиливать сверхобменное взаимодействие между ионами железа [376].

IV.4.2. Фазы Ауривиллиуса

IV.4.2.a. Структура фаз Ауривиллиуса и их место в системе родственных гомологических рядов

Фазы Ауривиллиуса являются семейством слоистых оксидов висмута и известны более 50 лет [377–380]. Структура данных соединений обычно описывается как последовательность правильной укладки пластов $[\text{M}_2\text{O}_2]^{2+}$ и перовскитоподобных блоков $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$. Целое число n соответствует числу слоев октаэдров BO_6 , формирующих перовскитные блоки, где позиции А могут быть заняты большими катионами с координационным числом 12, такими как Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} или Ln^{3+} , а позиция В – 6-координированными катионами, такими как Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} или W^{6+} . В то время как перовскитные блоки предлагают большие возможности в отношении гибкости состава, катионные позиции в межслойных пластинах $[\text{M}_2\text{O}_2]$ почти всецело заняты катионами Bi^{3+} , образующими пласты $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$, которые являются действительно отличительной структурной чертой фаз Ауривиллиуса. В то же время Bi^{3+} может быть частично замещен другими катионами с неподеленной парой, такими как Pb^{2+} или Tl^+ . На рис. IV.4 в качестве примера представлена элементарная ячейка структуры Ауривиллиуса с $n=5$.

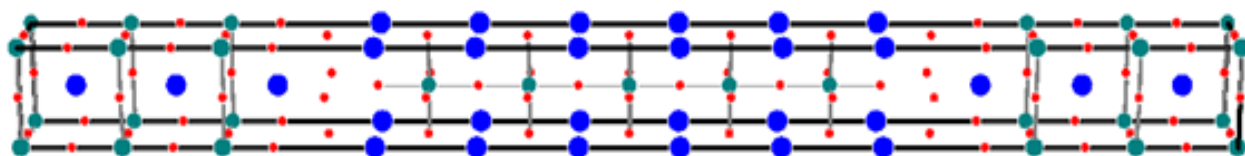


Рис. IV.4. Элементарная ячейка $\text{M}_2\text{X}_2(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$, $n = 5$

Большинство фаз Ауривиллиуса демонстрируют сегнетоэлектрические свойства при комнатной температуре, и все их структуры выводятся из неполярной высокотемпературной прототипной структуры [381] (SG $I4/mmm$, для отдельных представителей $a_p=b_p\sim 3.9 \text{ \AA}$). Сегнетоэлектрические свойства этих оксидов в последние годы привлекают интерес, выполнено обширное количество работ с целью получения тонких пленок, так как они имеют потенциальное применение в запоминающих устройствах. Относительно кристаллографии этих соединений было сообщено о серии прецизионных рентгеновских исследований на монокристаллах представителей фаз Ауривиллиуса с $n = 1-3$ (5-8). Спонтанная поляризация, замеченная в этих материалах, как полагают, следует главным образом из сдвига катиона в А-позиции внутри блоков перовскита.

Кроме представителей с целочисленными значениями n , получены различные упорядоченные взаимопродукты фаз Ауривиллиуса как макроскопически чистые фазы [381]. Такие соединения всегда соответствуют формальному взаимопродукту представителей n и $n+1$, например, $\text{Bi}_7\text{Ti}_4\text{NbO}_{21}$ (взаимопродукт 2+3, т.е. $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9 + \text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$) или $\text{M}^{\text{IV}}\text{Bi}_8\text{Ti}_7\text{O}_{27}$ (взаимопродукт 3+4, т.е. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} + \text{M}^{\text{IV}}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$). Структуры таких взаимопродуктов часто обнаруживают дефекты упаковки в последовательности слоев, что позволяет надеяться на получение других подобных фаз с большими периодами вдоль направления укладки.

Авторы [382–384] показали, что все известные слоистые перовскитоподобные структуры могут быть представлены как системы прорастания нескольких типов пакетов, содержащих n -слоев ($n = 1, 2, 3, \dots$) октаэдров или их остатков, с промежуточными блоками разных типов. В работах [382–384] рассматриваются, как правило, только неискаженные тетрагональные фазы (прафазы) с пространственной симметрией $P4/mmm$ или $I4/mmm$. Реальные кристаллы нередко имеют искаженные структуры за счет многих причин. Авторами рассмотрены четыре класса прафаз слоистых перовскитоподобных структур, среди которых соединения со структурой Ауривиллиуса принадлежат к первой группе прафаз, не содержащих «вакансий» на внешних поверхностях пакетов А и В (рис.IV.5). Эти прафазы могут сочетаться с различными блоками: R1, Cu1, Cu3, F1, F3, P1. Таким образом, фазы Ауривиллиуса $\text{A}_2\text{X}_2(\text{A}'_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$ можно представить как сочетание блоков F3 с А-пакетами ($n \leq 8$) (рис.IV.5).

Кроме фаз Ауривиллиуса, известны фазы Руддлесдена-Поппера $\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, где сочетаются R1-блоки и А-пакеты, $n \leq 3$ в объемных кристаллах. Существует и ряд соединений с одно-, двух и трехслойными пакетами типа А и F1-, F2- и другими блоками. Наконец, известны также многие соединения, содержащие А- и В-пакеты и блоки Cu1, Cu2, Cu3. Полный перечень возможных новых фаз этого класса насчитывает более двухсот соединений.

Соединения со структурой Ауривиллиуса $\text{A}_2\text{X}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1})$ с $\text{B} = \text{Ti, Zr, Nb, Ta}$, как правило, имеют при комнатной температуре искаженные и чаще всего полярные структуры, а

также один или несколько сегнетоэлектрических фазовых переходов при высоких температурах. Для кристаллов с парамагнитными ионами известны также фазовые переходы, связанные с магнитным упорядочением и искажениями типа Яна-Теллера. Ярко выраженная слоистость, особенно в многослойных представителях этого ряда, делает актуальными попытки создания технологии получения более или менее изометричных кристаллов.

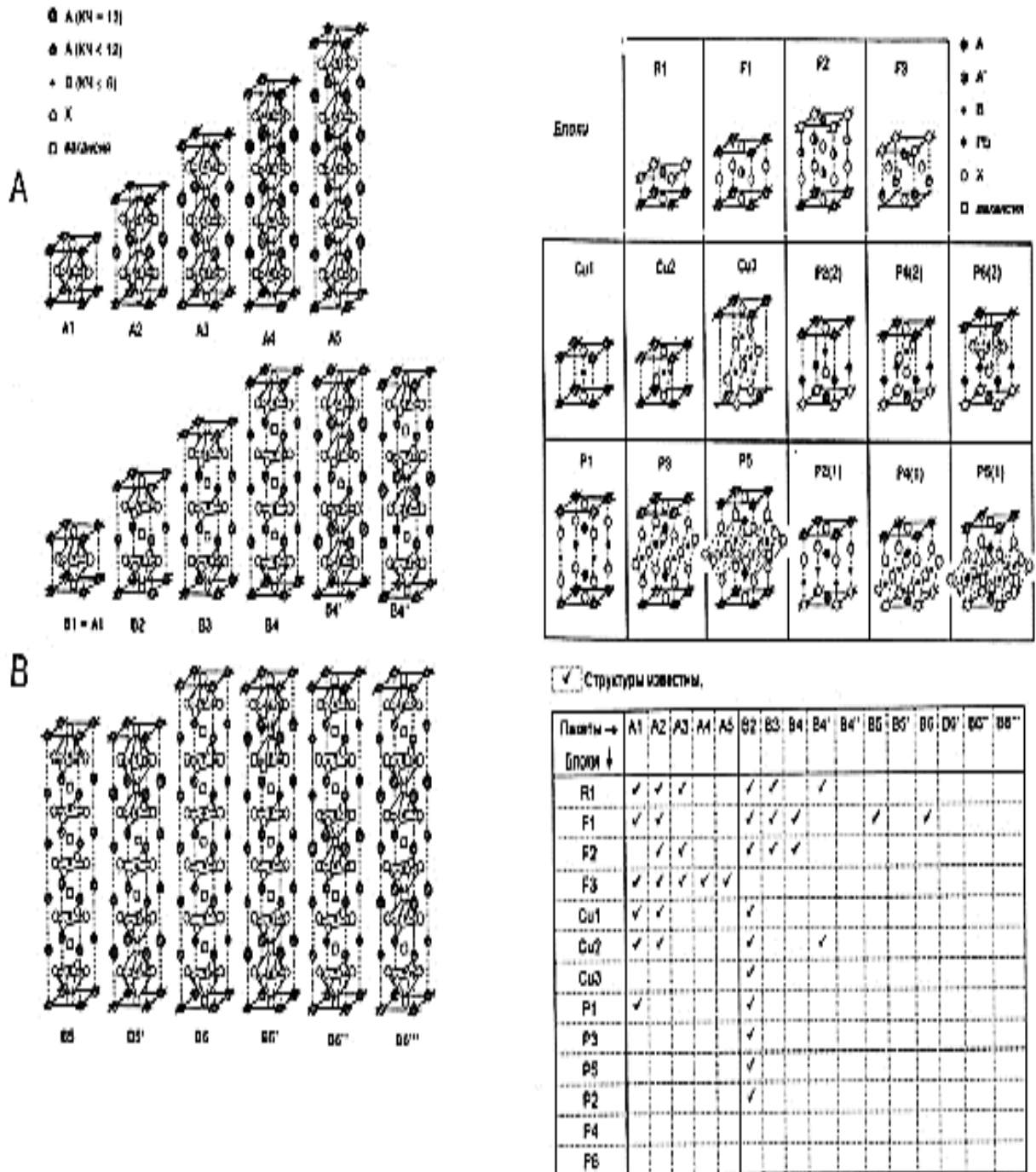


Рис.IV.5. Типы пакетов и блоков и возможные комбинации между ними [382].

IV.4.2.б. Мультиферроики со структурами Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 и родственные фазы

Известно, что в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 ($\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$) может быть получено множество соединений со структурами Ауривиллиуса, отличающихся количеством слоев в перовскитоподобных пакетах и обладающих одновременно сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Их сочетание обусловлено тем, что $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – сегнетоэлектрик с моноклинной симметрией и точкой сегнетоэлектрического фазового перехода 675°C , а BiFeO_3 - антиферромагнетик и сегнетоэлектрик с ромбоэдрической симметрией и циклоидальным спиральным магнитным упорядочением (температура сегнетоэлектрического фазового перехода 850°C и антиферромагнитная температура Нееля 370°C) [158].

Проведенные в работе [385] экспериментальные исследования кинетики формирования фаз Ауривиллиуса со слоистой перовскитоподобной структурой и феррита висмута в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 показали, что активное протекание химической реакции начинается только при температурах, превышающих температуру плавления поверхностной фазы на основе оксида висмута. При синтезе соединений с относительно большим числом перовскитоподобных слоев в структурном пакете на начальном этапе фазообразования формируются слоистые структуры, отличающиеся по стехиометрии и/или по упорядоченности в чередовании слоев от конечной фазы.

Согласно данным работ [386, 387], в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - BiFeO_3 обнаружен целый ряд соединений с различной толщиной перовскитоподобного слоя. Показано, что с увеличением числа перовскитоподобных слоев в структуре соединения площадь базовой грани, перпендикулярной оси c , приближается к соответствующему значению элементарной ячейки BiFeO_3 . По приведенным оценкам, максимальное количество перовскитоподобных слоев в структуре рассматриваемых соединений не может превышать значение $m \approx 12-13$. По мере увеличения числа перовскитоподобных слоев наблюдается понижение термической устойчивости соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. При этом наблюдается последовательное перитектическое разложение слоистых соединений на соединения того же гомологического ряда, но с меньшим m . Симбатно с термической устойчивостью изменяется и температура начала спекания соединений $\text{Bi}_{m+1}\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$. Коэффициент линейного термического расширения практически не зависит от числа перовскитоподобных слоев в структуре.

На рис.IV.6 приведена зависимость температуры Кюри от числа перовскитоподобных слоев m в структуре. По мнению авторов [387], температура фазового перехода определяется содержанием железа. Так, при переходе от соединения $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, не имеющего железа в своем составе, к соединениям, содержащим 50 мол.% BiFeO_3 с $m = 4$, температура фазового перехода

увеличивается. При дальнейшем увеличении содержания железа температура Кюри постепенно снижается, а при значении $m = 6$ кривая выходит на насыщение.

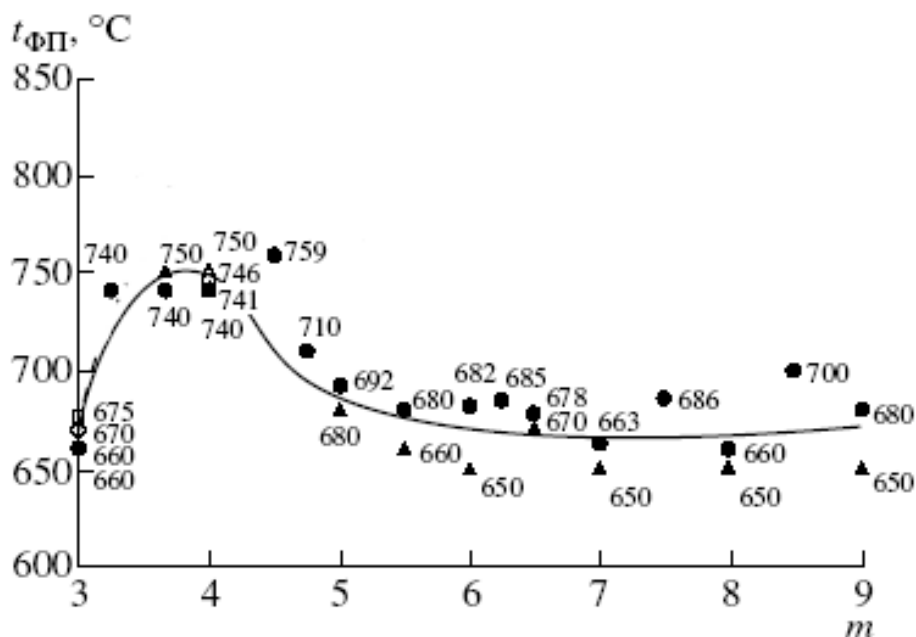


Рис. IV.6. Зависимость температуры фазового перехода от числа перовскитоподобных слоев m соединений $Bi_{m+1}Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$, [387].

В работах [388–390] сообщается о МЭ измерениях для ряда слоистых перовскитов, принадлежащих к обсуждаемой системе. Так, четырехслойный $Bi_5FeTi_3O_{15}$ проявляет при 80 К рекордно высокий для однофазных мультиферроиков МЭ эффект 16 мВ/(см·Э). Легированные редкоземельными катионами Gd, La, Sm, Dy по положениям Bi пятислойные составы $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$, а также $SrBi_5FeTi_4O_{18}$ и $LaBi_5FeTi_3O_{18}$ проявляют интересные магнитные и МЭ свойства. МЭ измерения дают информацию о МЭ коэффициентах первого и второго порядка. Другая важная информация из МЭ данных - о том, что изменения наклона, наблюдаемые в зависимостях намагниченности от температуры, могут наблюдаться в виде пиков в соответствующих МЭ кривых, как видно из измерений на четырех- и пятислойных составах $Bi_5FeTi_3O_{15}$ и $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$. Такой же тип поведения обнаружен и в шестислойном составе $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$. Восьмислойный состав ведет себя как суперпарамагнетик и переходит из этого состояния в антиферромагнитное около 400 К.

В работе [388] подробно изучается соединение $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$. Для него и других подобных продуктов показано, что существует корреляция между намагниченностью и МЭ коэффициентом материалов. Так, для материала $Bi_7Ti_3Fe_3O_{21}$ температурная зависимость $1/\chi$ имеет излом при 220 К, поэтому на графике зависимости МЭ коэффициента от температуры наблюдается максимум, соответствующий данной температуре. Чем меньше число слоев в перовскитных пакетах, тем температура данной аномалии ниже: для $Bi_5FeTi_3O_{15}$ при 80 К, для $Bi_6Fe_2Ti_3O_{18}$ при

160 К, для $\text{Bi}_7\text{Fe}_3\text{Ti}_3\text{O}_{21}$ при 195 К и для $\text{Bi}_9\text{Fe}_5\text{Ti}_3\text{O}_{27}$ - более чем при 300 К. Материал при высоких температурах находится в парамагнитном состоянии, а при уменьшении температуры установлен антиферромагнитный порядок. При 220 К материал ведет себя как антиферромагнетик, в нем существует дальнейшее упорядочение.

Величина МЭ отклика материалов зависит от напряженности магнитного поля. В обсуждаемой работе [388] МЭ измерения на переменном токе были выполнены для состава $\text{Bi}_7\text{Ti}_3\text{Fe}_3\text{O}_{21}$ при 300 К и при 77 К. При 300 К МЭ отклик составил 6.32 мВ/см, при 77 К - около 8.33 мВ/см. Кривая МЭ отклика достигает насыщения при 4.5 кЭ как при температуре 300, и при температуре 77 К. Величина МЭ коэффициента первого порядка, полученная при комнатной температуре, составила 0.35 мВ/(см·Э) и при 77 К почти 0.48 мВ/(см·Э).

В работе [391] изучались пятислойные замещенные составы $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ (BFT) (La, Sm, Gd и Dy), изготовленные твердофазным способом. Из МЭ измерений стало ясно, что уменьшение размеров редкоземельных катионов приводит к увеличению антиферромагнитного упорядочения, что в свою очередь ведет к росту МЭ отклика. Изучение температурных зависимостей МЭ коэффициента дало информацию о магнитной природе образцов, особенно при низких температурах. Как и в работе [389], магнитные и МЭ свойства образцов коррелируют между собой. При уменьшении концентрации висмута в результате его замены на катионы редкоземельных элементов электронные смещения вокруг этих катионов уменьшаются, что приводит к снижению температуры Кюри и спаду МЭ отклика в сравнении с нелегированным $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

V. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

(1) В работе исследовались двухфазные мультиферроичные системы (магнитоэлектрические (МЭ) композиты) на основе различных пьезоэлектрических и магнитострикционных прекурсорных фаз с целью поиска высокоэффективных композиций и выяснения факторов, влияющих на эффективность МЭ преобразования.

- **Смесевые МЭ композиты на основе магнитострикционных ферритов-шпинелей (100-х) масс.% пьезоматериала + х масс.% феррита.** В качестве пьезоактивных фаз были использованы следующие пьезоэлектрики: ВаТiО₃, материалы ЦТС различных промышленных марок (более 10 разновидностей), бессвинцовые пьезоматериалы [Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO₃ (в диапазоне у = 0-0.15) и твердые растворы на основе титаната натрия-висмута (4 композиции). В качестве магнитострикционных фаз использовался модифицированный феррит никеля следующих составов: NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-δ}, Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe₂O₄, Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-δ}, NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ}. МЭ керамику получали традиционным твердофазным способом путем обычного спекания на воздухе, кроме того, методом горячего прессования, а также с использованием золь-гель-методов синтеза пьезоэлектрических и магнитострикционных фаз.

- **Смесевые МЭ композиты на основе железо-иттриевого граната (100-х) масс.% пьезоматериала + х масс.% Y₃Fe₅O₁₂.** Для получения МЭ керамики использовался гранат промышленной марки 10СЧ6, а также порошок Y₃Fe₅O₁₂, изготовленный твердофазным или золь-гель-методом. В качестве пьезоактивных фаз применялись пьезоматериалы системы Ва_{1-x}Pb_xTiO₃ (х = 0-1) и ЦТС (более 10 разновидностей). Образцы МЭ композиционной керамики получали методом обычного спекания на воздухе, в ряде случаев использовались порошки прекурсорных фаз в наноразмерном состоянии, изготовленные золь-гель-методами, а также тонкоистертые в шаровой мельнице.

- **Стержневые и слоистые МЭ композиты на основе модифицированного феррита никеля и железоиттриевого граната**

- ν ЦТС + (1-ν) NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностью 2-2 (ЦТС - ЦТС-36, ЦТС-19, ЦТССТ-2, ЦТНВ-1, ЦТСтБС-2, ЦТС83^Г, ЦТС-24, ПКР-8; ν - объемная доля пьезоэлектрика), изготовленные путем спекания с использованием технологии шликерного литья;

- ν ЦТС + (1-ν) NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностями 1-3, 3-1, 1-1 и 2-2 (где ЦТС – это ЦТС-36, ЦТС-19, ЦТССТ-2, ЦТНВ-1, ЦТСтБС-2), изготовленные методом склеивания.

- ν ЦТС-36 + (1-ν) Y₃Fe₅O₁₂ со связностью 2-2, изготовленные методом склеивания.

- **МЭ керамика на основе лантансодержащих манганитов** двух систем:
(100-x) масс.% BaTiO₃ + x масс.% La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ и
(100-x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% La_{0.65}Pb_{0.35}MnO₃.

(2) В ряде случаев при создании МЭ двухфазных композитов пьезоэлектрические и магнитострикционные материалы использовались в виде тонкодисперсных порошков, что потребовало разработки низкотемпературных методов их синтеза. Исследовался **низкотемпературный синтез магнитных и пьезоэлектрических материалов:**

- *из гелей на основе поливинилового спирта*
 - модифицированный феррит никеля **Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-δ}**;
 - железо-иттриевый гранат **Y₃Fe₅O₁₂**;
 - лантансодержащие манганиты **M_xLa_{1-x}MnO₃** (где **M – Pb, Ba или Sr, x = 0.3-0.35**);
- *адаптированным методом Pechini*
 - титанат бария **BaTiO₃**;
 - **ЦТССНВ-1** (**Pb_{0.813}Sr_{0.044}(Na_{0.419}Bi_{0.527})_{0.143}Zr_{0.5636}Ti_{0.4364}O₃**).

(3) Отдельное направление исследований составил поиск способов синтеза и исследование свойств **высокотемпературных однофазных мультиферроиков** – феррита висмута и твердых растворов на его основе, а также соединений со структурами Ауривиллиуса. В данном случае объекты исследования были следующими:

- **ортоферрит и ферроманганит висмута BiFeO₃ и BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃** - с целью получения однофазных продуктов путем синтеза золь-гель-методом.
- **твердые растворы BiFe_{0.5}B_{0.5}O₃**, где **B³⁺ = Y, Cr, Sc, Mn, [Mg_{0.75}W_{0.25}], [Ni_{0.75}W_{0.25}], [Mg_{0.67}Nb_{0.33}], [Ni_{0.67}Nb_{0.33}], [Mg_{0.5}Ti_{0.5}], [Ni_{0.5}Ti_{0.5}]** как потенциальные объекты для проведения ЯГР-исследований.
- **соединения со структурами Ауривиллиуса** с целью поиска однофазных мультиферроиков с высокой эффективностью МЭ преобразования.
 - **Bi₅Ti₂(TiFe)_{1-x}(NiNb)_xO₁₅**, **x = 0-1**
 - **Bi₄Ti_{3-2.5x}(Nb_{1/2}Fe_{1/2})_x(Nb_{2/3}Ni_{1/3})_{1.5x}O₁₂**, **x = 0-0.4**
 - **Bi₃Ti_{1-2.5x}Nb_{1+1.5x}(Fe_{1/2}Ni_{1/2})_xO₉**, **x = 0-0.3**
 - **Na_{0.5-1.5x}La_{0.5+1.5x}Bi₄Ti_{4-2x}Ni_xFe_xO₁₅**, **x = 0-0.3**
 - **Bi_{m-1}Bi₂Fe_{m-3}Ti_(3-δ)(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_δO_{3m+3}**, **m = 3-12, δ = 0-0.2.**

В работе использовались следующие **методы исследования**:

1. Рентгенофазовый анализ

Использовался для исследования фазообразования в ходе синтеза магнитострикционных, пьезоэлектрических и мультиферроичных материалов, контроля полноты протекания синтеза пьезоматериалов и ферритов, определения фазового состава композиционной МЭ керамики, расчёта параметров элементарных ячеек пьезоэлектрических и магнитострикционных материалов в спечённой МЭ керамике, определения размеров частиц порошков пьезоэлектрических, магнитных и мультиферроичных материалов, синтезированных гелевыми методами. Выполнялся по методу порошка на дифрактометрах ДРОН-2,0 и ARL X'TRA в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили при помощи компьютерной программы CELREF [392]. Содержание примесной пирохлорной фазы в композитах $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ (ЦТС) – y масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ после спекания определяли с помощью калибровочной кривой. Для ее построения измеряли интенсивности рефлексов $\langle 420 \rangle$ ЖИГ и $\langle 222 \rangle$ $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ соответственно в предварительно приготовленных смесях $(100-x)$ $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ + x $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ с $x = 5 - 60$ масс.%. Для определения средних размеров частиц проводили съемку прокаленных при разных температурах порошков манганитов в смеси с крупнокристаллическим Al_2O_3 в качестве эталона, и далее вели расчет по формуле Дебая–Шеррера в соответствии со стандартной методикой [393].

2. 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.

3. ИК-спектроскопия

Использовалась для исследования состава продуктов окисления ксерогелей и была выполнена на оборудовании кафедры физической химии химического факультета ЮФУ, спектрометр Varian 1000 FT-IR Scimitar Series в интервале $400-4000 \text{ см}^{-1}$.

4. Измерения электрофизических свойств

Электрофизические свойства образцов измеряли и рассчитывали в соответствии с ГОСТ-12370-80.

Измерения электрического сопротивления на постоянном токе проводили при помощи тераомметра Е6-13А.

Электрическую ёмкость и тангенс угла диэлектрических потерь измеряли на мостах ёмкости Е8-2, Е8-4 на частоте 1 и 1.5 кГц, а также при помощи компьютеризированного измерительного комплекса «Цензурка М».

Резонансные характеристики образцов изучали при помощи прибора для исследования амплитудно-частотных характеристик АЧХ Х1-48.

Температурные зависимости диэлектрической проницаемости исследовали в режиме охлаждения в переменном электрическом поле по схеме Сойера-Тауэра. Ряд измерений проводили на оборудовании НИИ Физики ЮФУ при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в температурном интервале 20-900°С и частотном диапазоне от 20 Гц до 20 МГц.

5. Термогравиметрические исследования

Проводились для изучения процессов фазообразования в ходе синтеза магнитных, пьезоэлектрических и мультиферроичных материалов. Ксерогели исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе NETZSCH STA 449 С (оборудование Центра коллективного пользования Академии наук о земле ЮФУ или Института высоких технологий и пьезотехники ЮФУ). Нагрев вели на воздухе в корундовых тиглях со скоростью 5°/мин. в интервале температур от 100 до 1000°С.

6. Гравиметрический и титриметрический анализ

При получении ВаTiO₃, цирконата-титаната свинца PbZr_{0,5636}Ti_{0,4364}O₃, ЦТСНВ-1 (состава Pb_{0,813}Sr_{0,044}(Na_{0,419}Bi_{0,527})_{0,143}Zr_{0,5636}Ti_{0,4364}O₃) и феррита Ni_{0,9}Co_{0,1}Cu_{0,1}Fe_{1,9}O_{4-δ} гель-методом использовались кристаллогидраты нитратов циркония, никеля, меди и железа (III), кристаллогидрат цитрата титана (IV), оксид висмута, а также карбонаты бария, стронция и натрия. С целью установления точного содержания катионов в единице массы кристаллогидратов исходные материалы были предварительно проанализированы гравиметрическим и титриметрическими методами анализа. Использовались следующие методы определения содержания катионов металла:

1) **Определение никеля с пирокатехиновым фиолетовым.** В коническую колбу на 250 мл переносится пипеткой 10 мл анализируемого раствора нитрата никеля, приливается 10 мл буферного раствора (1 н. раствор хлорида аммония и 1 н. раствор аммиака в отношении 1:1) и 3-5 капель раствора индикатора, разбавляется дистиллированной водой до 50 мл. Далее титруется 0,1 М раствором ЭДТА до перехода окраски из зеленовато-синей в красно-фиолетовую. Содержание никеля в кристаллогидрате нитрата никеля в пересчете на оксид NiO составило 25.736 ± 0.066 масс. %.

2) **Определение железа с салициловой кислотой.** В качестве индикатора применяется 2%-ный спиртовой раствор салициловой кислоты. В коническую колбу на 250 мл переносится

пипеткой 10 мл приготовленного раствора нитрата железа, рН доводится до 2,5 (проверяют по индикаторной бумаге) 0,1 М ацетатным буферным раствором и разбавляется дистиллированной водой до 100 мл. После добавления 2 мл индикатора раствор нагревается до 40-50°C и медленно титруется. В точке эквивалентности исчезает синяя окраска комплексного соединения железа с салициловой кислотой. Титруется до исчезновения синего окрашивания. Содержание железа в кристаллогидрате нитрата железа (III) в пересчете на оксид Fe₂O₃ составило 20.008 ± 0,16 масс. %.

3) **Определение титана гравиметрическим методом.** В пять фарфоровых тиглей, предварительно прокаленных при 400°C до постоянной массы и взвешенных на аналитических весах с точностью до четвертого знака, помещается порошок лимоннокислого титана и взвешивается на тех же весах. Затем тигли переносятся в муфельную печь и прокаливаются при температуре 800-900°C в течение 2 часов до постоянной массы.

Далее проводилась математическая обработка результатов. Усредненное значение массовой доли оксида титана рассчитывалось по формуле

$$x_{\text{ср.}} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5}{5} \quad (\text{V.2}),$$

а среднеквадратичное отклонение определялось по формуле

$$s_n = \sqrt{\frac{(x_{\text{ср.}} - x_1)^2 + (x_{\text{ср.}} - x_2)^2 + \dots + (x_{\text{ср.}} - x_n)^2}{n-1}} \quad (\text{V.3}),$$

где n – число измерений. Доверительный интервал рассчитывался

$$\delta = \frac{S_n t_{p,n}}{\sqrt{n}} \quad (\text{V.4}),$$

где t_{p,n} – коэффициент Стьюдента, при p = 0.95, n = 5 t_{p,n} = 2.78.

Содержание оксида титана в кристаллогидрате цитрата титана составило 30.85 ± 1.7 масс. %.

4) **Определение циркония гравиметрическим методом.** Определение проводилось по аналогичной схеме. Использовался кристаллогидрат нитрата циркония с условной формулой ZrO(NO₃)₂·2H₂O. Содержание оксида циркония в кристаллогидрате нитрата циркония составило 41.15 ± 0.89 масс. %.

5) **Определение кобальта гравиметрическим методом.** Так же как и в случае определения титана и циркония, был проанализирован нитрат кобальта. Содержание CoO в кристаллогидрате нитрата кобальта составило 27.564 ± 0.139 масс. %.

6) **Определение меди гравиметрическим методом.** Аналогично было определено содержание CuO в нитрате. Оно составило 64.526 ± 0.14 масс. %.

7) **Определение марганца гравиметрическим методом.** Точное содержание марганца в кристаллогидрате определяли через осаждение аммонийфосфата NH₄MnPO₄ с последующим его

прокаливанием до $Mn_2P_2O_7$ в соответствии с методикой [394] (с.37). Содержание марганца в кристаллогидрате нитрата марганца в пересчете на оксид MnO_2 составило 46.08 ± 0.17 масс. %.

7. Магнитоэлектрические измерения

Исследовали МЭ эффект, заключающийся в преобразовании энергии переменного магнитного поля в электрические сигналы. 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.

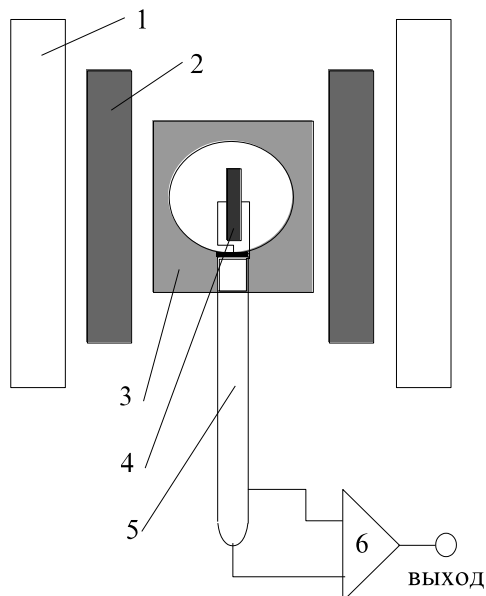


Рис. V.1. Схема ячейки для измерения МЭ эффекта материалов. 1 - катушки Гельмгольца, 2 - электромагниты, создающие постоянное магнитное поле, 3 - измерительная ячейка, 4 - образец, 5 - коаксиальный соединительный кабель, 6 - входной усилитель напряжения.

На рис. V.1 представлена ячейка для измерения МЭ эффекта материалов [395]. 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).

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

$$\frac{\Delta E}{\Delta H} = \frac{U}{32 \cdot 19.2 \cdot h} \cdot \frac{100 + C}{C} \cdot 1000 \quad (V.1),$$

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

8. Исследование магнитоэлектрического эффекта

Проводили на однофазных материалах со структурами Ауривиллиуса на оборудовании НИИ Физики ЮФУ при помощи измерителя иммитанса Е7-20 в температурном диапазоне 20-900°С и частотном диапазоне от 20 Гц до 20 МГц в постоянном магнитном поле 1 Тл.

9. Полуэмпирический метод оценки параметров напряженности и направленности связей в сегнетоэлектриках кислородно-октаэдрического типа

Для интерпретации результатов, полученных в ходе синтеза мультферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$, использовали известные из литературы критерии оценки устойчивости структуры перовскита [177, 396]. Геометрическим критерием ее устойчивости является толеранц-фактор, рассчитываемый по формуле:

$$t = \frac{(R_A + R_O)}{\sqrt{2}(R_B + R_O)} \quad (\text{V.5}),$$

где R_A , R_B , R_O – ионные радиусы катионов в подрешетках А и В и аниона кислорода соответственно. Структурный тип перовскита устойчив, если толеранц-фактор находится в пределах от 0.72 до 1.06.

Однако в [177, 396] показано, что для стабилизации перовскитной структуры соблюдение этих геометрических условий недостаточно. Требуется учет таких характеристик химических связей, как их напряженность (μ) и направленность (ν). Данный подход был успешно применен для оценки устойчивости некоторых Vi-содержащих перовскитов [397].

Расчет параметра напряженности связей. Согласно [177, 396] в качестве параметра направленности связей рассматриваемого атома принимается выражение:

$$\nu' = \frac{\zeta n S}{\tau} \quad (\text{V.6}),$$

где ζ – мера анизотропии распределения электронной плотности, S – интеграл перекрывания, n – число электронов, τ – мера возмущения атомных орбиталей. Направленность связей тем больше, чем больше степень анизотропии, энергия ковалентного взаимодействия и чем меньше возмущенность валентных орбиталей.

В качестве меры анизотропии распределения электронной плотности принимается выражение $\zeta = |\Psi|_{\text{макс}} - |\Psi|_{\text{мин}}$, где $|\Psi|_{\text{макс}}$ – абсолютное значение волновой функции валентных электронов на расстоянии максимума радиальной электронной плотности для направления ее наибольшей концентрации, а $|\Psi|_{\text{мин}}$ – то же для направления наименьшей концентрации. Для s-электронов $|\Psi|_{\text{макс}} = |\Psi|_{\text{мин}}$ и степень анизотропии $\zeta = 0$, для p- и d-электронов $|\Psi|_{\text{мин}} = 0$ и, следовательно, $\zeta = |\Psi|_{\text{макс}}$. Абсолютные значения волновых функций $|\Psi_m|$ электронов трех

внешних электронных слоев на расстояниях r_m максимумов радиальной плотности приведены в таблице V.1.

Таблица V.1. Абсолютные значения волновых функций $|\Psi_m|$ электронов трех внешних электронных слоев на расстояниях r_m максимумов радиальной плотности

Атомы	r_m			$ \Psi_m $		
	p	d	s	p	d	s
12 Mg	0.25	—	1.25	1.236	—	0.07
13 Al	1.32	—	1.04	0.107	—	0.099
21 Sc	0.48	0.525	1.55	0.535	0.434	0.054
22 Ti	0.46	0.49	1.48	0.584	0.491	0.058
24 Cr	0.42	0.425	1.49	0.695	0.584	0.006
25 Mn	0.395	0.395	1.31	0.752	0.688	0.069
26 Fe	0.38	0.36	1.25	0.808	0.751	0.074
27 Co	0.36	0.35	1.18	0.868	0.825	0.079
28 Ni	0.34	0.32	1.17	0.928	0.922	0.082
31 Ga	1.29	0.28	0.96	0.111	1.175	0.112
39 Y	0.65	0.84	1.7	0.378	0.239	0.049
41 Nb	0.57	0.74	1.635	0.455	0.292	0.05
74 W	0.59	0.74	1.48	0.457	0.316	0.06

Стремление к образованию направленных связей определяется также энергией ковалентного взаимодействия, которая приблизительно пропорциональна произведению nS , где n - число электронов: для sp -атомов это общее количество s - и d -электронов, участвующих в связи, для ds -атомов - число d -электронов, поскольку достаточно эффективная гибридизация имеет место лишь для состояний, принадлежащих одному главному квантовому числу, S - интеграл перекрывания валентной орбитали данного атома с валентной орбиталью атома окружения. В таблице V.2 приведены интегралы перекрывания S для шести различных межатомных расстояний, использованные в расчетах. Величины S для конкретных межатомных расстояний рассчитывались интерполяцией.

Далее необходимо учесть, что связи вдоль направления преимущественной локализации орбиталей атома будут возникать лишь в случае, если последние не слишком сильно возмущены (разрушены) полем атомов окружения. В качестве меры возмущения атомных орбиталей принимается величина

Таблица V.2. Значения интегралов перекрытия для различных межатомных расстояний, Å

Атомы	В-О			А-О		
	1,85	2	2, 15	2,6	2,8	3
Интегралы перекрытия <i>p</i> -орбиталей кислорода и <i>d</i> -орбиталей <i>ds</i> -атомов						
21 Sc	0.139	0.121	0.103	0.059	0.043	0.03
22 Ti	0.127	0.106	0.087	0.045	0.039	0.021
24 Cr	0.11	0.092	0.073	0.036	0.025	0.016
25 Mn	0.088	0.068	0.058	0.022	0.014	0.009
26 Fe	0.076	0.058	0.043	0.018	0.011	0.007
27 Co	0.074	0.057	0.043	0.018	0.011	0.007
28 Ni	0.058	0.043	0.031	0.012	0.007	0.004
39 Y	0.169	0.162	0.149	0.104	0.082	0.063
41 Nb	0.169	0.154	0.135	0.081	0.063	0.046
74W	0.171	0.156	0.135	0.074	0.052	0.036
Интегралы перекрытия <i>p</i> -орбиталей кислорода и орбиталей <i>sp</i> -атомов						
13 Al	0.146	0.147	0.142	0.119	0.105	0.091
31 Ga	0.151	0.154	0.151	0.127	0.113	0.097
83 Bi	0.2	0.2	0.191	0.149	0.124	0.1

$$\tau = 1 + \frac{f_0}{f} \quad (\text{V.7}),$$

где f - напряженность поля атома в точке максимума радиальной электронной плотности для валентной орбитали, степень возмущения которой рассматривается, а f_0 - напряженность поля, создаваемого атомами окружения в той же точке. Естественно, что чем больше поле f , определяющее форму валентной орбитали, по сравнению с возмущающим полем f_0 , тем меньше возмущена эта орбиталь. При оценке напряженности поля распределение электронной плотности в атоме считается сферически симметричным. В качестве конкретных выражений для f и f_0 приняты следующие:

$$f = \frac{Z_{\text{эфф}}}{r_m^2}, \quad f_0 = \frac{Z_0}{(R - r_m)^2} = \frac{Z_0}{r_0^2} \quad (\text{V.8}),$$

где r_m - радиус максимума распределения радиальной электронной плотности для валентной орбитали рассматриваемого атома; $Z_{\text{эфф}}$ - эффективный заряд для орбитали, рассчитываемый по правилам Слейтера; R - расстояние между ядрами рассматриваемого атома и атома окружения:

$$Z_0(r_0) = \int_{r_0}^{\infty} \rho_0(r) dr \quad (\text{V.9}),$$

$\rho_0(r)$ - распределение электронной плотности в атомах окружения. Поскольку рассматриваются только кислородсодержащие перовскиты, атомами окружения всегда являются атомы кислорода. Значения функции $f_0(r_0)$ для различных значений r_0 , рассчитанные с использованием волновых функций атома кислорода, приведены в таблице V.3.

Таблица V.3. Напряженность поля атома кислорода на различных расстояниях от ядра, а. е. м.

r_0	f_0	r_0	f_0	r_0	f_0	r_0	f_0
0.6	13.73	1.4	1.23	2.0	0.21	2.8	0.025
0.8	6.57	1.6	0.59	2.2	0.12	3.0	0.0165
1.0	3.37	1.8	0.34	2.4	0.070		
1.2	1.84			2.6	0.043		

Величины R определяли по экспериментальным данным или рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{n_A L_A + n_B L_B}{n_A + n_B} \quad (\text{V.10})$$

где L_A и L_B – эмпирически определяемые длины ненапряженных связей. В таблице V.4 приведены длины ненапряженных связей (по данным [177, 396]), использованные для расчетов в настоящей работе. Длина ненапряженной связи Вi-О по данным той же работы равна 2.73 А.

Таблица V.4. Длины ненапряженных связей В-катион-кислород в оксидах со структурой перовскита (А)

Катион	L_0	Катион	L_0	Катион	L_0	Катион	L_0	Катион	L_0
Ni ²⁺	2.12	Sc ³⁺	2.12	Ni ³⁺	2.07	Y ³⁺	2.28	Nb ⁵⁺	2.01
Mg ²⁺	2.15	Cr ³⁺	1.99	Fe ³⁺	2.03	Ti ⁴⁺	1.97	W ⁶⁺	1.97
Al ³⁺	1.90	Co ³⁺	1.91	Mn ³⁺	2.04				

Суммарное влияние направленностей всех связей на устойчивость структуры перовскита определяется линейной комбинацией параметров направленности связей атомов, входящих в его состав. Следует учесть, что при одинаковых характеристиках валентных орбиталей атомов sp - и ds -элементов влияние направленности связей будет различным, поскольку d -орбитали являются внутренними по отношению к самому внешнему валентному слою и взаимодействуют с атомами окружения лишь "хвостами" распределения электронной плотности, в то время как валентные

орбиталир-типа всегда относятся к самому внешнему электронному слою и с атомами окружения взаимодействуют сильно. Поэтому при оценке устойчивости структуры параметры направленности связей следует учитывать с различными весами, установленными на эмпирической основе. Как эффективный параметр направленности связей принимается выражение

$$\nu = \sum_i C_{pi} \nu'_{pi} + \sum_j C_{dj} \nu'_{dj} \quad (\text{V.11})$$

где ν_{dj} и ν_{pi} - доли А- и В-положений, занятых атомами соответственно ds - и sp -элементов. Коэффициенты C_{pi} и C_{dj} имеют следующую структуру:

$$C_{pi} = 10\varepsilon_{pi} m_p, \quad C_{dj} = 2\varepsilon_{dj}, \quad m_p = 1 + 0,2N_p(N_p - 3) \quad (\text{V.12})$$

Расчет параметра напряженности связей. В большинстве случаев упаковка в оксидных материалах со структурой перовскита заметно отличается от плотнейшей. В рамках применяемого метода рыхлости структуры соответствует представление о напряженных связях; обычно растянуты связи А—О, а связи В—О сжаты. С увеличением несоответствия размеров ионов размерам пустот плотнейшей упаковки напряженность связей возрастает. Потерю устойчивости структуры типа перовскита удобно связывать с достижением предела прочности растянутых связей, с разрывом их при некоторой критической относительной деформации $\Delta_{кр}/L_0$, где $\Delta_{кр}$ - критическая деформация связи; L_0 - длина ненапряженной связи. Величины $\Delta_{кр}/L_0$ находят из экспериментальных данных. Если соединение не существует в структуре типа перовскита, величины $\Delta_{кр}$ определяют по вышеприведенной формуле на основе длин ненапряженных связей. О степени близости растянутых связей к критическому состоянию неустойчивости можно судить по величине параметра μ и ν напряженности:

$$\mu'_s = \left(\frac{\Delta}{\Delta_{кр}}\right)_s = 4\sqrt{n_s} \frac{\Delta}{L_0} \quad (\text{для } s\text{-атомов}) \quad (\text{V.13})$$

$$\mu'_{sp} = \left(\frac{\Delta}{\Delta_{кр}}\right)_{sp} = \left(\frac{7}{2}\sqrt{n_s} + \frac{9}{2}n_p^2\right) \frac{\Delta}{L_0} \quad (\text{для } sp\text{-атомов}) \quad (\text{V.14})$$

$$\mu'_{sd} = \left(\frac{\Delta}{\Delta_{кр}}\right)_{sd} = (2\sqrt{n_s} + 6n_d^3) \frac{\Delta}{L_0} \quad (\text{для } sd\text{-атомов}) \quad (\text{V.15})$$

Если в структуре имеется несколько атомов с растянутыми связями, под параметром напряженности связей понимается среднее взвешенное значение $\mu = \sum \varepsilon_i \mu'_i$ (V.16), где ε_i (ε_{di} или ε_{pi}) - доли А- или В-положений, занятых соответствующими атомами. Область устойчивости структуры перовскита, согласно [177, 396], ограничивается значениями $\mu < 1$ и $\nu < 0.61$.

VI. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ «МОКРЫМИ» МЕТОДАМИ

VI.1. Синтез магнитных и мультиферроичных материалов из гелей на основе поливинилового спирта

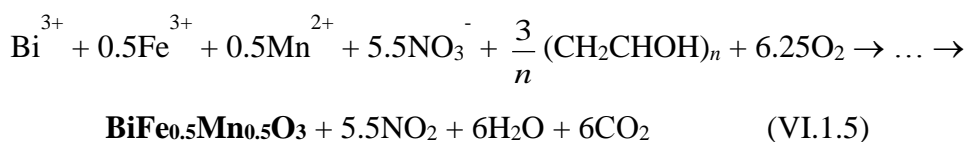
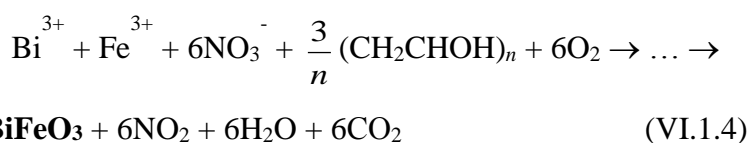
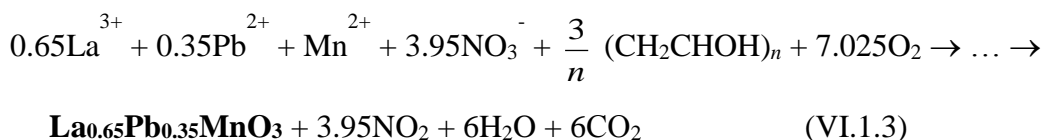
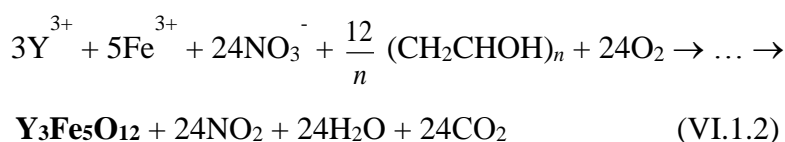
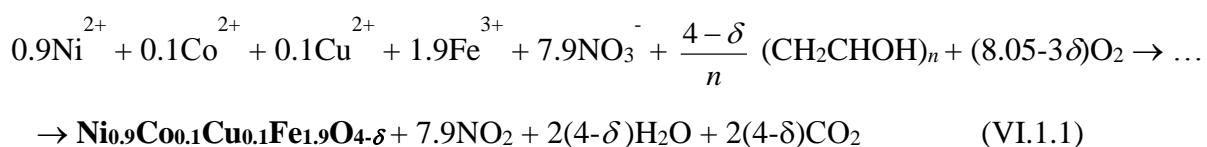
Как известно, для получения нанопорошков магнитных и мультиферроичных материалов используются различные методы «мокрой» химии - соосаждение, гидротермальный синтез, разнообразные золь-гель-методы и др. Среди последних привлекает внимание группа методов, использующих в качестве гелеобразующего агента поливиниловый спирт (ПВС) и другие недорогостоящие реактивы и позволяющих существенно снизить температуры синтеза и спекания материалов, а иногда за счет этого решить проблемы, возникающие при проведении твердофазных реакций, когда высокотемпературная обработка реакционных смесей препятствует получению однофазных продуктов.

Водные растворы ПВС служат благоприятной гелеобразной средой для проведения золь-гель-синтезов. Молекулы ПВС содержат в своем составе гидрофильные ОН-группы, которые могут участвовать в образовании водородных связей с молекулами растворителя и тем самым способствуют статистическому распределению гидратированных катионов в структуре геля, препятствуя отдельной кристаллизации их соединений в процессе упаривания растворов.

В качестве естественного окислителя органических остатков ксерогелей, если их термообработку проводить в воздушной среде, может служить кислород. Однако более эффективными могут оказаться и другие окислительные агенты, в частности, нитрат аммония, используемый в настоящем исследовании. Как известно [398], он плавится при температуре 169.6°C и, переходя при этом в активное состояние, способен выступать в роли окислителя органических остатков. Окислительные свойства нитрата аммония связаны с тем, что он разлагается преимущественно на воду и оксид азота (I), что сопровождается выраженным экзотермическим эффектом ($\Delta H = -36.8$ кДж/моль). Выделяющееся тепло и окислительные свойства N_2O могут способствовать более интенсивному окислению. Будучи введенным на этапе смешивания растворов, нитрат аммония равномерно распределяется в структуре геля, обеспечивая впоследствии эффективное протекание процесса окисления во всем объеме ксерогелей.

В данном разделе обобщены результаты синтеза магнитных материалов - модифицированного феррита никеля $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-8}$, железо-иттриевого граната (ЖИГ) $Y_3Fe_5O_{12}$, лантансодержащих манганитов $M_xLa_{1-x}MnO_3$ (где M – Pb, Ba или Sr, $x = 0.3-0.35$), а также мультиферроиков $BiFeO_3$ и $BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ - из ПВС-содержащих гелей в присутствии и без нитрата аммония в качестве окислителя.

Для получения 0.01 моля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{M}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ (где М – Pb, Ba или Sr, $x = 0.3-0.35$), BiFeO_3 или $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (*способ 1*) взвешивали необходимые количества реагентов: оксидов свинца, иттрия, лантана или висмута, карбонатов бария или стронция и кристаллогидратов нитратов никеля, кобальта, меди, железа (III) или марганца (II), точное содержание катионов в которых предварительно определяли гравиметрическим методом. В случае BiFeO_3 и $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ синтезировали продукты с избыточным количеством Bi_2O_3 (5 масс. %, *способ 1a*) и без него (*способ 1б*). Оксиды и карбонаты растворяли в разбавленной азотной кислоте, нитраты - в минимальном количестве воды. Отдельно готовили водный раствор ПВС в массовом соотношении вода : ПВС $\approx 45 : 1$. Исходя из нижеприведенных обобщенных уравнений, определяли необходимое количество ПВС:

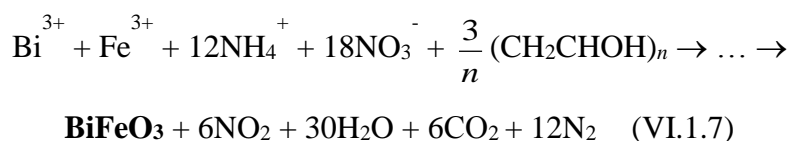
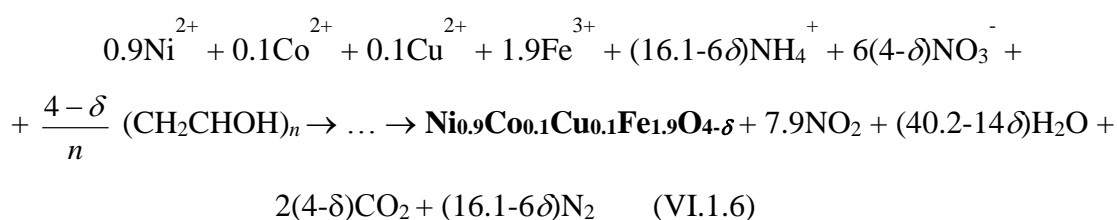


Таким образом, в расчете на 0.01 моль $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ необходимое количество $(\text{CH}_2\text{CHOH})_n$ составляет $\sim \frac{4}{n}$ моль, на то же количество $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ - $\frac{12}{n}$ моль, для получения 0.01 моль $\text{M}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, BiFeO_3 или $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ - $\frac{3}{n}$ моль. В полученный гель при температуре 80-90°C вводили раствор нитратов, упаривали при интенсивном перемешивании до момента

вспучивания реакционной массы за счет бурного газовыделения и далее высушивали при температуре ~100-120°C, в результате получали ксерогель 1.

В *способе 2* с целью частичной замены кислорода на нитрат аммония на этапе смешивания растворов нитратов и ПВС вводили NH_4NO_3 , количество которого в расчете на 0.01 моль искомого продукта составляло в случае $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ 0.04 моль, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ – 0.12 моль, $\text{M}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, BiFeO_3 и $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ – 0.03 моль. Ортоферрит и ферроманганит висмута получали в присутствии 5%-ного избытка оксида висмута.

Способом 3 синтезировали $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ и BiFeO_3 , при этом проводили полную замену кислорода на нитрат аммония, количество которого рассчитывали в соответствии с уравнениями:



Таким образом, в *способе 3* в расчете на 0.01 моль синтезируемого продукта количество нитрата аммония в случае $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ составляет ~0.16 моль, для BiFeO_3 – 0.12 моль.

Ксерогели, изготовленные способами 1, 2 и 3, прокачивали при 200-900°C с шагом 100° в течение 1.5-2 часов и полученные порошки изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ARL-X'TRA в CuK_α -излучении. С целью определения средних размеров частиц проводили съемку ряда дифракционных максимумов полученных порошков в смеси с крупнокристаллическим Al_2O_3 в качестве эталона и далее вели расчет по формуле Дебая-Шеррера в соответствии со стандартной методикой [393].

Для изучения фазообразования высушенные при 100-120°C гели изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) на дериватографе PYRIS Dimond TG/DTA (Perkin Elmer). Нагрев вели на воздухе в корундовых тиглях со скоростью 3-5°/мин. в интервале температур от 100 до 900°C.

Ксерогели исследовали методом ИК-спектроскопии, который выполняли на спектрометре Varian 1000 FT-IR Scimitar Series в интервале 400-4000 cm^{-1} .

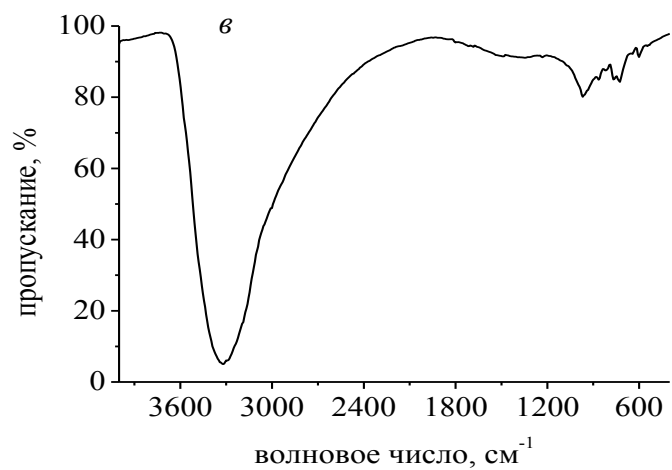
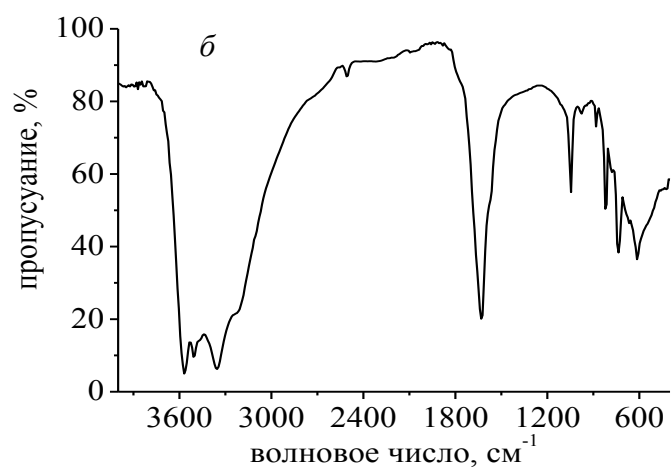
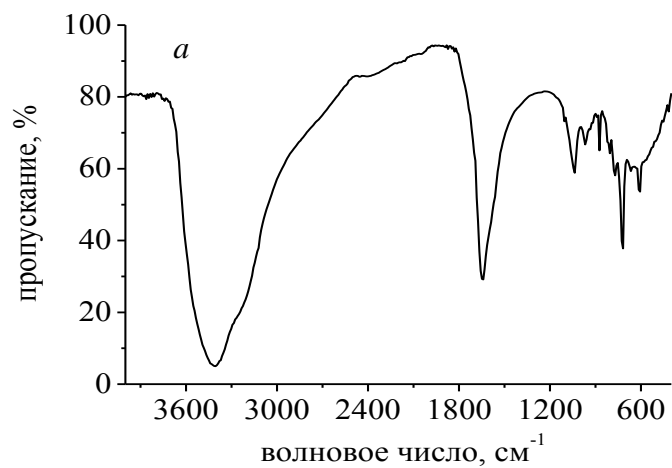


Рис. VI.1.1. ИК-спектры ксерогелей, полученных в ходе синтеза $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ способами 1 (а) и 2 (б) и ПВС до пиролиза (в).

Как показывают данные ИК-спектроскопии, вне зависимости от синтезируемого материала все образцы на начальном этапе демонстрируют большое сходство между собой. На рис. VI.1.1.а-б в качестве примера представлены ИК-спектры ксерогелей, полученных способами 1 и 2 в ходе синтеза $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ при температуре $\sim 120^\circ\text{C}$, а на рис. VI.1.1.в - ИК-спектр исходного порошка ПВС. Можно видеть, что ИК-спектр ПВС до пиролиза указывает лишь на наличие ОН-групп (широкая полоса в районе $\nu = 3400 \text{ см}^{-1}$). В спектрах ксерогелей 1 и 2 наряду с указанной полосой (которая теперь может быть приписана наличию в продуктах кристаллизационной воды или недоокисленного ПВС) наблюдается интенсивная полоса при 1650 см^{-1} , которая согласно [399] приписывается асимметричным колебаниям С=О-групп. Для образцов, полученных способами 1 и 2, ИК-спектры в целом идентичны, однако в спектрах ксерогеля 2 можно заметить дополнительную полосу в районе $\nu = 3250 \text{ см}^{-1}$, которую можно приписать NH_4^+ , что соответствует наличию в составе ксерогеля 2 нитрата аммония. В спектрах образцов наблюдаются полосы, отвечающие нитрат-ионам. Таким образом, данные ИК-спектроскопии указывают на то, что в процессе термической обработки происходит окислительная деструкция ПВС, сопровождающаяся заменой функциональных групп ОН на карбоксильные группы. Это согласуется и с литературными данными [400], согласно которым ПВС при нагревании в присутствии различных окислителей подвергается окислительной деструкции с образованием щавелевой кислоты в качестве основного продукта.

Несмотря на сходство ИК-спектров ксерогелей, процессы фазообразования, итоговые температуры синтеза обсуждаемых материалов, а также роль нитрата аммония как окислителя органических составляющих ксерогелей оказались весьма различными.

VI.1.1. Модифицированный феррит никеля

На рис. VI.1.2,а-б представлены данные ДСК и ТГА для ксерогелей, полученных в ходе синтеза $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ способами 1 и 2. Из кривой ДСК (рис. VI.1.2,а) можно видеть, что процессы окисления под действием кислорода воздуха ксерогеля 1 в данном случае завершаются к $\sim 300\text{-}320^\circ\text{C}$. В интервале температур $\sim 200\text{-}300^\circ\text{C}$ масса образца интенсивно уменьшается, что сопровождается двумя выраженными экзотермическими эффектами. Выше 300°C масса образца не претерпевает изменений, и на кривой ДСК также не наблюдается никаких тепловых эффектов. Соответственно по данным РФА (рис. VI.1.3) уже после обжига образцов при 300°C на дифрактограммах появляются размытые рефлексы (рис. VI.1.3, профиль 1), характерные для структуры шпинели, при этом заметны лишь наиболее яркие интерференционные максимумы. Посторонние фазы отсутствуют. Аналогичная картина сохраняется и после обжига при $\sim 400^\circ\text{C}$ (рис. VI.1.3, профиль 2), хотя имеется тенденция к сужению пиков, которая усиливается при

дальнейшем повышении температуры, что свидетельствует об увеличении средних размеров частиц феррита.

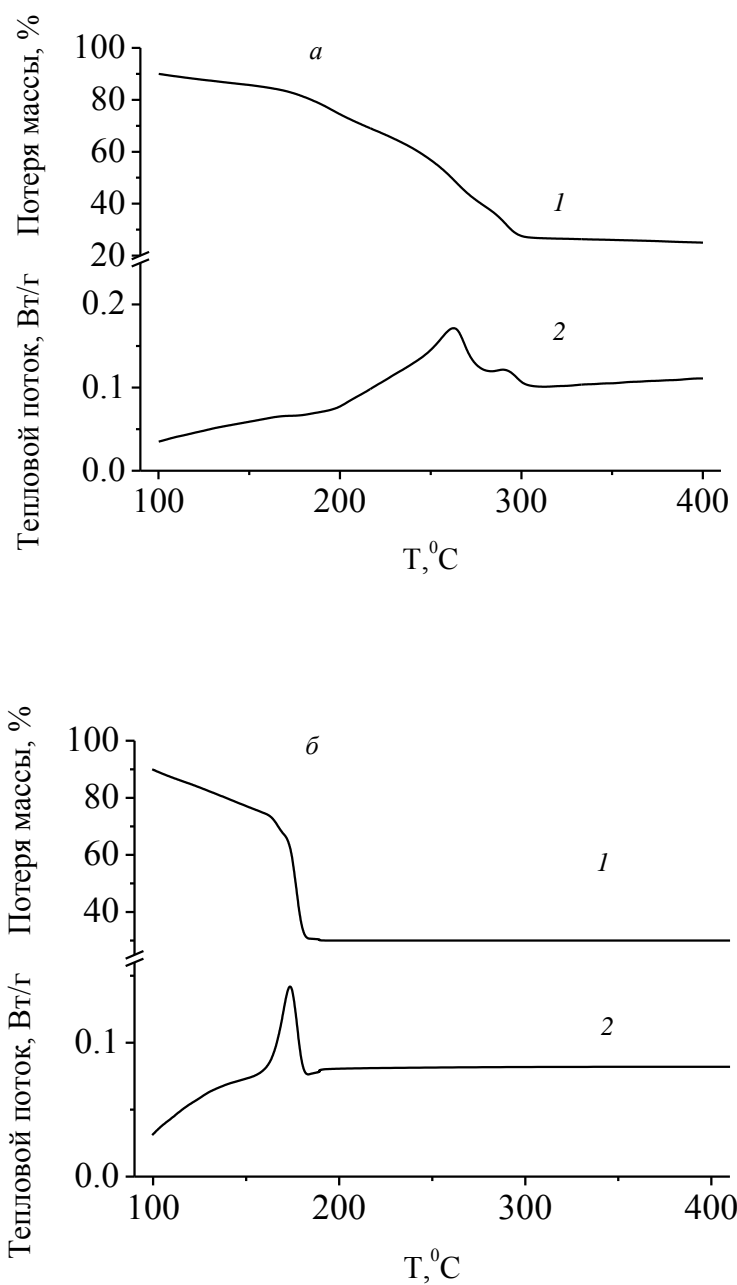


Рис. VI.1.2. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ способами 1 (а) и 2 (б).

После обжигов при $\sim 600-700^\circ\text{C}$ на дифрактограммах наблюдаются все характерные рефлексы структуры шпинели (рис. VI.1.3, профиль 3), в том числе и с малыми интенсивностями.

Таким образом, модифицированный феррит никеля удается синтезировать способом 1 при довольно низкой температуре, $\sim 300^\circ$. По данным ДСК и ТГА он не содержит посторонних органических фаз, которые требовали бы для своего удаления обжигов в воздушной атмосфере

при более высокой температуре. Это на $\sim 150^\circ$ ниже, чем в работе [401], где феррит никеля начинает образовываться уже при $\sim 250^\circ\text{C}$, однако наличие органических остатков, сохраняющихся вплоть до 450°C , не позволяет считать данную температуру обжига окончательной.

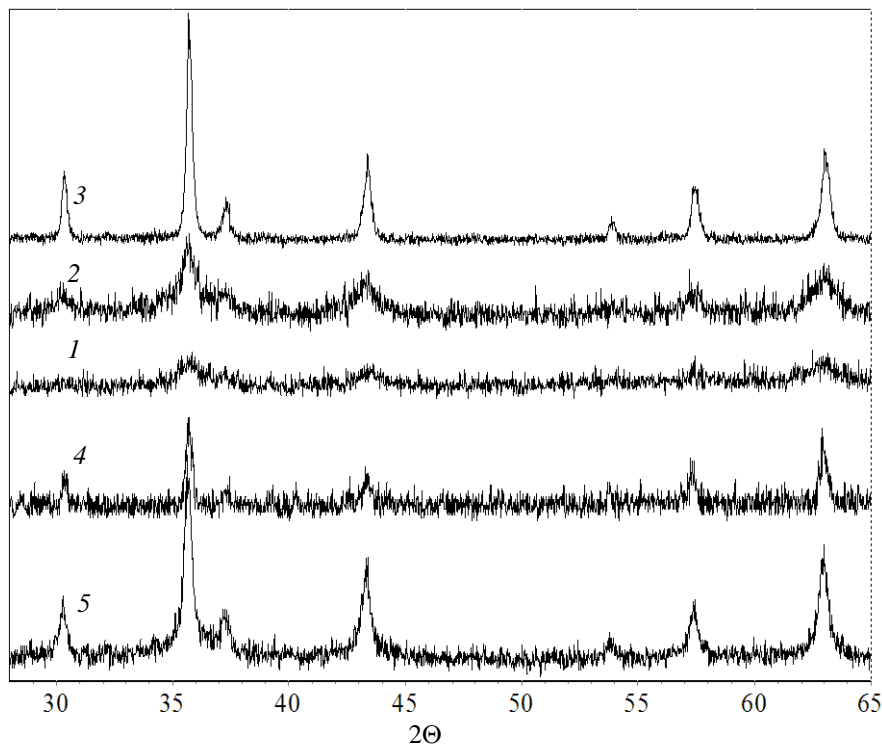


Рис. VI.1.3. Дифрактограммы порошков, полученных при прокаливании ксерогеля 1, полученного в ходе синтеза $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, при температурах 300 (профиль 1), 400 (профиль 2) и 700 °C (профиль 3), ксерогеля 2 при температуре 200 °C (профиль 4) и ксерогеля 3 при температуре 120 °C (профиль 5).

На рис. VI.1.2,б приводятся данные ДСК и ТГА для ксерогеля, полученного способом 2. Сопоставление с рис. VI.1.2,а указывает, что введение нитрата аммония на этапе приготовления геля изменяет поведение образца при нагревании существенным образом: при температуре $\sim 170^\circ\text{C}$ наблюдается мощный экзотермический эффект, сопровождающийся резкой потерей массы образца; выше этой температуры в системе не наблюдается никаких изменений. Рентгенофазовое исследование образца, полученного способом 2 (рис. VI.1.3, профиль 4), показывает, что искомая фаза феррита образуется в процессе нагревания ксерогеля до температуры $170\text{-}200^\circ\text{C}$, что согласуется с данными ДСК и ТГА. Итак, введение нитрата аммония на этапе приготовления геля позволяет существенно (на $\sim 100\text{-}130^\circ$ по сравнению со способом 1 и на $\sim 250^\circ$ по сравнению с [401]) снизить температуру окончания синтеза конечного продукта.

Синтез модифицированного феррита никеля способом 3 позволяет получить целевой продукт при еще более низкой температуре, ~100-120°C. На рис.VI.1.3, профиль 5 приведена дифрактограмма полученного при данной температуре материала. Таким образом, присутствие в системе нитрата аммония в роли окислителя и полная замена кислорода на NH_4NO_3 в соответствии с уравнением (VI.1.6) способствуют формированию целевого продукта при рекордно низких температурах.

VI.1.2. Железо-иттриевый гранат

На рис.VI.1.4 приведены данные РФА для ксерогелей 1 и 2, полученных в процессе синтеза ЖИГ и прокаленных при различных температурах. В обоих случаях порошки остаются рентгеноаморфными вплоть до температуры 600°C. После обжига ксерогеля 1 при 700°C, как можно видеть из рис.VI.1.4,а, профиль 1, появляются яркие рефлексy $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, но кроме них есть и небольшие по интенсивности посторонние пики. Их удастся идентифицировать, сопоставляя приведенную дифрактограмму с дифрактограммой ксерогеля 2, прокаленного при той же температуре (рис.VI.1.4,а, профиль 2). В данном случае рентгеновская картина соответствует неустойчивой гексагональной модификации ортоферрита иттрия, которая по литературным данным может быть получена в результате низкотемпературного синтеза. На рис.VI.1.4,а для сравнения приведена дифрактограмма гексагонального YFeO_3 , профиль 3 (данные ICSD). Рефлексы Fe_2O_3 на дифрактограмме 2 не обнаруживаются, вероятно, оксид железа присутствует в порошке 2 в аморфном состоянии. Рефлексы ЖИГ на обсуждаемой рентгенограмме в отличие от порошка, полученного способом 1 при той же температуре, также едва заметны.

В случае ксерогеля 1 от примеси ортоферрита иттрия удастся избавиться после обжига порошка при температуре 800°C (рис.VI.1.4,б, профиль 1). Напротив, после обжига порошка 2 при той же температуре (рис.VI.1.4,б, профиль 2) в образце наряду с появившейся фазой ЖИГ сохраняется большое количество YFeO_3 , который присутствует теперь в более стабильной орторомбической модификации, в чем можно убедиться, сравнив обсуждаемую дифрактограмму с дифрактограммой орторомбического YFeO_3 (рис.VI.1.4,б, профиль 4).

При 900°C (рис.VI.1.4,в) на дифрактограмме порошка 1 (профиль 1), как и следовало ожидать, уже не наблюдается никаких фазовых изменений, а в образце 2 (профиль 2) синтез искомой фазы завершается не полностью, сохраняется небольшое количество примеси YFeO_3 . От нее удастся избавиться лишь после обжига при 1000°C.

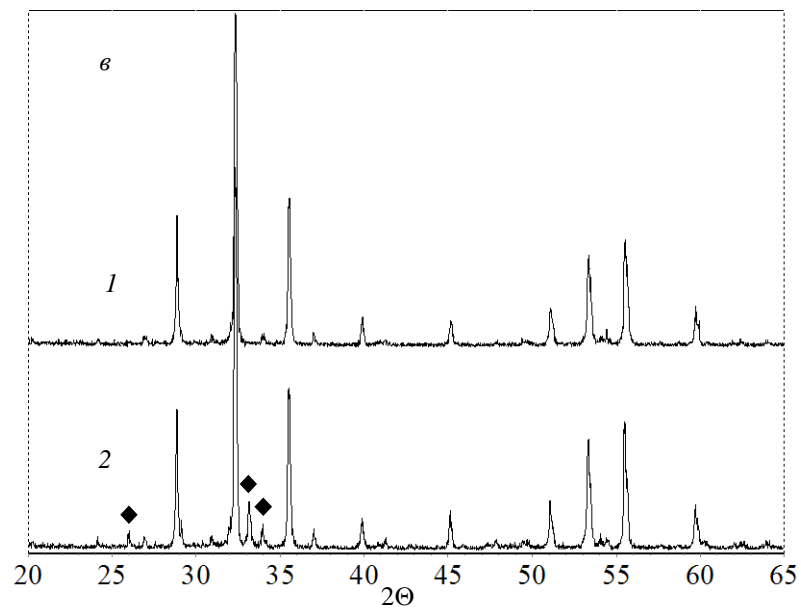
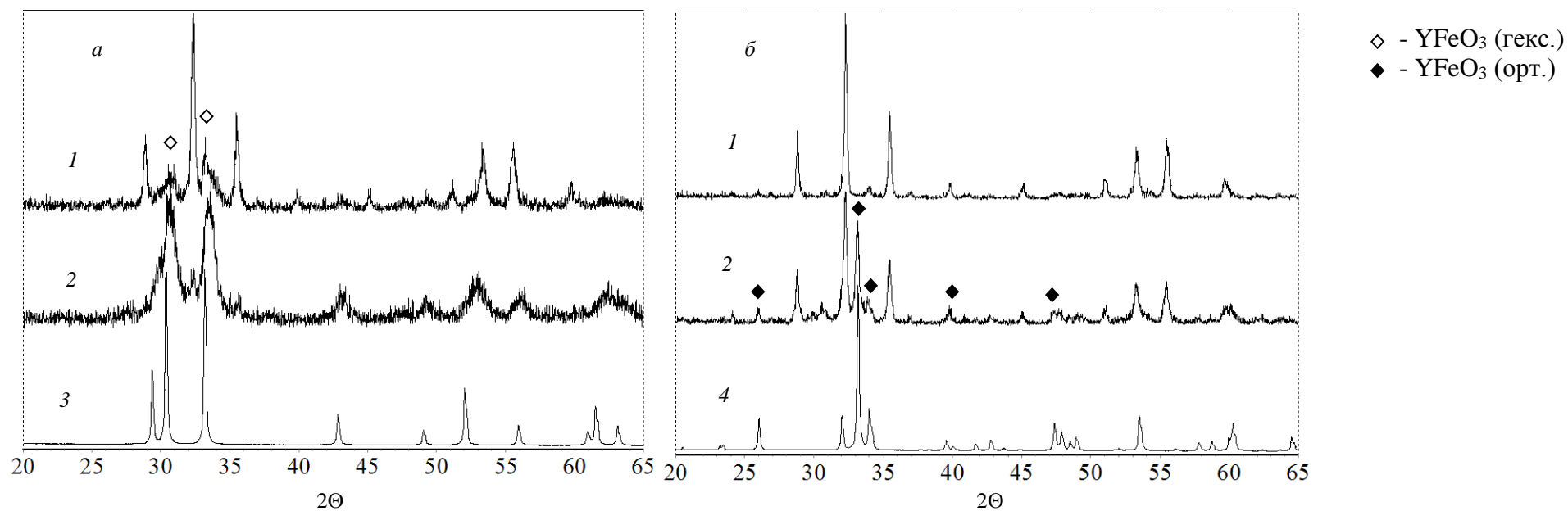


Рис.V.1.4. Дифрактограммы порошков, полученных при прокаливании ксерогелей, полученных в ходе синтеза ЖИГ способами 1 (профили 1) и 2 (профили 2) при температурах 700 (а), 800 (б) и 900 °С (в) и (для сравнения) дифракционные профили гексагональной (3, ICSD, PDF#480529) и орторомбической (4, ICSD, PDF#860171) модификаций YFeO_3 .

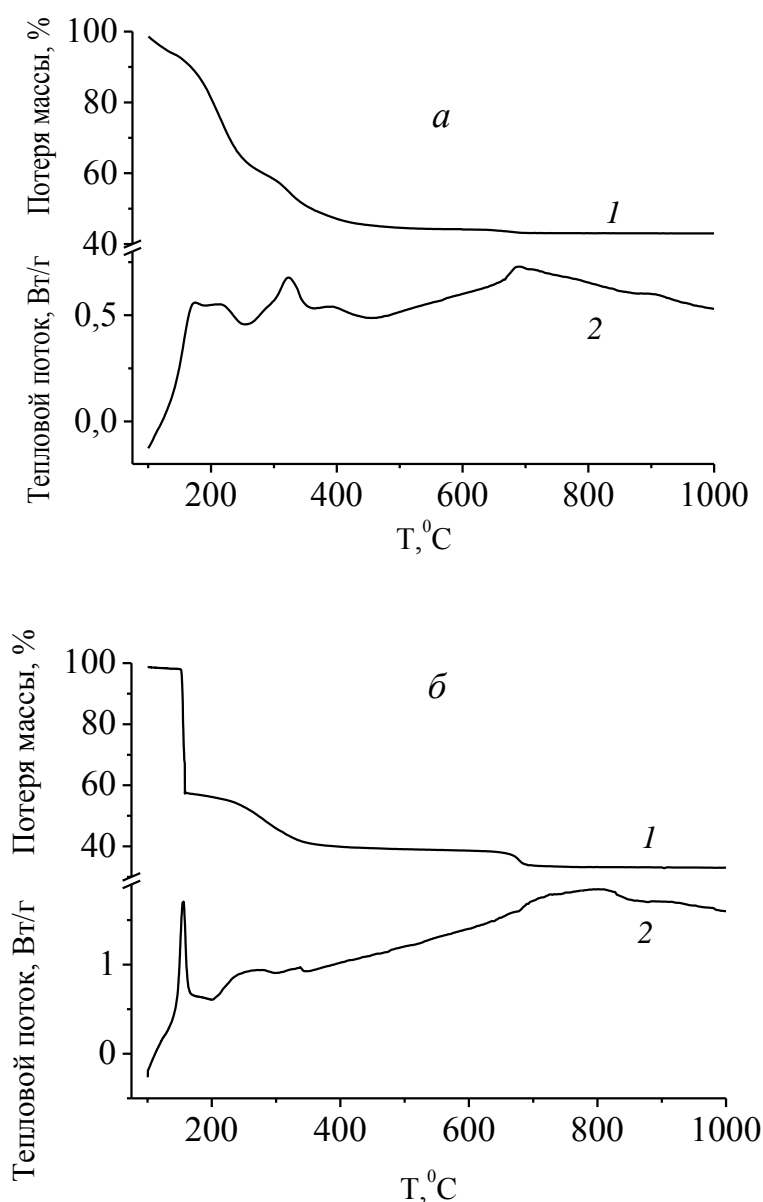


Рис. VI.1.5. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза ЖИГ способами 1 (а) и 2 (б).

Итак, присутствие в составе ксерогеля 2 нитрата аммония способствует стабилизации ортоферрита иттрия, который в интервале температур 700-1000°C реагирует с оксидом железа, находящимся в составе порошка в аморфном состоянии. Таким образом, введение NH_4NO_3 в качестве окислителя при синтезе ЖИГ следует признать нецелесообразным.

Данные РФА коррелируют с результатами дифференциально-термического анализа. На рис. VI.1.5, а-б представлены кривые ДСК и ТГА для ксерогелей 1 и 2 соответственно. В обоих случаях при температурах <400-450°C наблюдается интенсивное уменьшение массы образцов, сопровождающееся выраженными тепловыми экзоэффектами, что может быть отнесено к

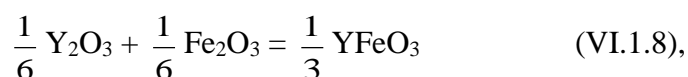
выгоранию органических составляющих ксерогелей. Следует обратить внимание, что в случае ксерогеля 2 вблизи 170°C на кривой ДСК наблюдается мощный экзотермический эффект, сопровождающийся резким снижением массы образца, что связано с присутствием в составе ксерогеля 2 нитрата аммония. В интервале температур 400-700°C на кривых ДСК и ТГ ни в первом, ни во втором случае не наблюдается практически никаких изменений, но для ксерогеля 1 вблизи 700°C, когда согласно данным РФА в системе обнаруживается ЖИГ в качестве основной фазы, на кривой ДСК заметен отчетливый экзотермический эффект, а далее при температурах >700°C уже не наблюдается практически никаких аномалий. Это полностью соответствует результатам РФА.

В отличие от ксерогеля 1 для ксерогеля 2 на кривой ДСК в температурном диапазоне 700-900°C наблюдается широкий максимум, свидетельствующий о более сложных процессах, протекающих в системе 2, и о том, что реакции ферритообразования заканчиваются при более высоких температурах, чем в системе 1, что также коррелирует с результатами РФА.

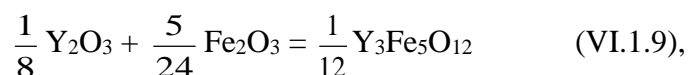
Таблица VI.1.1. Стандартные теплоты образования и энтропии

соединение	Fe ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃	Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	YFeO ₃	BiFeO ₃	Bi ₂ Fe ₄ O ₉
Δ _f H° _{298,15} , кДж/моль	-822.2	-1905.0	-577.8	-4935.7	-1373.8	-768.4	-2476
S° _{298,15} , Дж/(моль·К)	87.4	99.2	151.5	1237.3	115.7	269	757
источник	[398]			[402]		[403]	

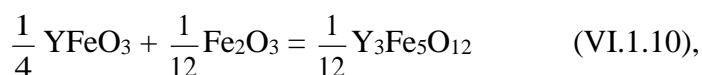
Следует обратить внимание, что температурные аномалии на кривых ДСК при температурах >450°C, относящиеся к формированию ЖИГ, как в первом, так и во втором случае носят слабовыраженный характер. Это может быть обосновано термодинамическими расчетами, выполненными с использованием констант, приведенных в таблице VI.1.1 [398, 402], согласно которым тепловые эффекты как реакций образования граната и ортоферрита иттрия из оксидов, так и формирования ЖИГ из YFeO₃ и Fe₂O₃ сопровождаются незначительными тепловыми эффектами, и протеканию реакций способствует преимущественно энтропийный фактор (для возможности сопоставления результатов все реакции уравнены на 1 моль атомов кислорода):



$$\Delta H^\circ_{298} = -3.41 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 7.47 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -1.90 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 72.49 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = 0.65 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 66.89 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

На рис. VI.1.6 приведены температурные зависимости ΔG° для приведенных реакций. Можно видеть, что по сравнению с ортоферритом иттрия (рис. VI.1.6, график 1) образование ЖИГ термодинамически явно более выгодно как по реакции (VI.1.9), так и по реакции (VI.1.10) (рис. VI.1.6, графики 2 и 3 соответственно), что и подтверждается процессами фазообразования при обжиге ксерогеля 1. Таким образом, стабилизацию фазы YFeO_3 в присутствии нитрата аммония (ксерогель 2) можно предположительно обосновать лишь кинетическими причинами. Но и в данном случае ортоферрит иттрия в интервале температур 700-900°C довольно быстро вступает в реакцию с Fe_2O_3 с образованием искомого продукта, что вновь подтверждает большую термодинамическую устойчивость $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

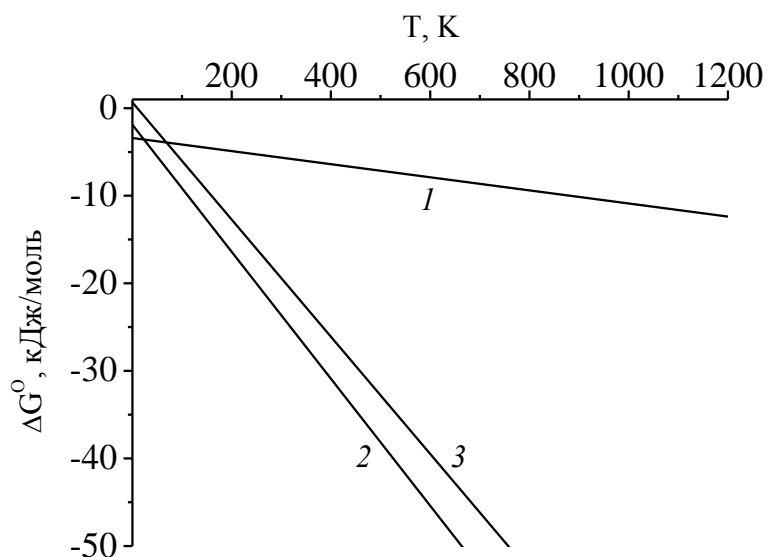


Рис. VI.1.6. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза YFeO_3 (1) и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (2) из оксидов и $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ из оксида железа и ортоферрита иттрия (3).

VI.1.3. Лантансодержащие манганиты

По данным РФА на дифрактограммах как ксерогеля 1, так и ксерогеля 2, полученных в ходе синтеза $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ после их прокаливания при 200°C (рис. VI.1.7, профиль 1) наблюдаются яркие рефлексы нитрата свинца. Аналогично, на дифрактограммах Ba- и Sr-содержащих ксерогелей после их прокаливания при той же температуре обнаруживаются лишь пики нитратов бария и стронция. Рефлексы нитратов марганца и лантана на обсуждаемых дифрактограммах не обнаруживаются, что с учетом данных ИК позволяет предположить, что эти катионы находятся в составе аморфного продукта разложения ПВС.

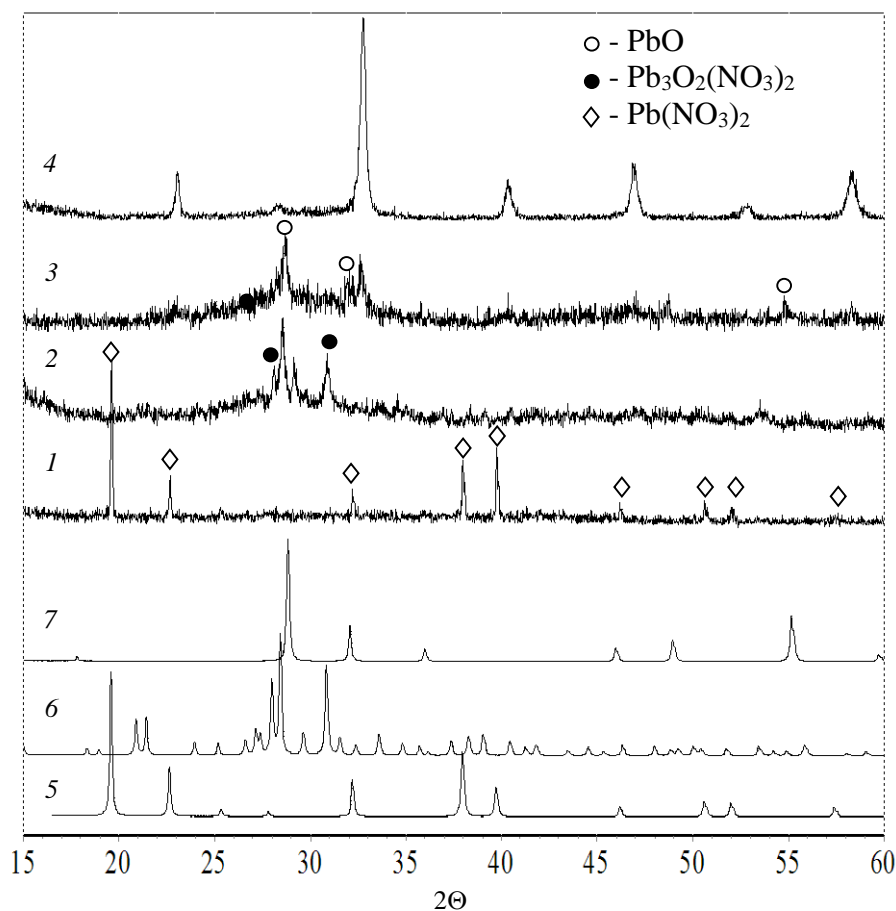


Рис. VI.1.7. Дифрактограммы порошков, полученных в ходе синтеза $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$ из ксерогеля 1, прокаленного в течение 2 часов при различных температурах: 1 – 200. 2 – 400. 3 – 500. 4 – 600 °С, и (для сравнения) 5 – $Pb(NO_3)_2$ (ICSD, PDF#7815260), 6 – $Pb_3O_2(NO_3)_2$ (ICSD, PDF#400614), 7 – PbO (ICSD, PDF#850711).

Прокаливание ксерогелей сопровождается интенсивными массопотерями, что иллюстрируется данными ТГА, представленными на рис. VI.1.8, а-б для Pb-содержащих ксерогелей. Можно видеть, что интенсивное уменьшение массы ксерогелей, сопровождающееся выраженными экзотермическими эффектами, наблюдается для ксерогеля 1 вблизи ~250°С (кривая ДСК на рис. VI.1.8, а), а для ксерогеля 2 несколько раньше, около 170-180°С (кривая ДСК на рис. VI.1.8, б). В последнем случае это связано с присутствием в составе ксерогеля 2 нитрата аммония. Однако в отличие модифицированного феррита никеля, синтез которого в присутствии нитрата аммония способами 2 и 3 полностью завершается в ходе нагревания ксерогеля до ~200°С и 100-120°С соответственно, введение нитрата аммония в качестве окислителя при синтезе манганита свинца-лантана приводит лишь к ускоренной деструкции ПВС, но не способствует низкотемпературному формированию искомой фазы: по данным РФА, ксерогель 2 после прокаливания при 200-300°С имеет примерно тот же состав, что и ксерогель 1. То же относится

и к Ва- и Sr-содержащим ксерогелям. Таким образом, при синтезе манганитов, как и при получении ЖИГ, введение NH_4NO_3 в качестве окислителя следует признать нецелесообразным.

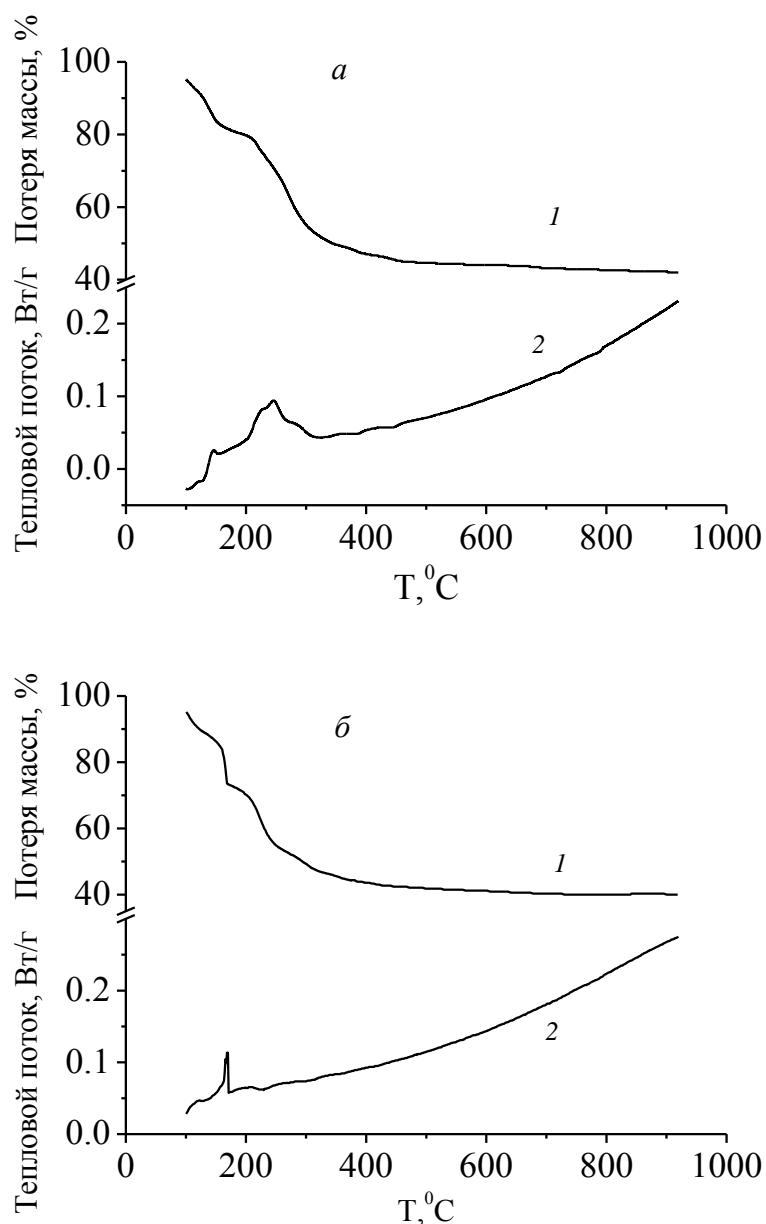


Рис.VI.1.8. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ способами 1 (а) и 2 (б).

В ходе последующего прокаливания ксерогелей в интервале температур 400-500°C наблюдается протекание двух параллельных процессов - разложения нитратов свинца, бария или стронция и формирования фазы перовскита. Согласно [398], нитрат свинца разлагается при температурах выше 200°C с образованием PbO , образуя ряд оксонитратов в качестве промежуточных продуктов, что подтверждается данными РФА, полученными и в настоящей работе. На рис.VI.1.7, профили 2-3 представлены дифрактограммы Pb-содержащего ксерогеля 1, прокаленного при температурах 400 и 500°C. В первом случае образцы содержат

преимущественно оксонитрат состава $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{NO}_3)_2$, во втором – оксид свинца (II). Для Pb-содержащего ксерогеля 2 наблюдается похожая картина. В случае Ba- и Sr-содержащих ксерогелей после их обжига при 500°C рефлексы нитратов щелочноземельных катионов также полностью исчезают, но появляются пики соответствующих карбонатов.

Что касается фазы перовскита, то она впервые обнаруживается в образцах лишь после их прокаливании при 500°C (рис. VI.1.7, профиль 3), когда в них одновременно в качестве отдельных фаз также содержатся оксид свинца либо карбонаты бария и стронция. Это говорит о том, что формирующаяся на данном этапе перовскитоподобная фаза обогащена лантаном и ее состав может быть отражен формулой $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{Pb}, \text{Ba}, \text{Sr}$), где $x \ll 0.35$.

В интервале температур $500\text{--}600^\circ\text{C}$ имеющийся в Pb-содержащих системах оксид свинца реагирует с первично образующейся перовскитоподобной фазой. Судя по данным ДСК (рис. VI.1.8, а-б), этот процесс не сопровождается выраженными тепловыми эффектами, но приводит к небольшой потере массы, что может быть отнесено к удалению остатков углерода. В ходе обжига Pb-содержащего ксерогеля 1 при 600°C в течение 2 часов этот процесс полностью завершается, что подтверждается данными РФА (рис. VI.1.7, профиль 4).

Что касается ксерогеля 2, то после обжига в аналогичном режиме продукт содержит небольшие количества непрореагировавшего оксида свинца, от которого удастся избавиться лишь после двухчасовой выдержки при 700°C . Следует отметить, что на дифрактограммах, соответствующих данным температурам обжига, характерные для ромбоэдрического искажения элементарной ячейки $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ расщепления рефлексов отсутствуют, они появляются лишь после прокаливании при температурах $>700^\circ\text{C}$.

В случае Ba- и Sr-содержащих манганитов процесс их синтеза завершается лишь при температуре 1000°C , что может быть связано с высокой термической устойчивостью BaCO_3 и SrCO_3 , сохраняющихся в качестве примесных фаз в заметных количествах вплоть до 900°C .

VI.1.4. Ортоферрит и ферроманганит висмута

На рис. VI.1.9 представлены данные РФА образцов, полученных в ходе синтеза BiFeO_3 способами 1а и 1б. Вплоть до температуры 400°C образцы остаются рентгеноаморфными (рис. VI.1.9, профиль 1) и лишь после выдержки при 500°C появляются яркие рефлексы BiFeO_3 , при этом материал, изготовленный способом 1а, не содержит посторонних фаз (рис. VI.1.9, профиль 2), а в образце, полученном способом 1б (без 5%-ного избытка Bi_2O_3), присутствует примесь $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (посторонний рефлекс $2\Theta \approx 28$, рис. VI.1.9, профиль 3), от которой удастся избавиться лишь после обжига при 600°C (рис. VI.1.9, профиль 4). Эти данные коррелируют с результатами более позднего исследования [404], в котором ортоферрит висмута синтезирован из геля на основе ПВС также при температуре $\sim 600^\circ\text{C}$.

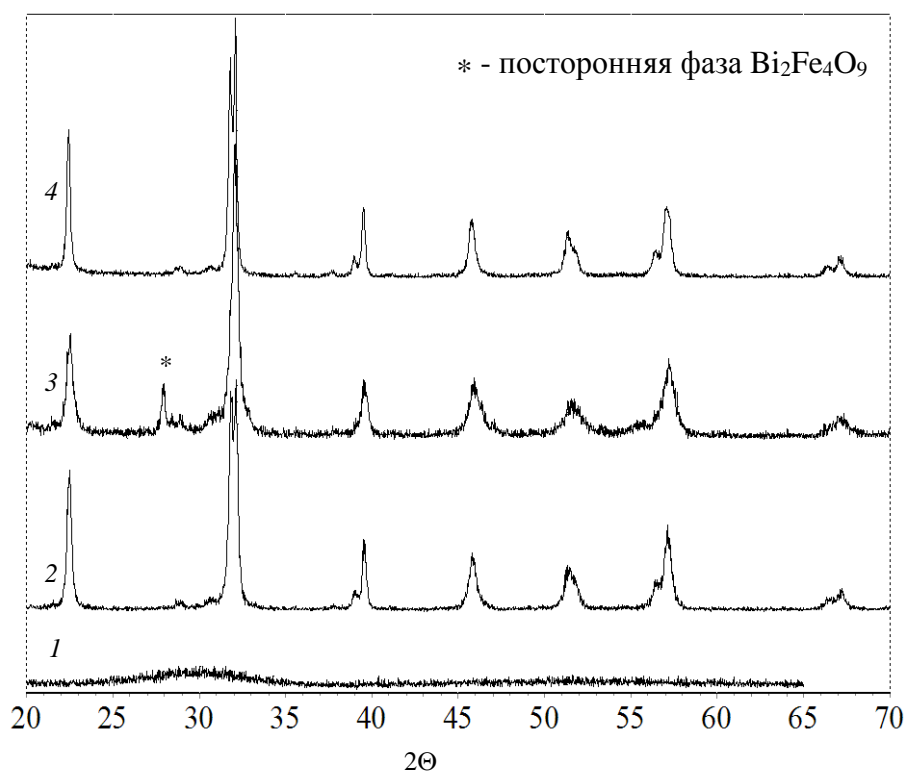
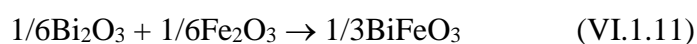


Рис. VI.1.9. Дифрактограммы BiFeO_3 , синтезированного из ксерогеля 1а при температуре 400 °С (профиль 1), 500 °С (профиль 2), и ксерогеля 1б при 500 °С (профиль 3) и 600 °С (профиль 4).

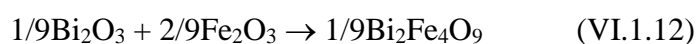
На рис. VI.1.10.а представлены данные ДСК и ТГА ксерогеля, изготовленного в ходе синтеза BiFeO_3 способом 1а. Можно видеть, что процессы окисления ксерогеля 1а под действием кислорода воздуха завершаются лишь к ~500 °С. Таким образом, данные ДСК и ТГА для состава, полученного способом 1а, согласуются с результатами РФА.

Итак, заметное влияние на формирование фазы ортоферрита висмута оказывает введение избыточного количества оксида висмута. Основываясь на анализе фазовой диаграммы [338, 405, 406], результатах твердофазного синтеза ортоферрита висмута [339] и полученных данных, с высокой степенью достоверности можно утверждать, что примесная фаза представляет собой феррит висмута $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Термодинамический анализ показывает, что реакции образования $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и BiFeO_3 из оксидов конкурируют между собой.

На рис. VI.1.11 представлены температурные зависимости изменения энергии Гиббса для данных реакций (для сопоставления результатов реакции уравнены на 1 моль атомов кислорода; термодинамические данные для расчетов приведены в таблице VI.1.1):



$$\Delta H^\circ_{298} = -22.2 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 48 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -27.5 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 51 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

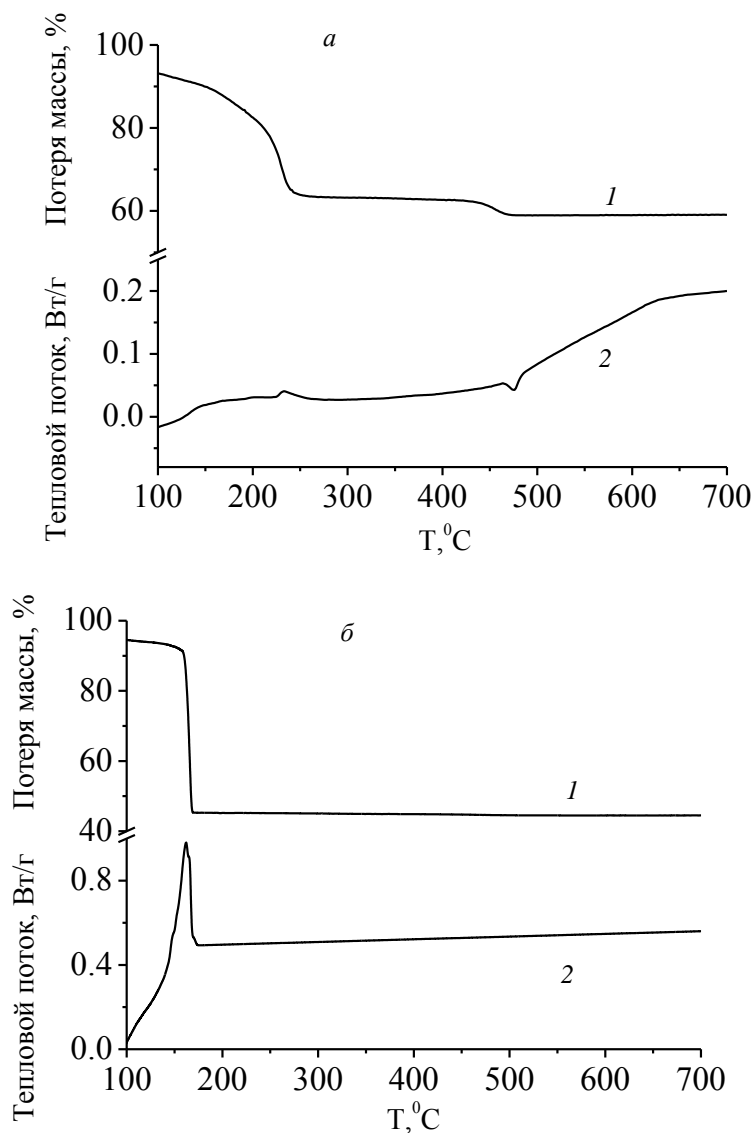
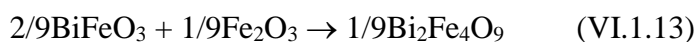
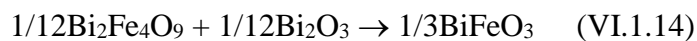


Рис. VI.1.10. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза BiFeO_3 способами 1а (а) и 2 (б).



$$\Delta H^\circ_{298} = -13.3 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 14.6 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -1.4 \text{ кДж/моль}, \Delta S^\circ_{298} = 14.0 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$$

Из рис. VI.1.11 можно видеть, что в широком температурном интервале образование $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ термодинамически несколько более выгодно, чем BiFeO_3 . Кроме того, в реакции (VI.1.14) изменение энтальпии $\Delta H^\circ_{298} \approx 0$, поэтому константа равновесия слабо зависит от температуры (например, при 273 и 1000 К она составляет 0.1 и 0.157 соответственно). Сместить равновесие в сторону образования BiFeO_3 можно путем добавления избыточного количества оксида висмута, что и подтверждается результатами проведенных экспериментов.

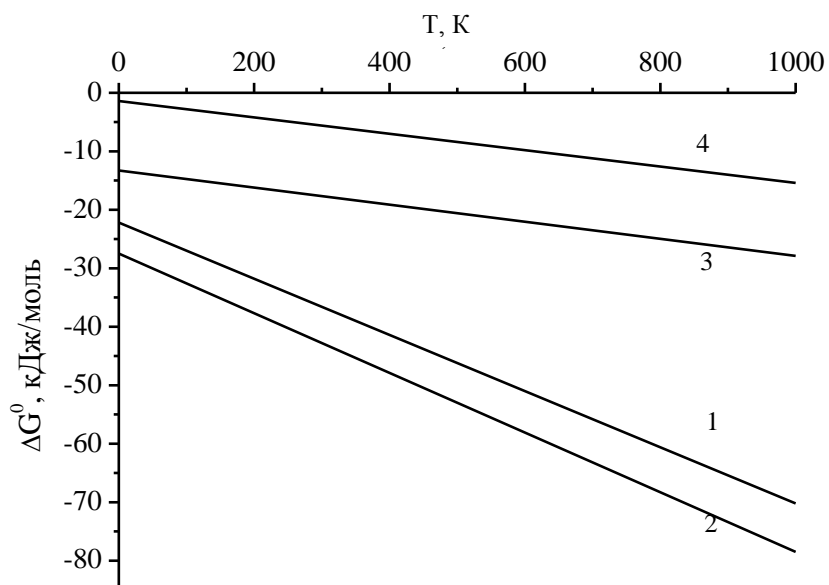


Рис. VI.1.11. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза BiFeO_3 (1) и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (2) из оксидов.

На рис. VI.1.10,б приводятся данные ДСК и ТГА для ксерогеля, полученного способом 2 (в присутствии 5%-ного избытка Bi_2O_3 и при частичной замене кислорода на нитрат аммония). Сопоставление с рис. VI.1.10,а указывает, что введение NH_4NO_3 на этапе приготовления геля, как и при получении модифицированного феррита никеля, резко изменяет поведение образца при нагревании: при температуре $\sim 170^\circ\text{C}$ наблюдается мощный экзотермический эффект, сопровождающийся резкой потерей массы образца; выше этой температуры в системе не наблюдается никаких изменений. Рентгенофазовое исследование образца, полученного способом 2, показывает, что искомая фаза BiFeO_3 образуется в процессе нагревания высушенного при 120°C геля до температуры $200\text{--}250^\circ\text{C}$ (рис. VI.1.12, профиль 1), что согласуется с данными ДСК и ТГА. Следует отметить, что ромбоэдрическое искажение элементарной ячейки BiFeO_3 , полученного в этих условиях, выражено еще нечетко и прослеживается лишь в форме уширения соответствующих рефлексов. Характерные расщепления дифракционных максимумов появляются лишь после обжигов при температурах $>500^\circ\text{C}$. Аналогичные данные получены при синтезе ортоферрита висмута способом 3. Обжиг образцов BiFeO_3 , изготовленных любым из обсуждаемых способов, при 800°C и выше инициирует разложение синтезированных продуктов. Как показано на рис. VI.1.12, профиль 2, на дифрактограммах наряду с основными рефлексами появляются пики $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ и кубических фаз на основе Bi_2O_3 (профили 3 и 4 соответственно).

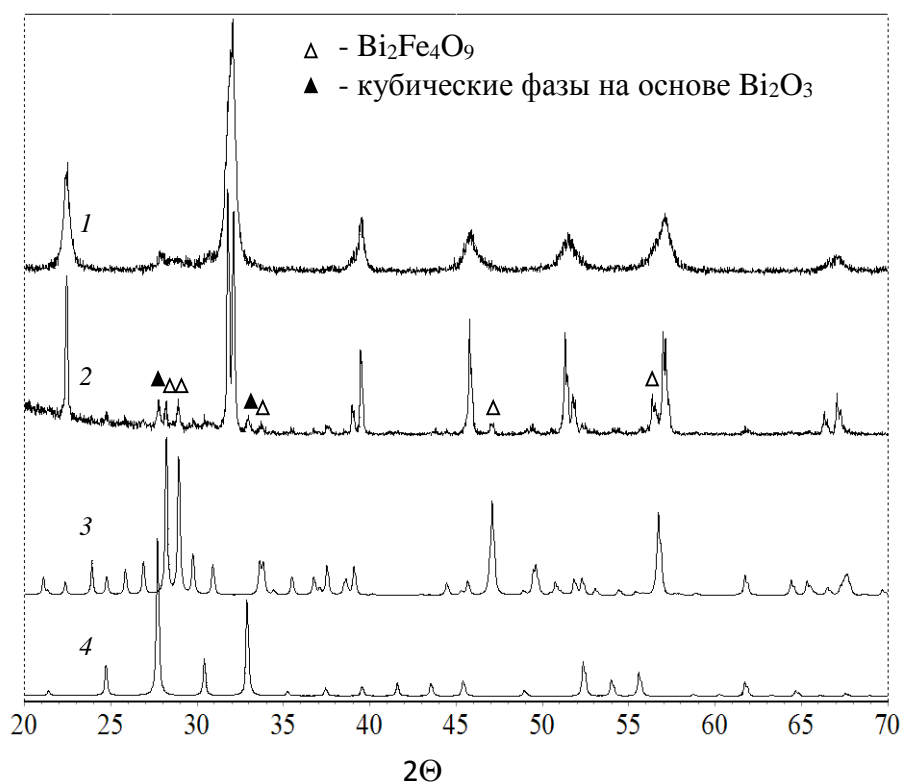


Рис. VI.1.12. Дифрактограммы BiFeO_3 , синтезированного из ксерогеля 2 при температуре 300°C (профиль 1) и 800°C (профиль 2) и (для сопоставления) $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (профиль 3, ICSD, PDF#741098) и $\text{Bi}_{25.04}\text{Fe}_{0.84}\text{O}_{40}$ (профиль 4, ICSD, PDF#821316).

Итак, введение нитрата аммония на этапе приготовления геля позволяет существенно (на $\sim 300^\circ$) снизить температуру синтеза ортоферрита висмута, при этом в отличие от модифицированного феррита никеля получение BiFeO_3 способом 3 (при полной замене кислорода на нитрат аммония в соответствии с уравнением (VI.1.7)) не приводит к дополнительному снижению температуры синтеза целевого продукта.

По сравнению с BiFeO_3 в случае $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ замена половины железа на марганец существенно влияет на процессы фазообразования. На рис. VI.1.13 приведены данные РФА для порошков, полученных золь-гель-методом в ходе синтеза $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ в результате обжига при 850°C ксерогеля 1 (рис. VI.1.13,а) и ксерогеля 2 (рис. VI.1.13,б) и (для сопоставления) дифрактограммы BiFeO_3 и $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$. Можно видеть, что нитрат аммония способствует стабилизации кубической фазы на основе Bi_2O_3 и сохранению ее в больших количествах даже после обжига порошка при 850°C . Синтез $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ без нитрата аммония позволяет избежать этой проблемы, но по сравнению с твердофазным синтезом не приводит к получению более чистого продукта.

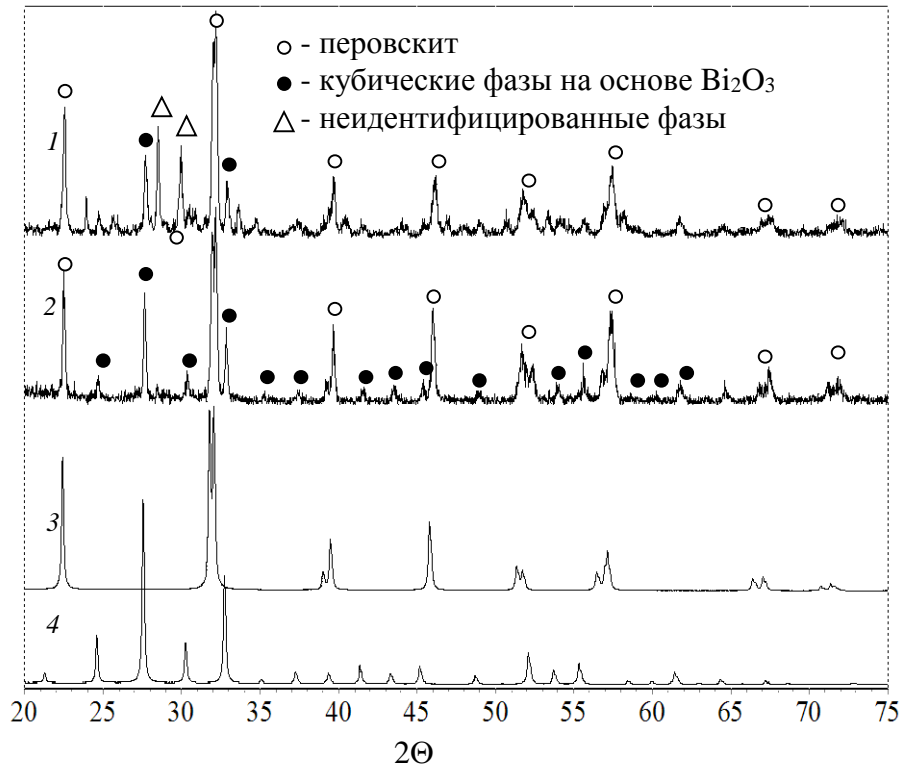


Рис. VI.1.13. Дифрактограммы $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, синтезированного золь-гель-методом из ксерогеля 1 (1) и 2 (2) и (для сравнения) BiFeO_3 (3, ICSD, PDF#821254) и $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ (4, ICSD, PDF#821254).

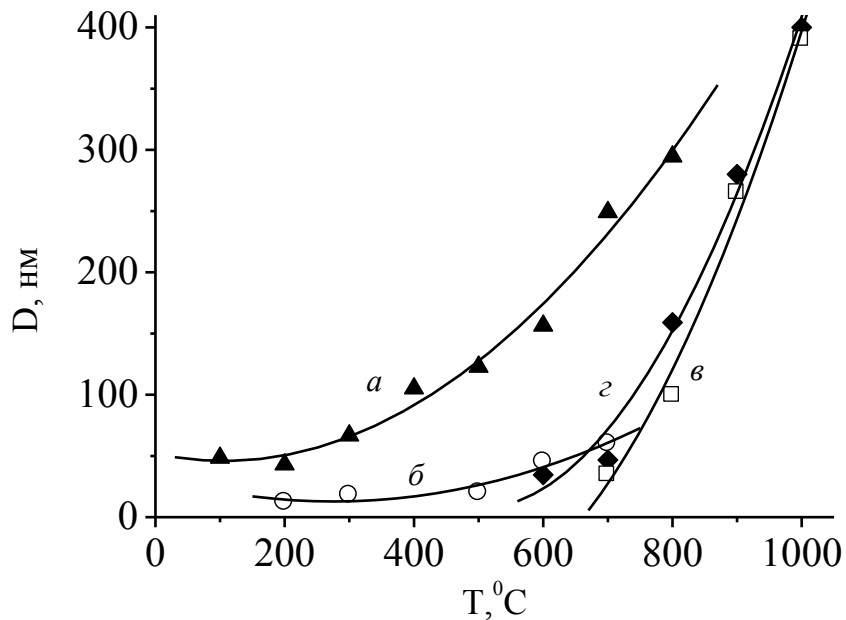


Рис. VI.1.14. Зависимость средних размеров частиц от температуры обжига:
 а – $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, б – BiFeO_3 , в – $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, з – $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$.

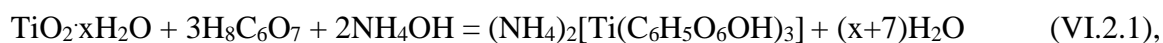
Разработанные методы синтеза обсуждаемых функциональных материалов позволяют получать продукты с наноразмерными частицами, средние размеры которых после синтеза при минимально возможных температурах по данным РФА составляют в случае $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, полученного способом 3 при 100°C , ~ 50 нм, для $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$, изготовленных способом 1 при 700 и 600°C соответственно, ~ 35 нм, в случае BiFeO_3 , синтезированного способом 2 при 250°C , ~ 20 нм. На рис. VI.1.14, а-г показаны зависимости средних размеров частиц от температуры обжига. Можно видеть, что при повышении температуры размеры частиц увеличиваются, причем особенно резко после обжигов при температурах $>700^\circ\text{C}$.

VI.2. Получение пьезоэлектрических материалов золь-гель-методом Pechini

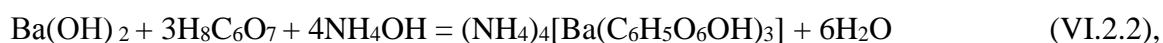
Для синтеза титаната бария и ЦТСНВ-1 в рамках настоящего исследования были разработаны методы, в основе которых лежала широко известная идея Pechini [407], заключающаяся в том, что в ходе синтеза соли металлов вносят в раствор лимонной кислоты в этиленгликоле, и при нагревании выше 100°C молекулы этиленгликоля и лимонной кислоты вступают в реакцию поликонденсации, которая приводит к образованию полимерного геля. Считается, что образование цитратных комплексов металлов нивелирует разницу в индивидуальном поведении катионов в растворе, что способствует более полному смешению и позволяет избежать процессов отдельной кристаллизации на последующих стадиях синтеза. При нагревании выше 400°C начинаются процессы окисления и пиролиза полимерной матрицы, приводящие к образованию рентгеноаморфного оксидного и/или карбонатного прекурсора. Последующая термическая обработка этого прекурсора позволяет получить нужный материал с высокой степенью однородности и дисперсности.

VI.2.1. Титанат бария

Для получения BaTiO_3 (способ 1) взвешивали необходимые количества лимоннокислого титана, карбоната бария и лимонной кислоты, растворяли в дистиллированной воде при нагревании, растворы сливали вместе, доводили pH до 6-7. В данном интервале pH, согласно [408], происходит образование цитратных комплексов бария и титана в соответствии с уравнениями реакций:



$$K_{\text{нест.}} = 1,2 \cdot 10^{-12},$$



$$K_{\text{нест.}} = 1,3 \cdot 10^{-3}.$$

Далее к раствору добавляли глицерин в мольном соотношении лимонная кислота : многоатомный спирт = 3:1 и раствор выпаривали. В процессе выпаривания происходила реакция этерификации, образовывался полимерный каркас, фрагмент которого схематично представлен на рис. VI.2.1, внутри которого равномерно распределялись соответствующие катионы:

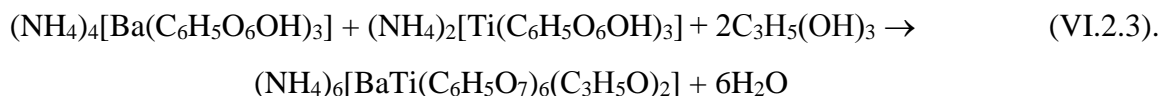
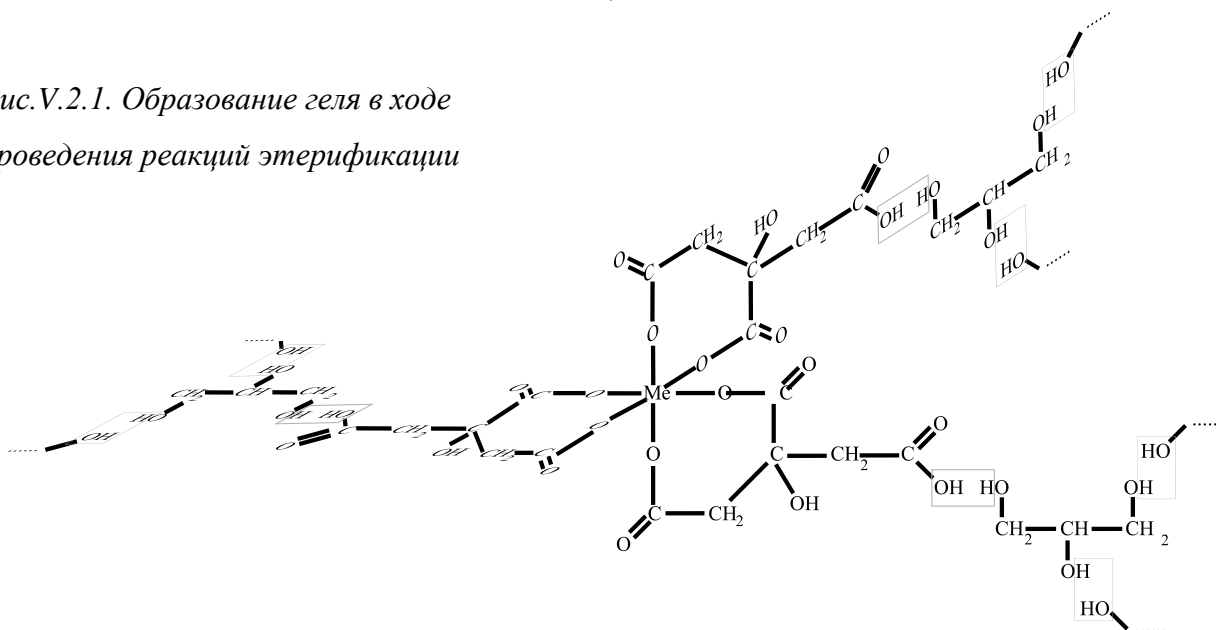


Рис. V.2.1. Образование геля в ходе проведения реакций этерификации



С целью оптимизации гель-метода синтеза титаната бария были предприняты попытки замены глицерина на этиленгликоль, а также варьировалось содержание лимонной кислоты путем ее замены на азотную кислоту. Были внесены следующие вариации в методику синтеза: *способ 2* - мольное соотношение лимонная кислота : катион = 3:1, с использованием этиленгликоля, *способ 3* - мольное соотношение лимонная кислота : титан = 1:1 и HNO_3 : барий = 1:1, с использованием глицерина.

Для изучения фазообразования высушенные гели выдерживали при температурах от 400 до 700°C через каждые 100°C в течение 1.5 часов. Каждую порцию после соответствующего обжига изучали методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-2.0 в $\text{CuK}\alpha$ -излучении.

С целью сравнения свойств титаната бария, полученного твердофазным и гель-методами, из порошков BaTiO_3 прессовали в таблетки и спекали на воздухе при температуре 1150°C (гель-метод) и 1320°C (твердофазный метод) в течение 2 часов. После механической обработки и нанесения электродов вжиганием серебросодержащей пасты образцы поляризовали в силиконовом масле при температуре 120°C в постоянном электрическом поле 2.8 кВ/мм в течение 20 минут и охлаждали под полем до температуры близкой к комнатной в течение 15 минут. Таким образом образцы были подготовлены к измерению электрофизических свойств.

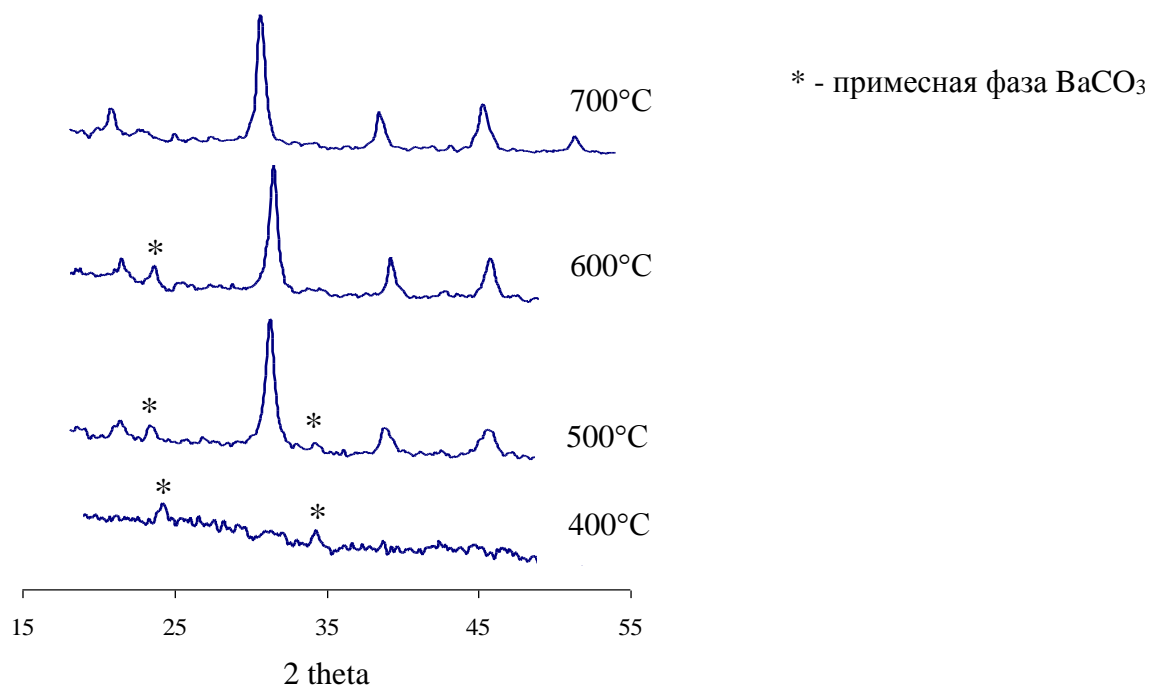


Рис. VI.2.2. Дифрактограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе титаната бария гель-методом, способ 1.

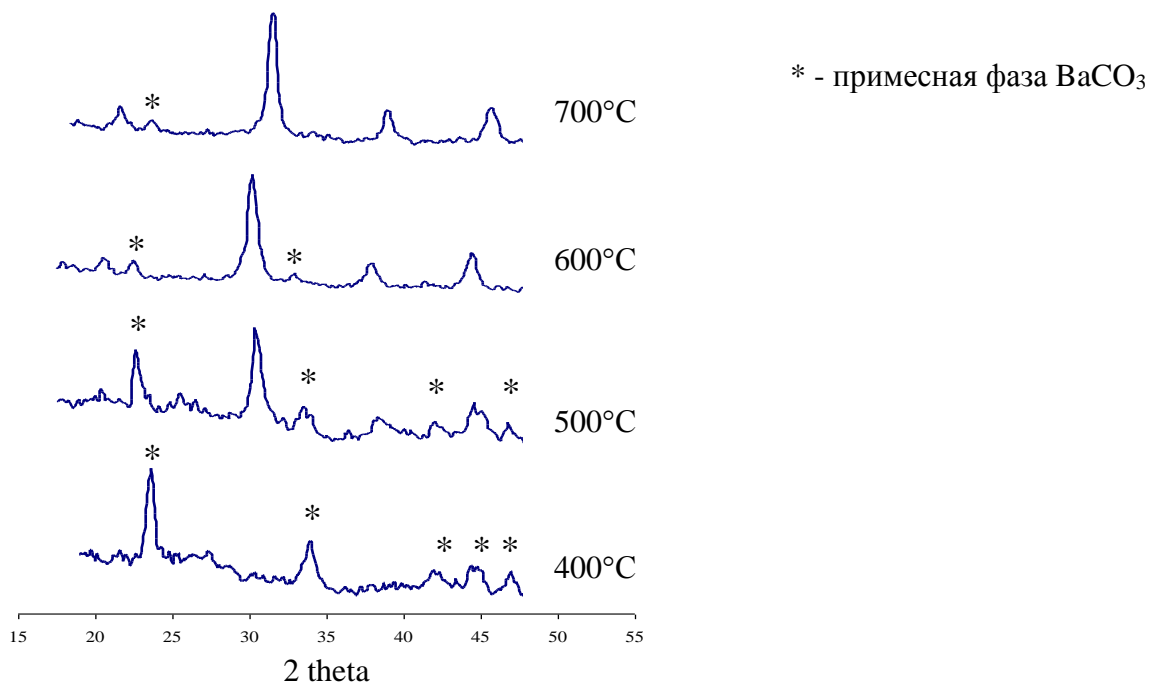


Рис. VI.2.3. Дифрактограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе титаната бария гель-методом, способ 2.

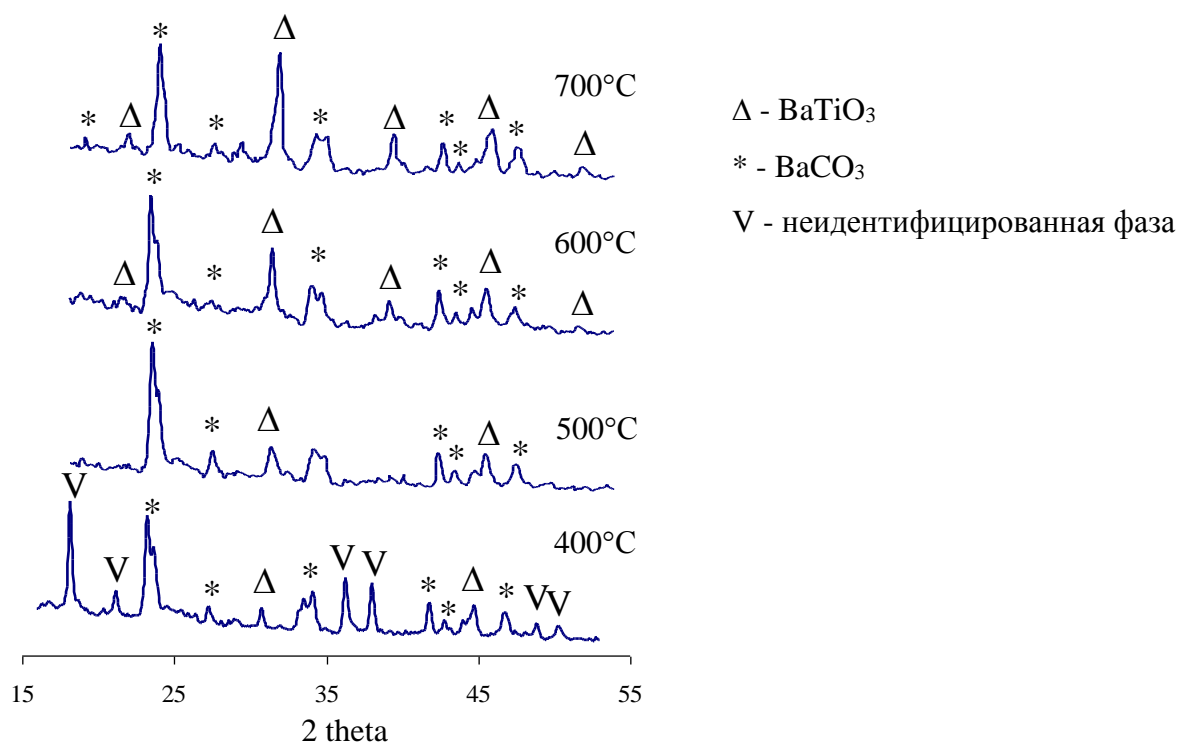


Рис. VI.2.4. Дифрактограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе титаната бария гель-методом, способ 3.

На рис. VI.2.2 представлены рентгенограммы, иллюстрирующие процесс фазообразования при синтезе титаната бария *способом 1*. Уже при 500°C рефлекссы титаната доминируют, однако присутствует также и примесь BaCO₃, от которого после обжига при 700°C удастся практически полностью избавиться.

Чуть худших результатов удастся добиться при замене глицерина на этиленгликоль (рис. VI.2.3). Интенсивные рефлекссы BaCO₃, которые являются яркими при 400-500°C, затем резко теряют интенсивность при 600°C. Уже при 700°C на дифрактограмме преобладают пики BaTiO₃. Однако от примеси карбоната после обжига при 700°C избавиться полностью не удастся, необходимы более высокие температуры обжига.

Наконец, при синтезе титаната бария *способом 3*, при частичной замене лимонной кислоты на азотную, как видно из рис. VI.2.4, хотя фаза перовскита появляется уже при 400°C в небольших количествах, однако преобладают рефлекссы BaCO₃. Карбонат бария в больших количествах сохраняется вплоть до 700°C и выше.

Таким образом, основной проблемой при синтезе BaTiO₃ является присутствие карбоната бария, который формируется в составе геля при его высушивании за счет поглощения CO₂ из воздуха. Существенно уменьшить примесь BaCO₃ удастся путем введения большого избытка лимонной кислоты, которая с катионами Ba²⁺ образует хелатные комплексы, которые, по всей

видимости, достаточно прочно удерживают Ba^{2+} и препятствуют формированию карбоната. При замене глицерина на этиленгликоль структура геля получается менее разветвленной, что предположительно способствует образованию примеси карбоната.

Из порошков BaTiO_3 , синтезированных мокрым и твердофазным способами, была получена керамика BaTiO_3 и изучены ее диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства. Результаты представлены в таблице VI.2.1, из которой видно, что серьезным преимуществом «мокрого» способа является возможность спекания керамики при гораздо более низкой температуре, что в свою очередь не мешает получать ее с плотностью, близкой к теоретической (95% от рентгеновской). По пьезоэлектрическим характеристикам керамика титаната бария, полученная из порошка BaTiO_3 , синтезированного мокрым способом, также имеет небольшие преимущества.

Таблица VI.2.1. Пьезоэлектрические и упругие свойства керамики BaTiO_3

Метод синтеза порошка	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\text{tg}\delta$	K_p	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$-d_{31}, \text{пКл/Н}$	$Y_{31} \cdot 10^{-10}, \text{Па}$	$s_{11}^E \cdot 10^{12}, \text{м}^2/\text{Н}$
тв.-ф.	1300	3.62	0.028	0.207	1180	46	6.7	1.42
мокрый	1150	5.27	0.014	0.219	1150	43	8.4	1.12

VI.2.2. ЦТСНВ-1

В целях оптимизации методики синтеза сначала получали ЦТС состава $\text{PbZr}_{0.5636}\text{Ti}_{0.4364}\text{O}_3$ без легирующих добавок. Для этого необходимые количества оксида свинца, нитрата циркония, цитрата титана и лимонной кислоты были взвешены на аналитических весах. PbO растворяли в разбавленной HNO_3 , а нитрат и цитрат растворяли в дистиллированной воде, в оба раствора добавляли лимонную кислоту из расчета катион:кислота = 1:3, добавляли в каждый из растворов глицерин из расчета лимонная кислота : многоатомный спирт = 3:1, доводили pH растворов до ~7. Растворы выдерживали примерно 10 минут и затем сливали вместе и выпаривали при интенсивном перемешивании (*способ 1*). В целях нахождения оптимальных условий синтеза глицерин заменяли на этиленгликоль (*способ 2*). Для изучения фазообразования с высушенным гелем проводились те же самые операции и исследования, что и в случае титаната бария. После оптимизации методики был получен пьезоматериал марки ЦТСНВ-1, имеющий состав $\text{Pb}_{0.813}\text{Sr}_{0.044}(\text{Na}_{0.419}\text{Bi}_{0.527})_{0.143}\text{Zr}_{0.5636}\text{Ti}_{0.4364}\text{O}_3$, путем введения соответствующих добавок, который в дальнейшем использовался для изготовления композиционных материалов.

Для оценки свойств полученного продукта из порошка ЦТСНВ-1, полученного гель-методом, а также из промышленного порошка ЦТСНВ-1 готовили таблетки, которые спекали на воздухе при температуре 1020°C и 1200°C соответственно в течение 2 часов. Далее готовили образцы к измерениям так же, как и керамику ВаTiO₃.

На рис. VI.2.5, а-б представлены рентгенограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе ЦТС состава PbZr_{0.5636}Ti_{0.4364}O₃ способами 1 и 2. В обоих случаях синтез начинается в интервале 400-500°C, т.е. при 400°C образцы еще рентгеноаморфны, а при 500°C на дифрактограммах наблюдаются только рефлексы фазы ЦТС, посторонних фаз не обнаружено. По мере повышения температуры рефлексы становятся более высокими и узкими, что говорит о росте размеров частиц.

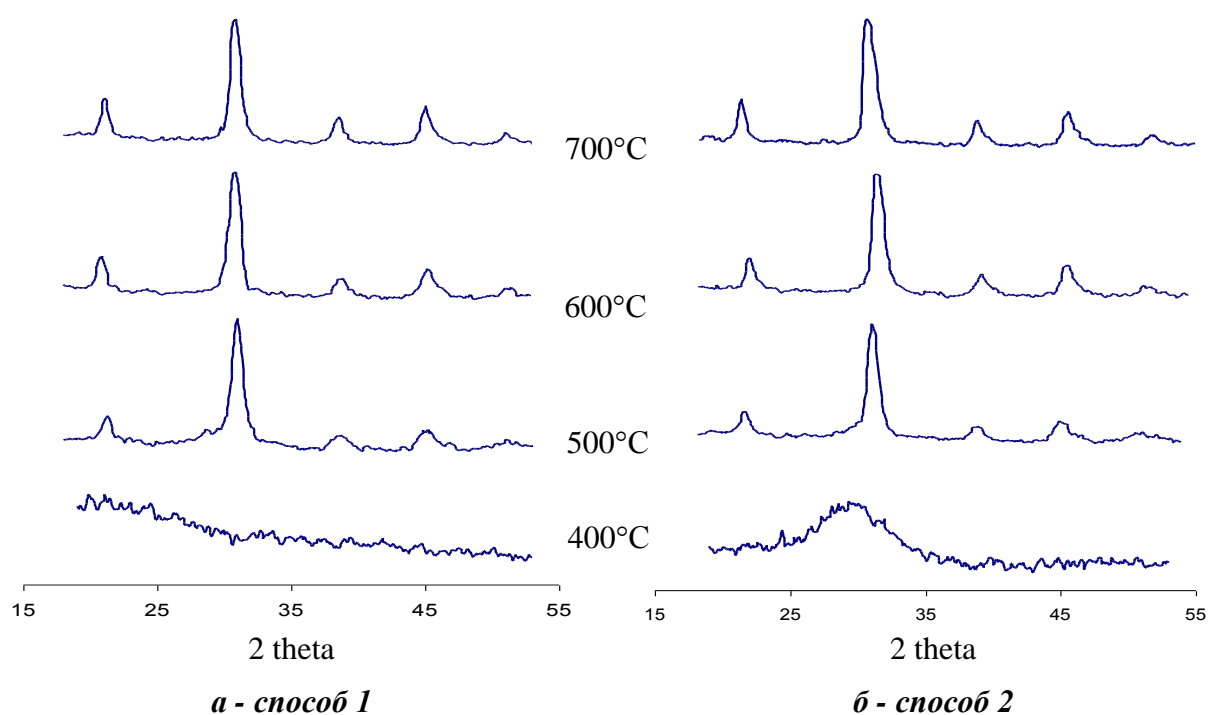


Рис. VI.2.5. Дифрактограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе цирконата-титаната свинца гель-методом

При изучении фазообразования в случае ЦТСНВ-1 из ксерогелей, полученных способами 1 и 2, выяснилось, что вплоть до 600°C на рентгенограммах сохраняются ярко выраженные рефлексы посторонних фаз. От примеси удастся избавиться лишь после обжига при 700°C (рис. VI.2.6).

Из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного «мокрым» способом, и промышленного порошка той же марки были получены керамические образцы и изучены их диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства. Результаты представлены в таблице VI.2.2, из которой видно, что преимуществом «мокрого» способа является возможность спекания керамики при гораздо более низкой температуре. По пьезоэлектрическим характеристикам керамика,

полученная из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного мокрым способом, не уступает образцам, изготовленным твердофазным способом.

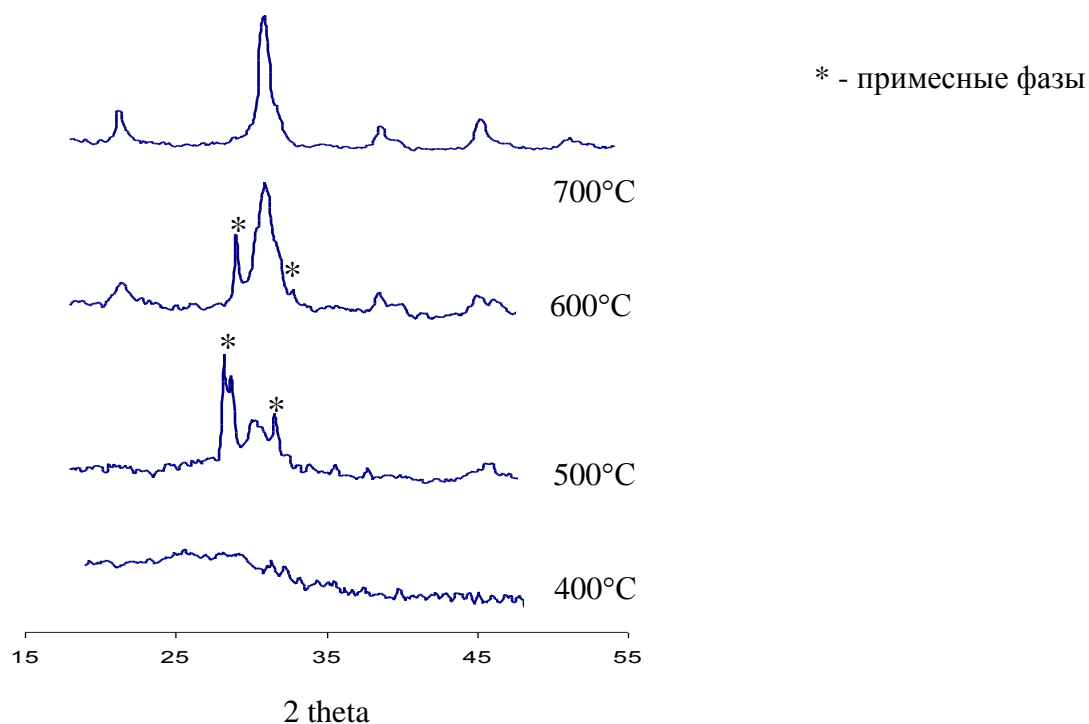


Рис. VI.2.6. Дифрактограммы, иллюстрирующие фазообразование при синтезе ЦТСНВ-1 гель-методом.

Таблица VI.2.2. Пьезоэлектрические и упругие свойства керамики ЦТСНВ-1

Метод синтеза порошка	$T_{\text{сп.}}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$\text{tg}\delta, \%$	K_p	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$-d_{31}, \text{пКл/Н}$	$Y_{31} \cdot 10^{-10}, \text{Па}$	$s_{11}^E \cdot 10^{12}, \text{м}^2/\text{Н}$
тв.-ф.	1250	-	2	0.59	1330	150	6,1	5.8
мокрый	1020	7.2	2	0.59	1630	155	5.7	6

ВЫВОДЫ к главе VI

1. Разработаны низкотемпературные методы синтеза магнитных материалов - модифицированного феррита никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$, железиттриевого граната $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, манганита свинца-лантана $\text{Pb}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{MnO}_3$, а также мультиферроика BiFeO_3 - из гелей на основе поливинилового спирта, изучены механизмы протекания реакций. В присутствии нитрата аммония синтез $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ и BiFeO_3 может быть осуществлен при рекордно низких температурах – 100 и 250°C соответственно, что на 200-300°C ниже, чем в тех случаях, когда в роли окислителя используется кислород воздуха. При получении $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, $\text{Pb}_{0.65}\text{La}_{0.35}\text{MnO}_3$ (равно как и $\text{M}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$, где $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}, x = 0.3$), а также $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, напротив, присутствие NH_4NO_3 , способствующее ускоренной деструкции органических

составляющих ксерогелей, приводит к формированию на ранних этапах синтеза посторонних фаз, что в конечном итоге усложняет механизмы протекания реакций и приводит к повышению температуры синтеза целевых продуктов. $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ не удастся синтезировать без примесных фаз. Разработанные методы позволяют получать магнитные и мультиферроичные материалы в наносостоянии со средними размерами частиц: $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ ~50 нм, BiFeO_3 ~20 нм, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ ~35 нм.

2. Оптимизированы методики золь-гель-синтеза BaTiO_3 и ЦТСНВ-1, позволяющие существенно снизить температуры синтеза данных фаз и получать наноматериалы при температурах ~700°C. Керамика BaTiO_3 и ЦТСНВ-1, изготовленная из полученных гель-методом порошков, не уступает или даже несколько превосходит по свойствам керамику, изготовленную твердофазным методом, при этом может быть спечена при температурах примерно на 200° ниже и иметь плотность близкую к рентгеновской.

3. Сопоставление температур синтеза функциональных материалов с помощью методов, разработанных в настоящем исследовании, с условиями синтеза аналогичных или родственных материалов, известными из литературных данных, показывает, что в целом ряде случаев удалось осуществить синтез при рекордно низких температурах, как об этом свидетельствуют данные нижеследующей таблицы:

Температуры синтеза функциональных материалов «мокрыми» методами

	Литературные данные				Данные настоящей работы			
	Pechini	Соосаждение	СВС	Из ПВС- содержащих гелей	Pechini	Из гелей на основе ПВС		
						Способ 1	Способ 2	Способ 3
Ферриты- шпинели	500-700	500-600		450-900	-	300- 320	170- 200	100- 120
	[271–274]			[291],[299]	-			
Железоиттри- евый гранат	800-1100	800		800 (с примесью)	-	800	1000	-
	[277–284]	[267–270]		[302]	-			
Лантансодер- жащие манганиты		950			-	600	600	-
		[275]			-			
Феррит висмута		550-750	450	600	-	500- 600	170- 200	170- 200
		[351]	[353]	[404]	-			
Титанат бария	550-800	750			700	-	-	-
ЦТС	[173]	[165]			700	-	-	-

VII. СМЕСЕВЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

VII.1. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства высокоплотной композиционной керамики

С целью достижения прочного механического контакта между частицами фаз в композите, необходимого для эффективной передачи деформаций, была предпринята попытка получения смесевых композитов методом горячего прессования. Этот метод, как известно, заключается в одновременном приложении к заготовке из пресс-порошка высоких температур и давлений, что позволяет получать керамику с плотностью, близкой к теоретической. Для получения образцов этого типа был использован феррит $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$, пьезоматериалы ЦТС-36 и ПКР-7М, принадлежащие к различным функциональным группам, и титанат бария. В основе изготовления смесевых композитов лежала традиционная керамическая технология.

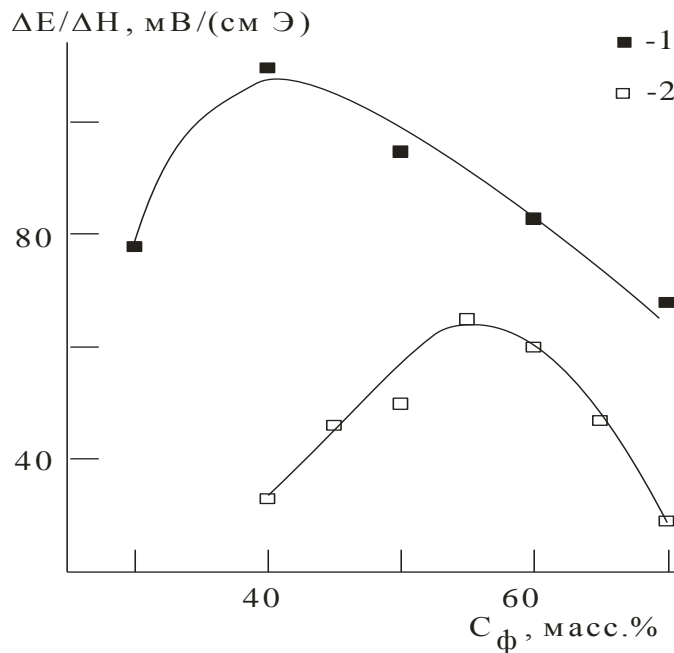


Рис. VII.1.1. Зависимость МЭ коэффициента смесевых композитов $(100-C_{\phi})$ ЦТС-36 – C_{ϕ} $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ от состава. 1- ЦТС предварительно обожжен при 1200 °С, 2 - без обжига.

Порошки пьезоматериалов были предварительно обожжены при 1200 (материалы ЦТС) и 1300 °С ($BaTiO_3$) в течение 2 часов с целью укрупнения размеров частиц. Целесообразность этого технологического приема становится понятной, если учесть, что при непосредственном контакте частиц феррита и пьезоэлектрика в образцах при спекании возможно химическое взаимодействие в области контакта. В этом случае, чем крупнее частицы, тем больше вероятность того, что после высокотемпературного обжига сохранятся области, не подвергшиеся легированию и имеющие исходный состав, а значит, и свойства. Обоснованность такого подхода подтвердилась

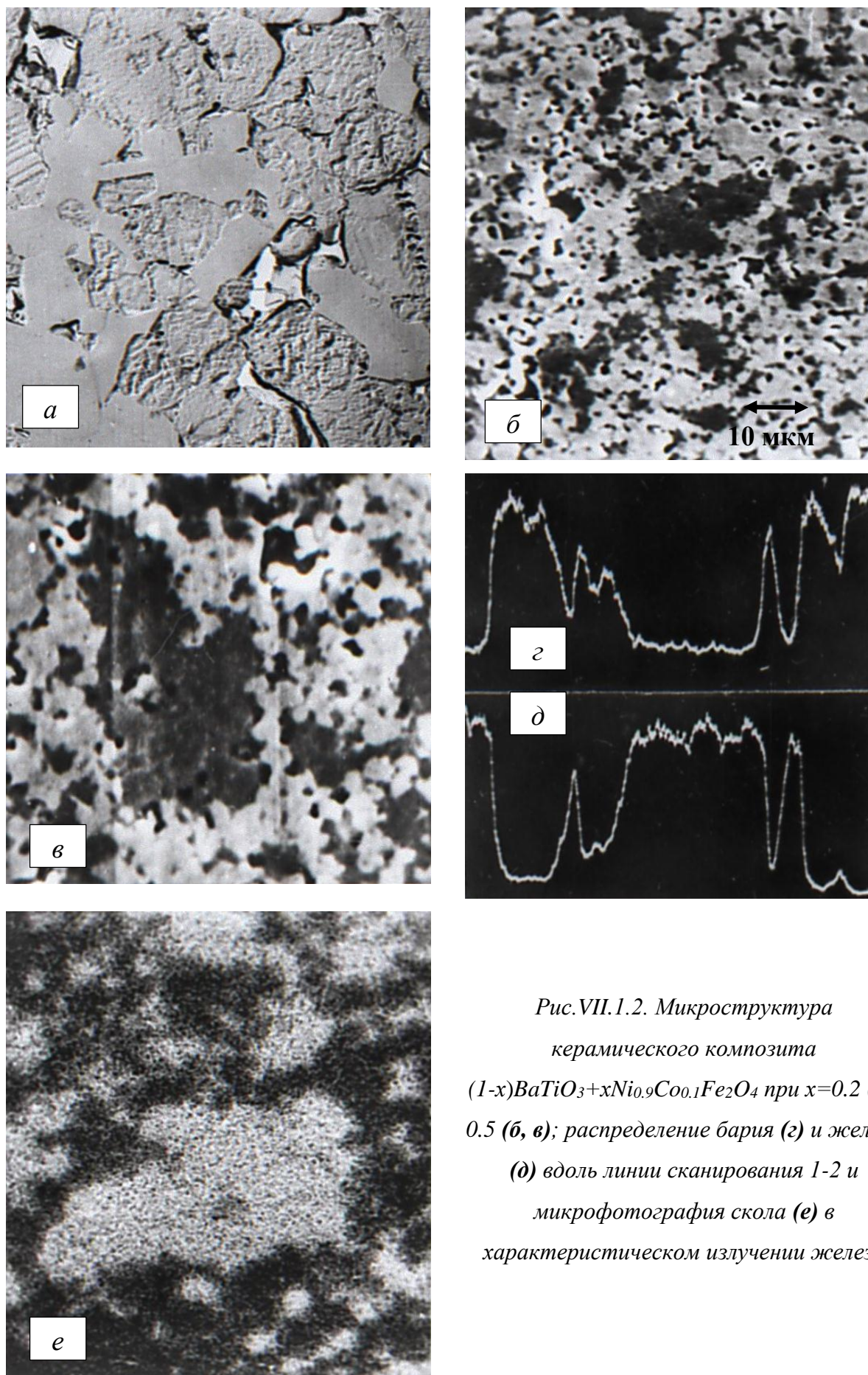
экспериментально (см. рис.VII.1.1), где на примере композитов ЦТС-36 - $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ показано, что при использовании предварительно обожженного при температуре спекания порошка ЦТС значения МЭ коэффициентов возрастают в 1.5-2 раза.

В образцы добавляли 1-10 масс.% стекла состава $0.4\text{PbO}+0.4\text{B}_2\text{O}_3+0.2\text{GeO}_2$ для предотвращения растрескивания и снижения температуры спекания. Температура горячего прессования под давлением ~ 20 МПа с увеличением содержания стекла снижалась от 1100-1130°C для составов с 1 масс.% стекла до 900-930°C для составов с 10 масс.% стекла, время изотермической выдержки составляло 40 мин.

Образцы, содержащие ЦТС, поляризовали в силиконовом масле при температуре 100°C полем 2-3 кВ/мм в течение 20-30 мин. Образцы с BaTiO_3 поляризовали путем их нагрева в силиконовом масле до 140-150°C без приложения поля и последующего охлаждения под полем 1-2 кВ/мм до комнатной температуры. После поляризации исследовали электрофизические и МЭ свойства композиционной керамики. Изучали микроструктуру образцов x масс.% $\text{BaTiO}_3 + (100-x)$ $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ при помощи просвечивающего электронного микроскопа ЭВМ-100 АК.

На рис.VII.1.2 приведены микрофотографии травленого шлифа и скола МЭ композита из BaTiO_3 и $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$. На травленной поверхности образца (рис.VII.1.2,а) видны два типа зерен: первые, с выраженной доменной структурой, являются титанатом бария, а вторые, с гладкой поверхностью, - ферритом. На сколах керамики выделяются те же два типа зерен (рис.VII.1.2,б): светлые - титанат бария, темные - феррит. Об этом свидетельствует скачкообразное изменение содержания бария (рис.VII.1.2,г) и железа (рис.VII.1.2,д) вдоль линии сканирования (рис.VII.1.2,в). Резкое изменение концентрации атомов на границе раздела фаз подтверждается также сканограммой (рис.VII.1.2,е), полученной в собственном излучении железа.

Рентгенофазовый анализ подтвердил присутствие в таких композитах двух фаз: со структурой перовскита и со структурой шпинели. Рефлексы обеих фаз хорошо разрешены, однако тетрагональное искажение элементарной ячейки перовскита в композите меньше, чем в керамике чистого BaTiO_3 . На рентгенограммах образцов, содержащих материалы ЦТС (ЦТС-36 и ПКР-7М), рефлексы шпинели имели нормальную ширину. При этом рефлексы перовскитной фазы были размыты (ЦТС-36) или имели практически нормальную ширину (ПКР-7М). Для композитов с ЦТС, как и с BaTiO_3 , характерно уменьшение спонтанной деформации элементарной ячейки перовскита по сравнению с чистыми материалами. Такой характер изменений на рентгенограммах свидетельствует о химическом взаимодействии пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, которое приводит к нарушению исходного состава пьезоматериалов.



*Рис.VII.1.2. Микроструктура
керамического композита
(1-x)BaTiO₃+xNi_{0.9}Co_{0.1}Fe₂O₄ при x=0.2 (а),
0.5 (б, в); распределение бария (г) и железа
(д) вдоль линии сканирования 1-2 и
микрофотография скола (е) в
характеристическом излучении железа*

На рис. VII.1.3-VII.1.5 представлены зависимости электрофизических свойств от состава композитов. Как видно из рис. VII.1.3,а, графики зависимости удельного электрического сопротивления ρ имеют характерный излом в области концентраций 20-30% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$, по-видимому, отвечающий пределу перколяции частиц феррита. Следует отметить, что абсолютные значения ρ невелики, что отражается на значениях тангенса угла диэлектрических потерь и величинах диэлектрической проницаемости образцов. При концентрации феррита более 20-30% $\text{tg}\delta$ резко возрастает, что видно из рис. VII.1.3,б. В этом случае измеряемые величины диэлектрической проницаемости нельзя считать достоверными, поэтому на рис. VII.1.3,в не приводятся значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ композитов с высоким содержанием феррита.

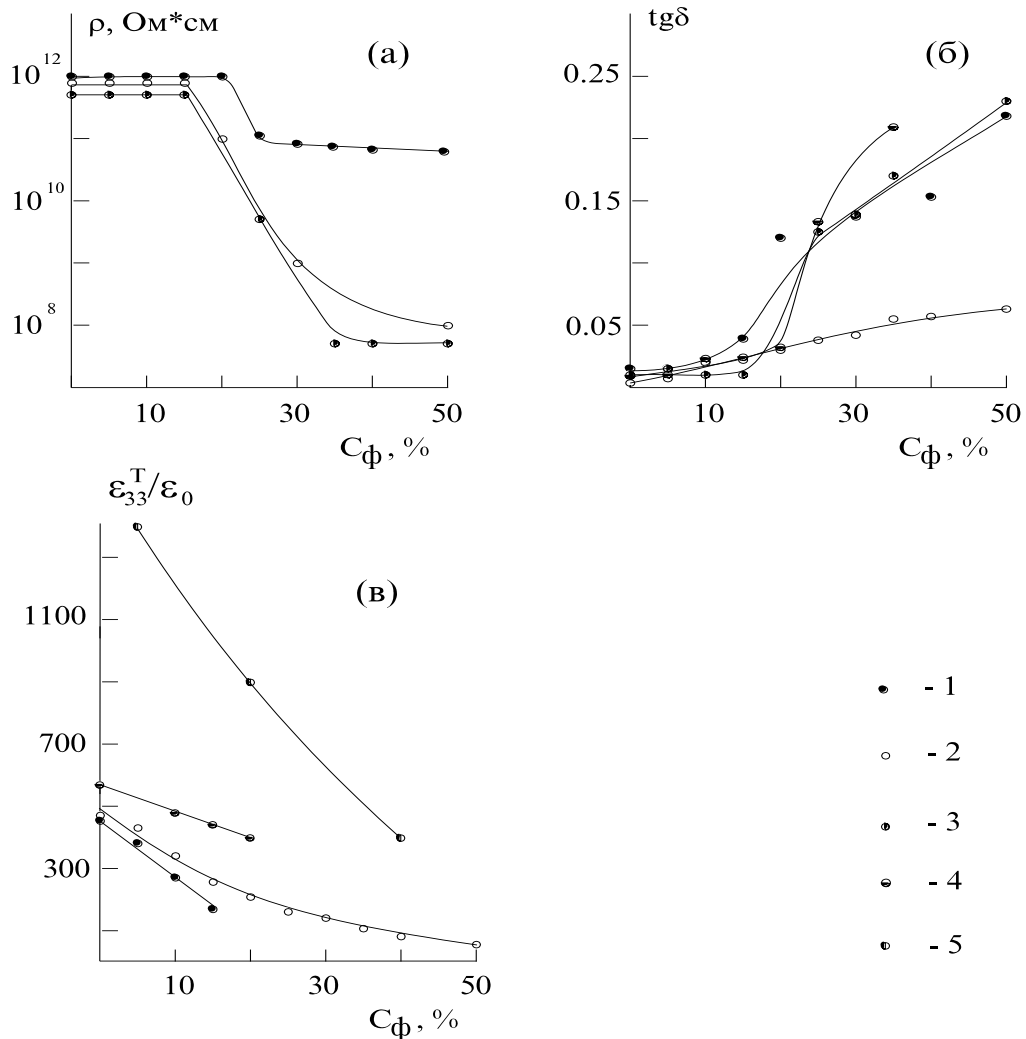


Рис. VII.1.3. Концентрационные зависимости удельного электрического сопротивления ρ (а), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б), диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ (в) для композитов состава: $(100-c_{\phi})\text{ЦТС36}+c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4+10\%\text{стекла}$ (1), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М}+c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4+10\%\text{стекла}$ (2), $(100-c_{\phi})\text{BaTiO}_3+c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4+10\%\text{стекла}$ (3), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М}+c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4+5\%\text{стекла}$ (4), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М}+c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5).

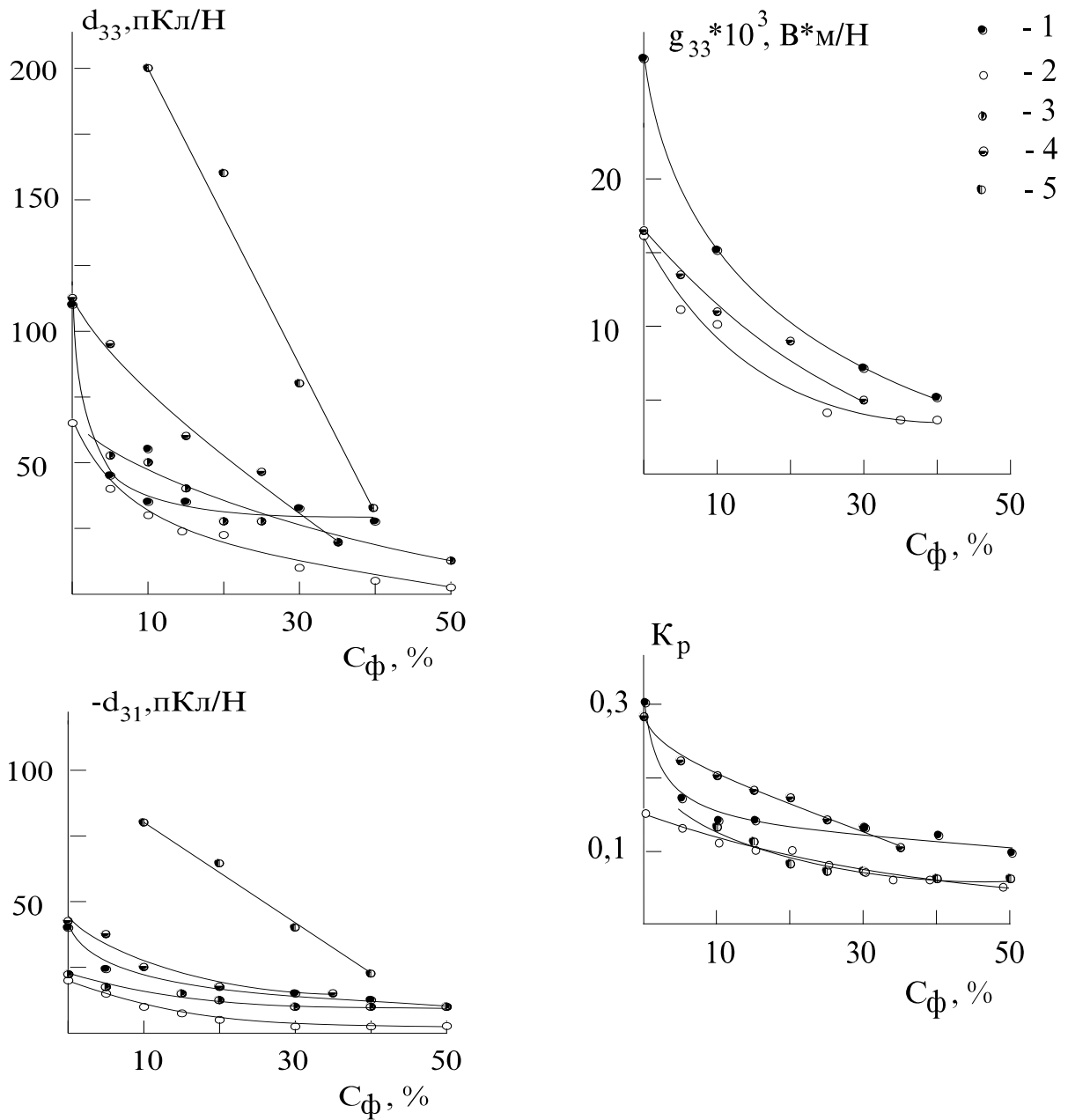


Рис. VII.1.4. Концентрационные зависимости пьезомодулей d_{33} и $-d_{31}$, коэффициента электромеханической связи K_p и пьезочувствительности g_{33} для композитов состава: $(100-c_{\phi})\text{ЦТС36} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\%\text{стекла}$ (1), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\%\text{стекла}$ (2), $(100-c_{\phi})\text{BaTiO}_3 + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\%\text{стекла}$ (3), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 5\%\text{стекла}$ (4), $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5).

Пьезоэлектрические и упругие свойства образцов показаны на рис. VII.1.4-VII.1.5. Происходит уменьшение пьезомодулей $-d_{31}$ и d_{33} , что связано с разбавлением пьезоактивной фазы неактивной и снижением эффективности электрической поляризации вследствие повышенной проводимости образцов. Характер изменения коэффициентов Пуассона σ , упругой податливости s_{11}^E , модулей Юнга Y_{31}^{10} , скорости звука v_1^E , по-видимому, подчиняется закону аддитивности и является типичным для систем с сильно отличающимися упругими свойствами фаз.

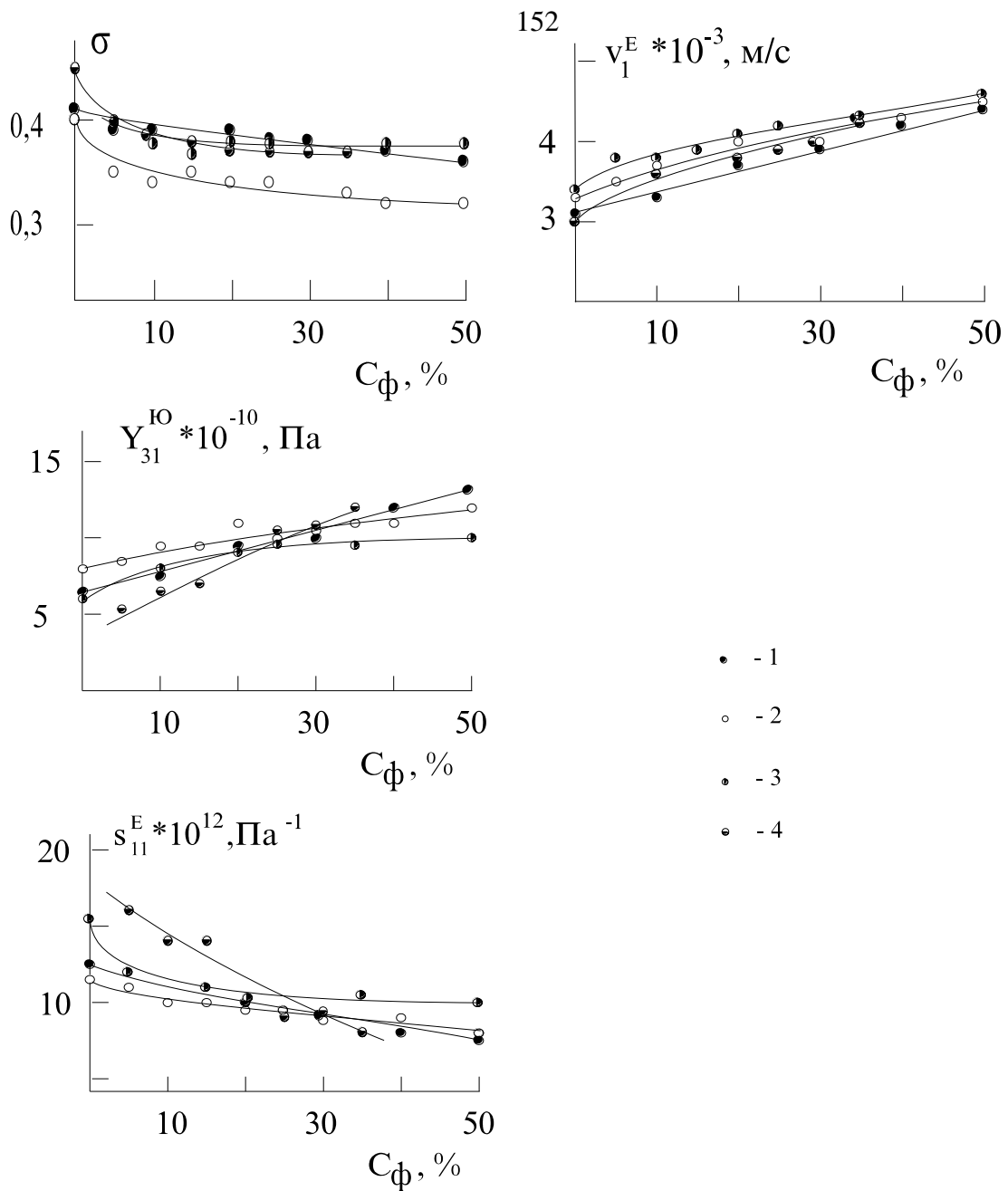


Рис.VII.1.5. Концентрационные зависимости коэффициента Пуассона σ , упругой податливости s_{11}^E , модуля Юнга $Y_{31}^{\text{Ю}}$ и скорости звука v_1^E для композитов состава:

$(100-c_{\phi})\text{ЦТС36} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\% \text{стекла (1)}$,
 $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\% \text{стекла (2)}$, $(100-c_{\phi})\text{BaTiO}_3 + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 10\% \text{стекла (3)}$, $(100-c_{\phi})\text{ПКР7М} + c_{\phi}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4 + 5\% \text{стекла (4)}$.

Графики зависимости МЭ коэффициента от состава композитов (рис.VII.1.6) имеют максимум в области 35-50 масс.% феррита. Максимальные значения МЭ коэффициентов в обсуждаемых системах составляют 40-45 мВ/(см·Э).

Введение стеклодобавки хотя и способствует улучшению электрических характеристик композитов (ρ , $\text{tg}\delta$), однако, как показывают экспериментальные данные, при этом несколько ухудшаются пьезосвойства и заметно падает эффективность МЭ преобразования (рис.VII.1.6,

графики 1, 4, 5). Такое поведение может быть связано с легированием феррита ионами, входящими в состав стекла, а также с ухудшением механического контакта между пьезоэлектрической и магнитострикционной компонентами в присутствии третьей фазы, которая в данном случае, особенно при больших концентрациях, выступает в роли посредника при передаче механических деформаций.

Сравнение МЭ коэффициентов композитов на основе различных пьезоматериалов (рис. VII.1.6, графики 1-3) позволяет прийти к выводу, что из числа использованных наиболее эффективным пьезоматериалом является ЦТС-36. Однако на основании этих экспериментальных данных вряд ли можно утверждать, что более высокие МЭ свойства композитов на основе ЦТС-36 обусловлены индивидуальными свойствами этого материала. Высокотемпературный обжиг смесей порошков неизбежно приводит к нарушению исходного состава фаз, и этот процесс еще более усиливается в условиях спекания под давлением. При этом даже небольшие добавки посторонних ионов существенно изменяют свойства материала. Можно лишь предположить, что в случае ЦТС-36 легирование имеет не столь глубокие последствия, чем для ПКР-7М.

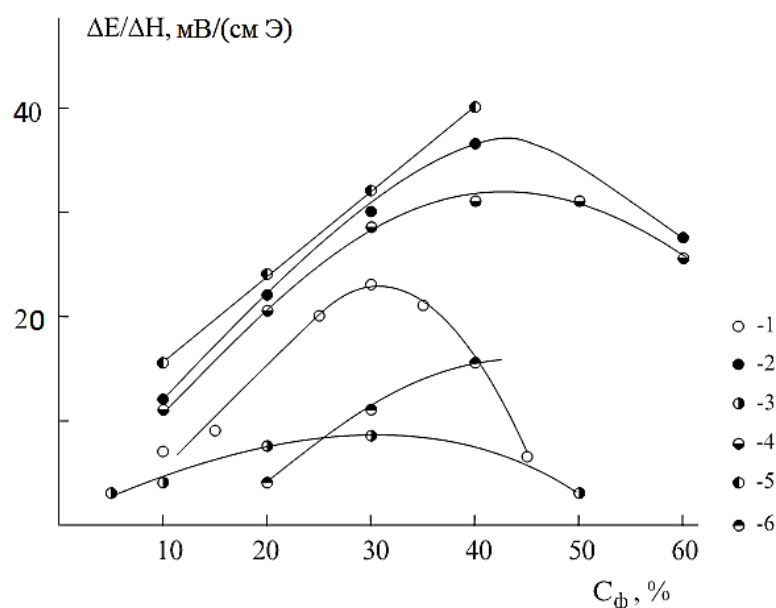


Рис. VII.1.6. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ для композитов:

- (100- c_ϕ)ПКР7М + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 10% стекла (1),
 (100- c_ϕ)ЦТС36 + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 10% стекла (2),
 (100- c_ϕ)BaTiO₃ + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 10% стекла (3),
 (100- c_ϕ)ПКР7М + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 5% стекла (4),
 (100- c_ϕ)ПКР7М + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ (5),
 (100- c_ϕ)BaTiO₃ + $c_\phi Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ + 1% стекла (6).

VII.2. Влияние природы пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз и легирующих добавок на эффективность магнитоэлектрического преобразования

В данном разделе представлены результаты исследования влияния природы магнитострикционных и пьезоэлектрических фаз, а также ряда легирующих добавок на свойства МЭ композиционной керамики. Для этих целей применяли модифицированные ферриты никеля $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ и $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Выбор составов ферритов был сделан на основе соображений, изложенных в разделе III.2.1. В качестве пьезоэлектрической составляющей использовали промышленные пьезоматериалы ЦТС различных марок, свойства которых представлены в таблице III.3, и титанат бария. Порошки пьезоматериалов были предварительно обожжены при 1200 (материалы ЦТС) и 1300°C (BaTiO_3) в течение 2 часов с целью укрупнения средних размеров частиц. С целью уменьшения межфазного химического взаимодействия была предпринята попытка введения добавок, компенсирующих взаимное легирование пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент композита при совместном спекании. Как уже отмечалось в разделе II.2.5, содержащиеся в феррите ионы Fe^{3+} легируют ЦТС по кристаллографическим положениям, соответствующим ионам Ti^{4+} и Zr^{4+} , увеличивая число кислородных вакансий. При этом снижается удельное электрическое сопротивление пьезоэлектрика и возрастает сегнетожесткость. Это в еще большей степени препятствует эффективной поляризации МЭ керамики, обладающей пониженным электрическим сопротивлением ρ по сравнению с материалами ЦТС вследствие низких значений ρ магнитострикционной компоненты. Нежелательное влияние ионов Fe^{3+} может быть скомпенсировано введением в додекаэдрические и октаэдрические положения структуры перовскита трех- и пятизарядных ионов соответственно. С этой целью в смеси феррита и пьезоэлектрика перед спеканием, а также на этапе предварительного обжига пьезоматериалов в ряде случаев вводились небольшие добавки оксидов La_2O_3 , Bi_2O_3 , Nb_2O_5 .

МЭ керамику получали традиционным твердофазным способом. Спекание керамических заготовок проводили на воздухе при температуре 1180-1200°C в течение 2 часов. Далее образцы для измерений готовили, как описано в предыдущем разделе VII.1. Исследовали электрофизические и МЭ свойства композиционной керамики.

В таблице VII.2.1 представлены электрофизические, упругие и МЭ свойства смесевых композитов на основе различных пьезоматериалов. Из данных таблицы видно, что наиболее высокая эффективность МЭ преобразования может быть достигнута при использовании в качестве пьезоэлектрической составляющей композитов пьезоматериалов ЦТС-24 и ЦТС-36.

Таблица VII.2.1. Диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие и магнитоэлектрические свойства
 смесевых композитов состава 50 масс.% ЦТС+50 масс.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$
 на основе промышленных пьезоматериалов

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$tg\delta, \%$	K_p	$-d_{31},$ пКл/Н	$-g_{31},$ мВ·м/Н	$\Delta E/\Delta H,$ мВ/(см·Э)	$H_{см},$ кА/м	σ	$s_{11}^E \cdot 10^{12},$ Па ⁻¹	$Y_{31}^{10} \cdot 10^{-10},$ Па ⁻¹	$\nu_1^E,$ км/с
ЦТС-24	135	16	0.12	6.8	5.6	110(до135)	80	0.36	8.4	11.5	4.44
ЦТС-36	115	12	0.10	6.0	5.9	90(до110)	80	0.35	9.5	10.4	4.20
ПКР-8	135	14	0.10	5.6	4.7	80	80	0.37	8.3	11.5	4.44
ЦТС-19	135	16	0.095	5.9	5.0	75	80	0.34	9.8	9.8	4.20
ЦТСНВ-1	145	13	0.13	8.8	7.0	60	80	0.34	10.2	9.6	4.12
ТС-21	90	15	0.11	5.3	7.0	45	75	0.29	8.5	11.9	4.49
ЦТССТ-2	255	7	0.09	6.8	3.0	25	80	0.37	8.8	11.1	4.37
ЦТБС-3	260	11	0.05	4.0	1.8	12	80	0.36	7.8	12.5	4.66

Надежной корреляции между $\Delta E/\Delta H$ смесевых композитов и их пьезоэлектрическими параметрами, а также параметрами чистых пьезокерамик не обнаружено, что, очевидно, связано с взаимным легированием фаз композита при совместном спекании.

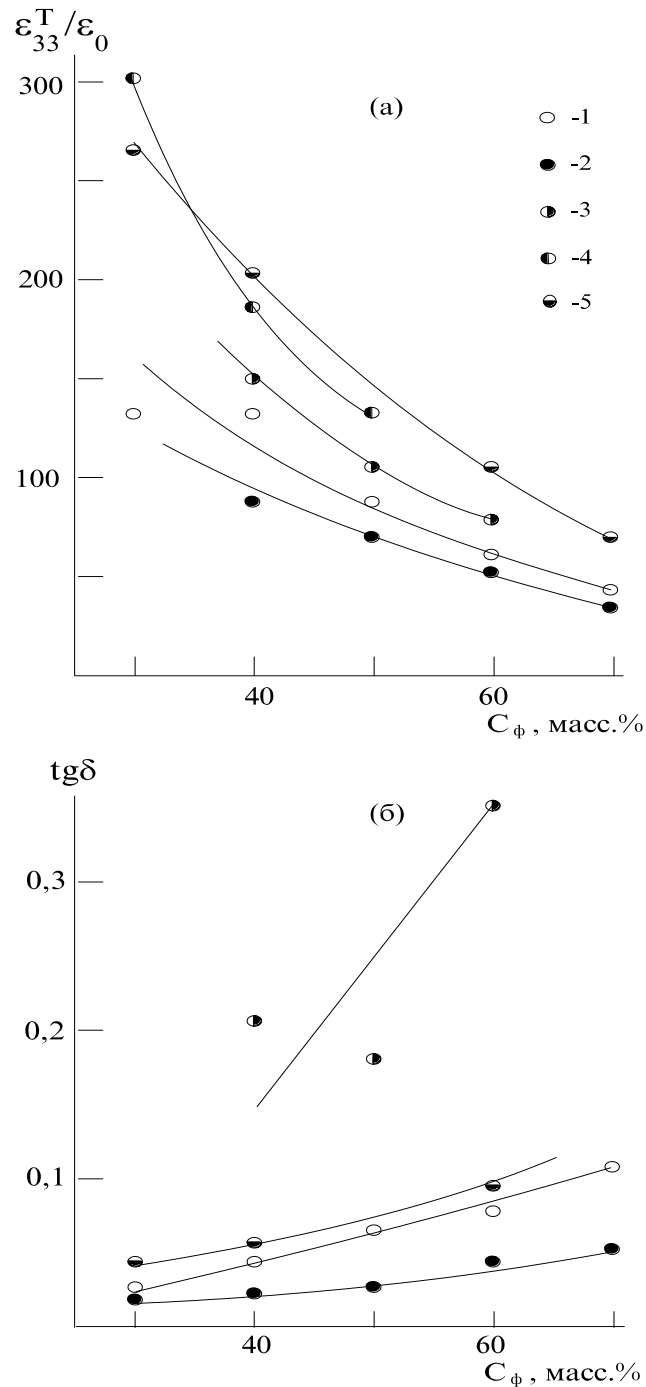


Рис. VII.2.1. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (а) и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ (б) для композитов состава (масс.%): $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36+c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (1), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36+c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}+1\text{мол.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (2), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36+c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}+1\text{мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3$ (3), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36+c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (4), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36+c_\phi\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5).

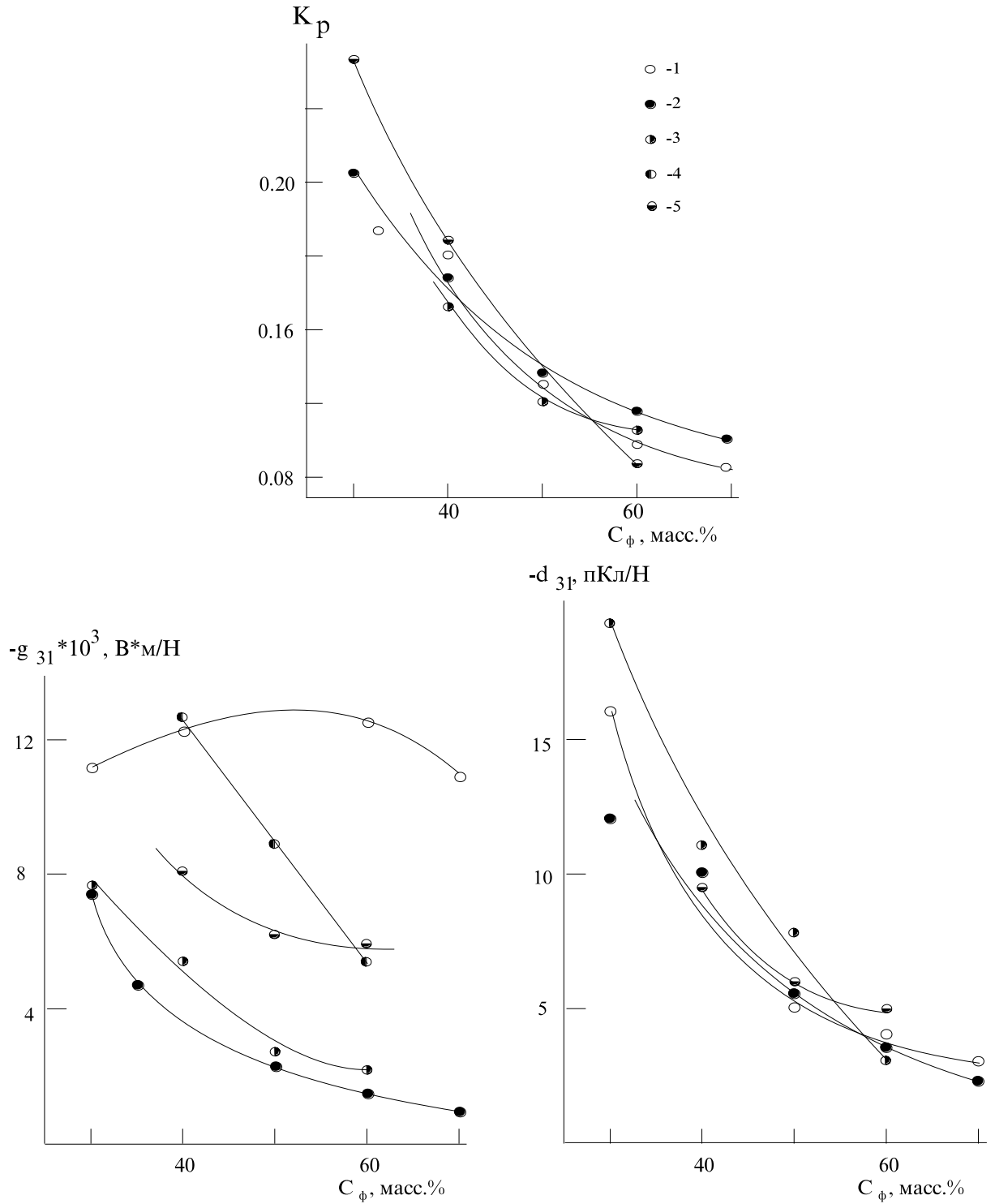


Рис. VII.2.2. Концентрационные зависимости коэффициента электромеханической связи K_p , пьезочувствительности $-g_{31}$ и пьезомодуля $-d_{31}$ для композитов состава (масс.%): $(100-c_\phi)$ ЦТС36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (1), $(100-c_\phi)$ ЦТС-36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ + 1 мол.% Bi_2O_3 (2), $(100-c_\phi)$ ЦТС-36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ + 1 мол.% La_2O_3 (3), $(100-c_\phi)$ ЦТС-36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (4), $(100-c_\phi)$ ЦТС-36 + $c_\phi \text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5).

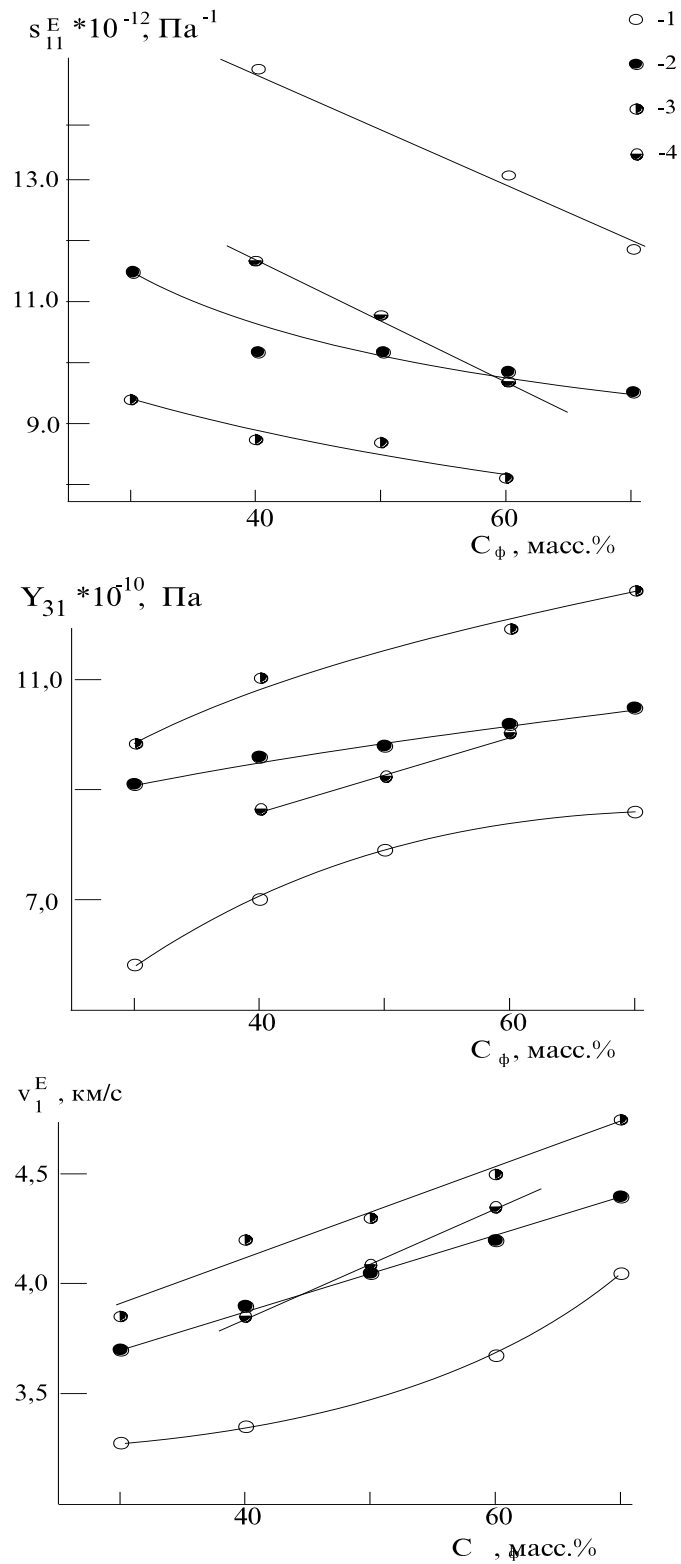


Рис. VII.2.3. Концентрационные зависимости упругой податливости s_{11}^E , модуля Юнга Y_{31}^{10} и скорости звука v_1^E для композитов состава (масс.%): $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (1), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta} + 1\text{мол.}\% \text{Bi}_2\text{O}_3$ (2), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36 + c_\phi\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (3), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}-36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (4).

Для композитов на основе ЦТС-36 на рис. VII.2.1-VII.2.3 показаны концентрационные зависимости их электрофизических свойств: диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ на частоте 1 кГц, коэффициента электромеханической связи K_p и пьезомодуля $-d_{31}$, коэффициентов Пуассона σ , упругой податливости s_{11}^E , модулей Юнга $Y_{31}^{Ю}$, скорости звука v_1^E . Как видно из графиков, с увеличением концентрации феррита снижается $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и увеличивается $\text{tg}\delta$, что может быть связано с более высокой проводимостью и низкими значениями диэлектрической проницаемости магнитострикционной компоненты. Для ферритов, использованных в работе, значения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь составляют 20-50 и 0.1-0.5 соответственно, в то время как для ЦТС-36 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0=650$ и $\text{tg}\delta=0.02$. С увеличением степени разбавления пьезоактивной фазы неактивным ферритом снижаются пьезоэлектрические константы K_p и $-d_{31}$. По характеру изменения электрофизических свойств от концентрации феррита композиты с добавками La_2O_3 , Nb_2O_5 , Bi_2O_3 не отличаются от материалов без добавок. Следует отметить, что при легировании сегнетомягкими добавками La^{3+} и Nb^{5+} коэффициенты электромеханической связи K_p и пьезомодули $-d_{31}$ остаются неизменными, но существенно возрастает диэлектрическая проницаемость, что свидетельствует о снижении сегнетожесткости пьезоэлектрика. В несколько меньшей степени это относится и к Bi^{3+} , занимающему промежуточное положение среди сегнетомягких и сегнетожестких добавок.

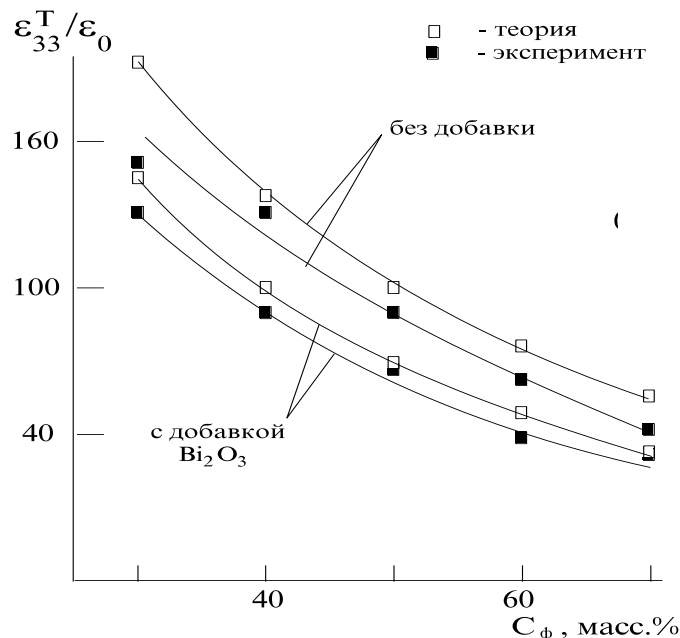


Рис. VII.2.4. Соответствие теоретических и экспериментальных значений диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ для составов $(100-c_\phi)$ ЦТС36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (1), $(100-c_\phi)$ ЦТС-36 + $c_\phi \text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ + 1 мол.% Bi_2O_3 (2).

На основании модельных представлений [409], описывающих свойства смесевых композитов пьезоэлектрик – полимер, были рассчитаны значения диэлектрической проницаемости по формуле $\frac{\varepsilon_{\text{комп.}} - \varepsilon_{\text{ПЭ}}}{\varepsilon_{\text{ф}} - \varepsilon_{\text{ПЭ}}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\varepsilon_{\text{ф}}}{\varepsilon_{\text{комп.}}}} = 1 - V$ (где $\varepsilon_{\text{ф}}$, $\varepsilon_{\text{СЭ}}$ и $\varepsilon_{\text{комп.}}$ – относительные диэлектрические проницаемости композита, пьезоэлектрика и феррита, V – объемная доля пьезофазы в композите) для композитов на основе ЦТС-36 и $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ с добавкой Vi_2O_3 и без нее. Как видно из графика на рис. VII.2.4, теоретические и экспериментальные значения $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ хорошо согласуются между собой. Таким образом, диэлектрическая проницаемость этих композитов удовлетворительно описываются данной моделью, что также подтверждается данными работы [37].

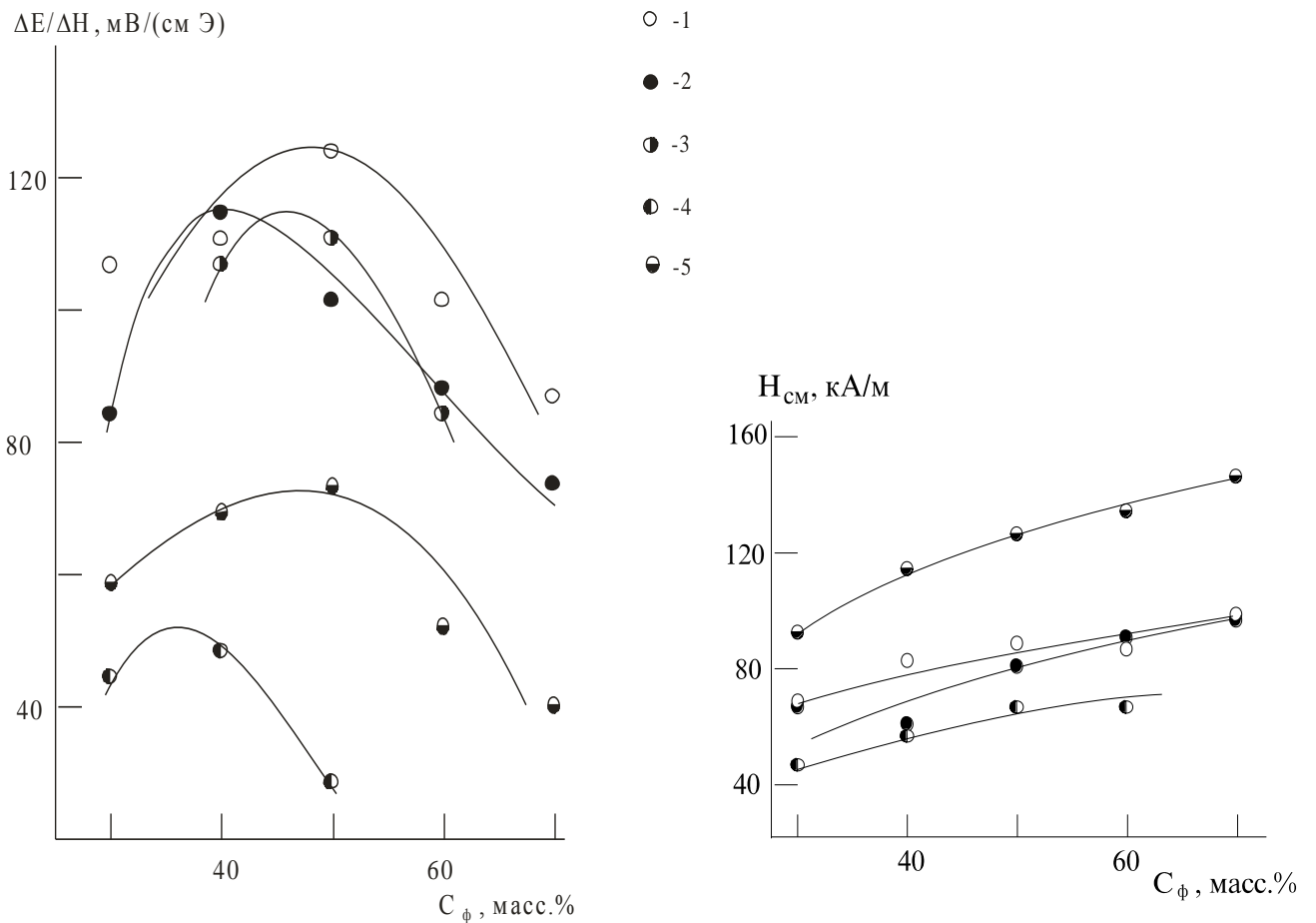


Рис. VII.2.5. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ и оптимального поля подмагничивания H_{cm} для композитов состава (масс.%): $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (1), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta} + 1\text{мол.}\% \text{Vi}_2\text{O}_3$ (2), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta} + 1\text{мол.}\% \text{La}_2\text{O}_3$ (3), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (4), $(100-c_\phi)\text{ЦТС}36 + c_\phi\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ (5).

Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ представлены на рис. VII.2.5. Максимум $\Delta E/\Delta H$ приходится на составы с содержанием феррита 40-50 масс.%. Как видно из графиков, материалы на основе феррита $Ni_{0.9}Co_{0.1}Fe_2O_4$ уступают по эффективности МЭ преобразования композитам из $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$. Наибольшие значения $\Delta E/\Delta H$ соответствуют образцам с добавкой Bi_2O_3 и композитам на основе феррита, легированного оксидами марганца и меди. Что касается композитов с La_2O_3 и Nb_2O_5 , то лучшие значения МЭ коэффициента для них не превысили 40-45 мВ/(см·Э). Причина такого поведения, по-видимому, состоит в том, что в отличие от Bi_2O_3 , вступающего с ферритом никеля в эвтектическое взаимодействие [410], оксиды ниобия и лантана легируют феррит, ухудшая его магнитоstrictionные характеристики.

В таблице VII.2.2 для лучших составов приведены значения МЭ коэффициентов $\Delta E/\Delta H$ и соответствующие им величины напряженности поля подмагничивания H_{cm} , при которых величины $\Delta E/\Delta H$ максимальны. Замечено, что введение в феррит ионов меди способствует снижению оптимальных значений поля подмагничивания при сохранении на высоком уровне величин $\Delta E/\Delta H$. Это может оказаться полезным при проектировании преобразователей, работающих при условии постоянного поля подмагничивания, например, датчиков переменных магнитных полей.

Таблица VII.2.2. МЭ коэффициенты смесевых композитов, полученных обычным спеканием

состав композита, масс.%	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	H_{cm} , кА/м
50%ЦТС-36+50% $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	110	80
60%ЦТС-36+40% $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	100	90
60%ЦТС-36+40% $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ +1% Bi_2O_3	105	70
50%ЦТС-36+50% $NiCo_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ +1% Bi_2O_3	120	80
60%ЦТС-36+40% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	105	50
50%ЦТС-36+50% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	110	55
50%ЦТС-24+50% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	125	55
60%ЦТС-24+40% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.02}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$	135	75

VII.3. Влияние типа связности и природы пьезофазы на свойства магнитоэлектрических композитов, полученных с использованием золь-гель-методов синтеза пьезоэлектрической и магнитострикционной фаз

В последнее время предпринимаются активные попытки использования «мокрых» методов для изготовления МЭ композиционных материалов [79–89]. О преимуществах применения данных методов сказано в разделе II.2.2. В данном разделе представлены результаты исследования влияния типа связности и природы пьезоматериала на диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства композиционной керамики на основе модифицированного феррита никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ и пьезоматериалов ЦТС различных промышленных марок, свойства которых изменяются в широких пределах (таблица III.3).

Предварительно было исследовано влияние типа связности на свойства композиционной керамики на основе одного из пьезоматериалов, а именно ЦТСНВ-1. Его выбор был обусловлен тем, что это один из немногих пьезоэлектриков группы ЦТС, получение которого возможно золь-гель-методом Pechini, как описано в разделе VI.2.2. Получение композиционных материалов x масс.% ЦТСНВ-1 + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ в диапазоне $x = 20-70$ с шагом 10 масс.% проводилось четырьмя различными способами:

Способ 1 - из порошков ЦТС и феррита, полученных твердофазным способом. При этом использовали промышленный порошок ЦТСНВ-1, который предварительно прокаливали при температуре 1180-1200°C в течение 2 часов с целью укрупнения размеров частиц. Для получения феррита необходимые количества NiO, CoO, CuO и Fe₂O₃ тщательно перетирали, формировали таблетки и проводили синтез при 900-1000°C в течение 8 часов с промежуточным помолом. МЭ керамику спекали при температуре 1180-1200°C в течение 2 часов. Этим же способом получали МЭ композиты на основе других пьезоматериалов, представленных в таблице III.3. После механической обработки и нанесения электродов образцы поляризовали либо (1) в силиконовом масле при температуре 120°C в постоянном электрическом поле 1.8-2.4 кВ/мм в течение 20 минут с последующим охлаждением керамики под полем до 40-30°C; либо (2) при комнатной температуре в среде хлороформа в импульсном режиме в поле 2-4 кВ/мм в течение 3 минут. Оба способа поляризации давали идентичный результат.

Способ 2 - из порошка ЦТСНВ-1, полученного при 700°C золь-гель-методом Pechini из лимоннокислого глицеринсодержащего геля, как описано в разделе VI.2.2, и порошка феррита, полученного, как и в *способе 1*, твердофазным методом. МЭ композиционную керамику спекали при температуре 1000°C в течение 1 часа. Далее образцы готовили к измерениям, как это описано в способе 1.

Способ 3 - из тонкодисперсного порошка феррита, полученного при 300°C из геля на основе поливинилового спирта, как описано в разделе VI.1.1, и из промышленного порошка ЦТСНВ-1, полученного твердофазным способом и предварительно прокаленного при 1200°C в течение 2 часов. МЭ композиты спекали при температуре 1000°C, 1 час. Этим же способом получали МЭ композиты на основе других пьезоматериалов, представленных в таблице III.3. Несмотря на разницу в температурах спекания в 200°, плотности композитов, изготовленных способами 1 и 3, практически совпадали между собой.

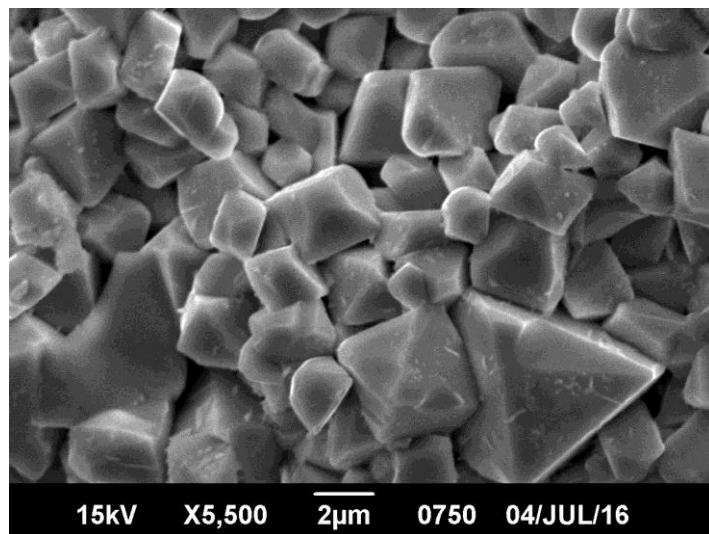
Способ 4 - синтез из совместного геля. Данным способом был изготовлен один состав МЭ композиционной керамики 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$. В основу его получения был положен золь-гель-метод Pechini, использованный для получения тонкодисперсного порошка ЦТСНВ-1, как описано в разделе VI.2.2, но в данном случае кроме растворов, необходимых для получения ЦТСНВ-1, готовили раствор, содержащий компоненты для синтеза феррита. Для этого кристаллогидраты нитратов никеля, кобальта, меди и железа в необходимых количествах растворяли в воде, добавляли лимонную кислоту и глицерин в тех же пропорциях, что и для приготовления ЦТСНВ-1. Далее все растворы смешивали, упаривали при 80-90°C при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке, высушивали, полученный ксерогель прокаливали при температуре 600°C в течение 2 часов. Из полученного порошка спекали МЭ композиционную керамику при температуре 1000°C 1 час, которую далее готовили к измерениям, как описано в *способе 1*.

Ожидалось, что описанные способы изготовления композитов, как и в работах [82–84, 88, 89], при одном и том же составе позволят получить образцы с различными типами связности: *способы 1 и 4* – МЭ керамику с преимущественным типом связности 3-3, *способы 2 и 3* – композиты со структурой «ядро-оболочка» со связностями 3-0 (зерна феррита в матрице пьезоэлектрика) и 0-3 (наоборот) соответственно.

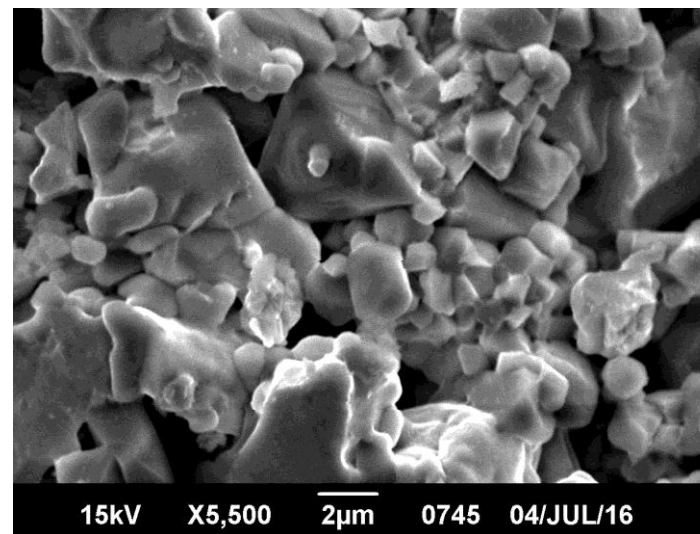
Фазовый состав МЭ композитов после спекания, изменение параметров элементарных ячеек фаз исследовали методом РФА на дифрактометре ARL X'TRA в $\text{CuK}\alpha$ -излучении. Микроструктуру МЭ керамики изучали при помощи растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA на сколе. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства измеряли с помощью компьютеризированного измерительного комплекса «Цензурка М». Пьезомодуль d_{33} измеряли квазистатическим способом при помощи d_{33} -метра. МЭ исследования проводили при помощи установки, схема которой описана в разделе V и аналогична [395], при этом измеряли МЭ коэффициент вдоль направления электрической поляризации и постоянного магнитного поля.

На рис. VII.3.1 представлены микрофотографии образцов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, изготовленных способами 1-4. Как и следовало ожидать, керамика при одном и том же составе имеет свои характерные особенности кристаллического строения. Образцы, изготовленные способом 1 (рис. VII.3.1,а), состоят из крупных частиц пьезоэлектрика с размерами от ~ 2 до ~ 10 мкм и более, имеющих преимущественно октаэдрическую форму, и частиц феррита со средними размерами ~ 2 мкм. МЭ керамика, полученная способом 2 (рис. VII.3.1,б), состоит из крупных кристаллитов феррита неправильной формы, между которыми располагаются мелкие частицы ЦТСНВ-1, средний размер которых составляет ~ 1 мкм. В керамике, полученной способом 3 (рис. VII.3.1,в), как и в изготовленной способом 1, содержатся крупные кристаллы пьезоэлектрика октаэдрической формы в матрице феррита с размерами частиц < 1 мкм. Наконец, керамика, полученная способом 4 (рис. VII.3.1,г), мелкокристаллична с размерами частиц фаз < 1 мкм. Таким образом, можно утверждать, что в результате применения различных способов получения МЭ керамики нам удалось добиться различных типов связности при одном и том же составе образцов – 3-3 (взаимопроникающие каркасы двух фаз) в случае способов 1 и 4; 3-0 (зерна феррита в матрице ЦТС) и 0-3 (наоборот) в случае способов 2 и 3 соответственно.

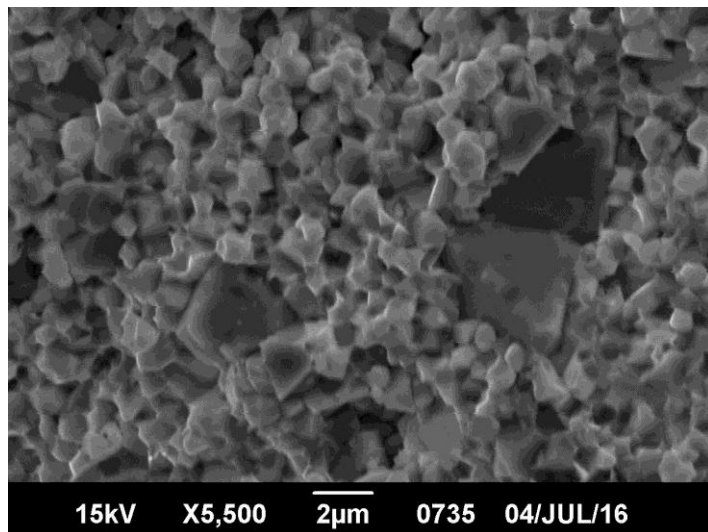
Согласно данным РФА, МЭ композиционная керамика на основе ЦТСНВ-1, полученная способами 1-4, не содержит посторонних фаз, в чем можно убедиться, сопоставив дифрактограммы образцов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ (рис. VII.3.2,а, профили 1-4) с рентгеновскими профилями чистых пьезоэлектрика и феррита (рис. VII.3.2,а, профили 5-6). Однако в образцах, полученных способом 4, параметр элементарной ячейки пьезофазы несколько увеличивается по сравнению с чистым ЦТСНВ-1, что отчетливо просматривается на рис. VII.3.2,б-в (профили 4) по смещению рефлексов перовскита $<200>$ и $<220>$ в низкоугловую область и свидетельствует в пользу изменения состава пьезофазы в композитах вследствие глубоких процессов ее легирования составляющими феррита. В случае композитов, полученных способами 1 и 3, положение рефлексов пьезоэлектрика не изменяется, что может указывать на сохранение в составе МЭ керамики областей нелегированного пьезоматериала ЦТСНВ-1. В то же время форма пиков на дифрактограммах несколько отличается от таковой для чистого пьезоматериала. На рис. VII.3.2,б-в (профили 1 и 3) у рефлексов $<200>$ и $<220>$ фазы перовскита можно видеть «шлейф», распространяющийся в малоугловую область, чего нет у чистого ЦТСНВ-1. Такое же размытие наблюдается и для других рефлексов фазы перовскита в составе МЭ керамики, изготовленной способами 1 и особенно 3. Это также может говорить о процессах легирования пьезоэлектрика катионами, входящими в состав феррита. Однако в отличие от МЭ керамики, полученной способом 4,



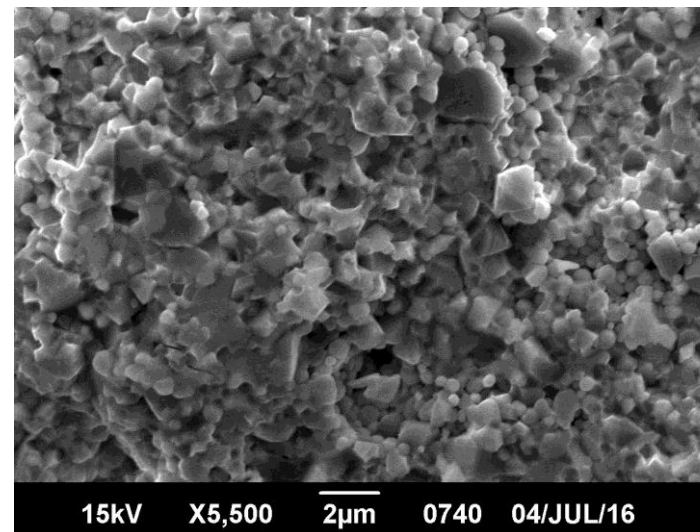
а



б



в



г

Рис.VII.3.1. Микрофотографии МЭ керамики 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% феррита, изготовленной способами 1 (а), 2 (б), 3 (в) и 4 (г)

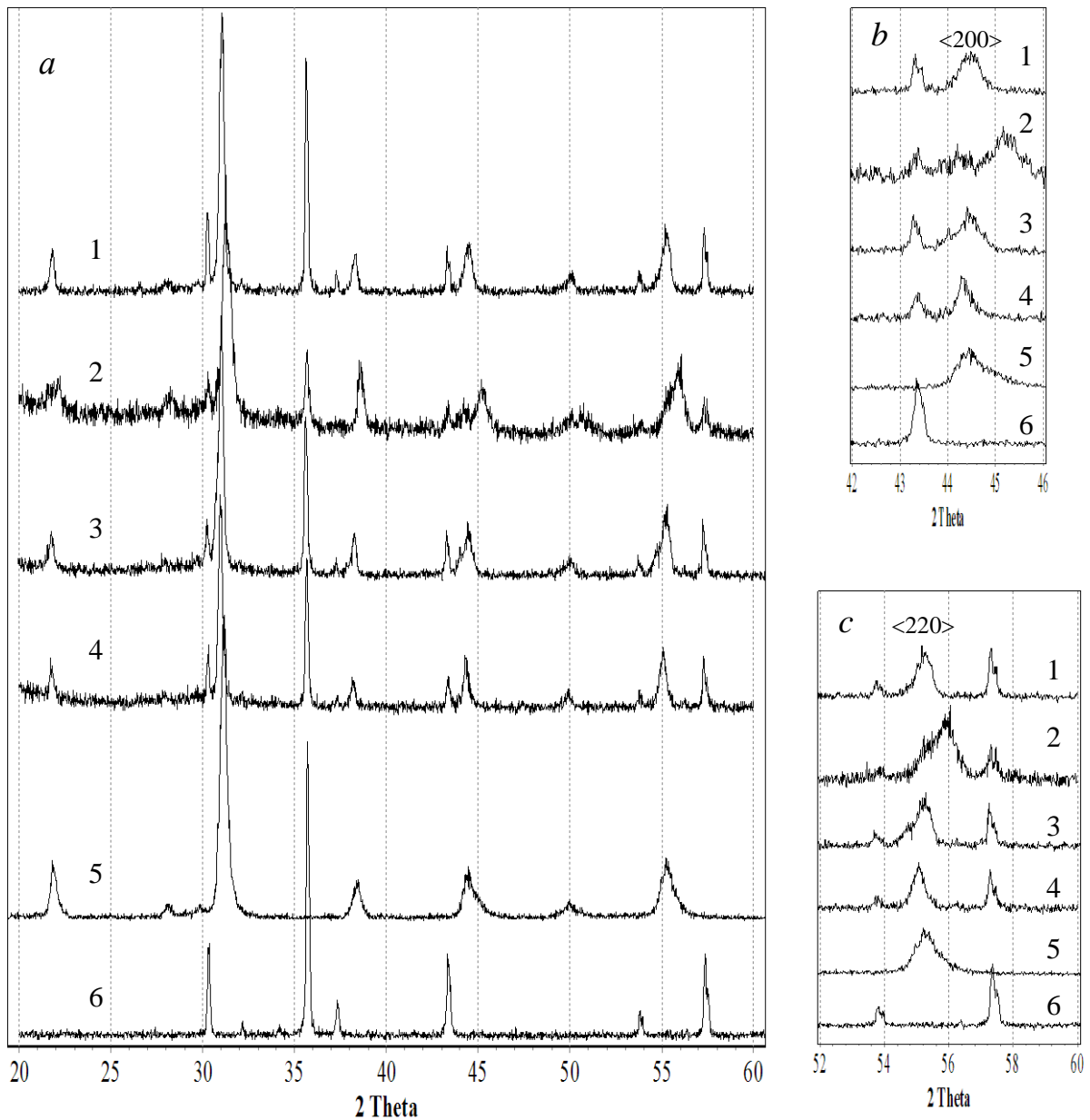


Рис. VII.3.2. Дифрактограммы образцов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$, изготовленных способами 1-4 (профили 1-4 соответственно), ЦТСНВ-1 (5) и $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ (6).

в случае МЭ композитов, изготовленных способами 1-3, межфазные взаимодействия протекают лишь в местах контакта фаз композита, а вглубь зерен не распространяются. Очевидно, что в композитах, полученных способом 1, данный процесс активируется вследствие высокотемпературного обжига МЭ керамики, а в способе 3 – вследствие применения тонкодисперсного порошка феррита и несмотря на существенное снижение температуры спекания композиционных образцов. Что касается МЭ керамики, изготовленной способом 2, то здесь также можно наблюдать небольшие по интенсивности рефлекссы фазы перовскита, положение которых соответствует чистому ЦТСНВ-1, но наряду с ними прослеживаются более

интенсивные пики фазы перовскита с меньшим параметром. Все это говорит о глубоких межфазных взаимодействиях в гетероструктурах ЦТСНВ-1 - $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$, изготовленных способом 2, вследствие наноразмерного состояния пьезофазы.

Обращает на себя внимание тот факт, что параметр элементарной ячейки феррита во всех обсуждаемых способах изготовления композитов практически не изменяется, что видно по положению и форме рефлексов $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ на дифрактограммах композитов, полученных способами 1-4 (рис. VII.3.2). Следует также отметить, что рефлексы феррита четкие, хорошо очерченные. В совокупности с вышесказанным это свидетельствует о том, что процессы легирования в системе ЦТСНВ-1 – феррит носят односторонний характер, от магнитной к пьезоэлектрической фазе. Односторонность процесса легирования предположительно может быть объяснена дефектностью цирконата-титаната свинца, возникающей за счет испарения PbO в процессе термообработки, а также устойчивостью структур свинецсодержащих перовскитов к наличию большого числа дефектов в А-подрешетке, что дополнительно способствует достройке В-подрешетки перовскита катионами, входящими в состав феррита.

Вопросы влияния легирования на свойства цирконата-титаната свинца давно и достаточно хорошо изучены [130–134] и описаны в разделе II.2.5. Так, известно, что катионы Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и др., имея более низкую степень окисления по сравнению с Ti^{4+} и Zr^{4+} , выступают по отношению к ЦТС в роли акцепторных добавок и являются заместителями, вызывающими образование вакансий в подрешетке кислорода. Их введение структуру ЦТС повышает сегнетожесткость пьезоэлектрической керамики, т.е. вызывает увеличение коэрцитивного поля и добротности, уменьшение диэлектрической проницаемости и удельного электрического сопротивления, повышает дырочную проводимость, вызывает затруднения в переключении доменов, и, как следствие, затруднение процессов её поляризации и деполяризации. В отношении мультиферроичных систем пьезоэлектрик – феррит это может означать, что процессы легирования, даже если они и протекают лишь по границам раздела фаз, могут существенно влиять на пьезоэлектрические параметры МЭ керамики и, как следствие, эффективность МЭ преобразования.

Измерения электрофизических параметров МЭ керамики полностью согласуются с данными РФА. Так, наполяризовать и измерить свойства образцов, изготовленных способами 2 и 4, в большинстве случаев не удалось вследствие малой величины тетрагонального искажения элементарной ячейки перовскита либо его полного отсутствия, а также по причине низкого удельного электрического сопротивления обсуждаемых композитов (10^6 - 10^8 Ом·см). Напротив, композиционные материалы, изготовленные способами 1 и 3, обладают гораздо более высоким удельным электрическим сопротивлением на постоянном токе (10^9 и 10^{10} Ом·см соответственно), достаточным для осуществления эффективной процедуры поляризации композиционной

керамики. Следует особо подчеркнуть, что у МЭ керамики, полученной способом 3, сопротивление в среднем на порядок выше, чем у композитов, изготовленных способом 1. Это свидетельствует об ожидаемом снижении концентрации примеси Fe^{2+} вследствие существенного снижения температуры спекания композитов за счет применения нанопорошка феррита. Что касается тангенса угла диэлектрических потерь, то для образцов, изготовленных способами 1 и 3, он практически совпадает и изменяется в диапазоне 0.2-0.5 с увеличением содержания магнитоэлектрической компоненты.

На рис. VII.3.3,а представлены зависимости диэлектрической проницаемости от состава композитов (100-х) ЦТСНВ-1 + х масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$, изготовленных способами 1 и 3. Диэлектрические проницаемости композитов, полученных разными способами, близки между собой, поэтому на рисунке приведен усредненный график. С увеличением содержания феррита диэлектрическая проницаемость закономерно уменьшается. Это объясняется тем, что феррит имеет более низкую собственную диэлектрическую проницаемость ($\epsilon/\epsilon_0 = 15-20$), чем ЦТСНВ-1. В то же время диэлектрическая проницаемость композитов в целом ниже, чем, например,

рассчитанная в рамках модели [409] по формуле $\frac{\epsilon^{comp.} - \epsilon_{FE}}{\epsilon_{FM} - \epsilon_{FE}} \cdot \sqrt[3]{\frac{\epsilon_{FM}}{\epsilon_{comp.}}} = 1 - V$ (пунктирная кривая

на рис.3,а; $\epsilon^{comp.}$, ϵ_{FE} и ϵ_{FM} – относительные диэлектрические проницаемости композита, пьезоэлектрика и феррита, V – объемная доля пьезофазы в композите), что может быть связано с пониженной плотностью полученных образцов, составляющей от рентгеновской ~80 %.

На рис. VII.3.3,б-е представлены концентрационные зависимости пьезоэлектрических свойств композитов на основе ЦТСНВ-1, полученных способами 1 и 3. С ростом содержания феррита коэффициент электромеханической связи K_p (рис. VII.3.3,б) и пьезомодули $-d_{31}$ и d_{33} (рис. VII.3.3,в-г) композитов закономерно уменьшаются, что объясняется разбавлением пьезоактивной компоненты неактивным ферритом. При этом пьезочувствительности $-g_{31}$ и g_{33} (рис. VII.3.3,д-е) проходит через широкий максимум. Сравнение экспериментальных величин пьезомодулей $-d_{31}$ с рассчитанными в рамках модели [409] по формуле

$|d_{31}^{kcomp.}| = \frac{15 \cdot V}{(2 + 3V) \cdot (1 - V)} \cdot \frac{\epsilon_{FM}}{\epsilon_{FE}} \cdot |d_{31}^{FE}|$ (пунктирная кривая на рис. VII.3.3,в) позволяет считать

поляризацию МЭ керамики, изготовленной способом 3, практически 100%-ной. В то же время композиты, изготовленные способом 1, примерно в 1.5-2 раза уступают по пьезоэлектрическим характеристикам образцам, полученным способом 3. Это говорит о том, что за счет снижения температуры спекания композитов и, как следствие, уменьшения содержания примеси Fe^{2+} МЭ керамику, изготовленную способом 3, удается наиболее качественно наполяризовать.

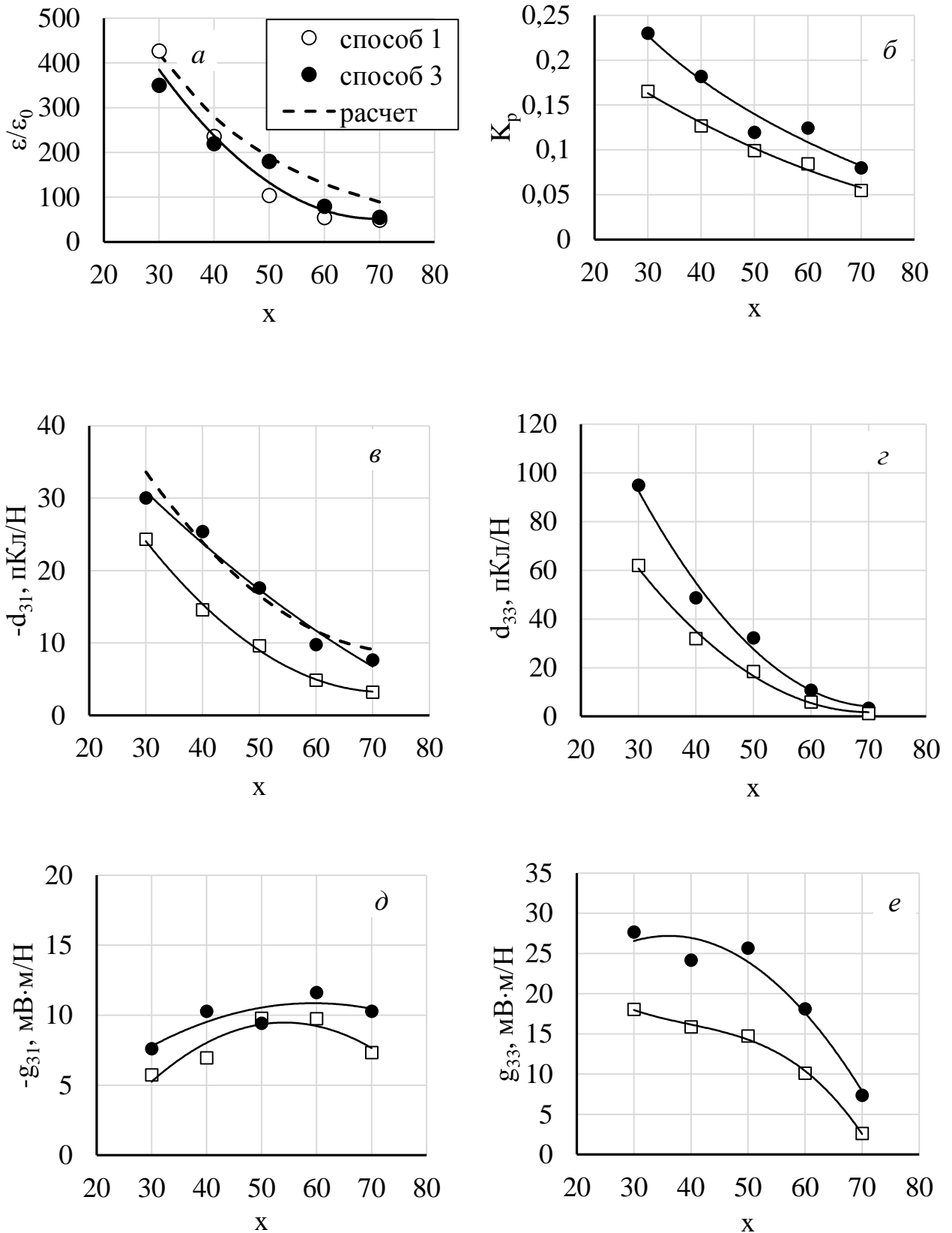


Рис. VII.3.3. Экспериментальные и расчетные концентрационные зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств МЭ керамики $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$, изготовленной способами 1 и 3.

На рис. VII.3.4 представлены концентрационные зависимости МЭ коэффициента для композитов на основе ЦТСНВ-1, полученных способами 1 и 3. Можно видеть, что зависимости проходят через максимум в районе 50 масс.% феррита. Вследствие более высоких пьезопараметров МЭ керамика, изготовленная способом 3, обладает более ярко выраженными МЭ свойствами во всем диапазоне концентраций. Вероятно, это связано также с улучшением магнитострикционных характеристик ферритовой компоненты в образцах, изготовленных способом 3, что может быть связано со снижением примеси Fe^{2+} (а следовательно, и гематита) за счет существенного снижения температуры спекания образцов.

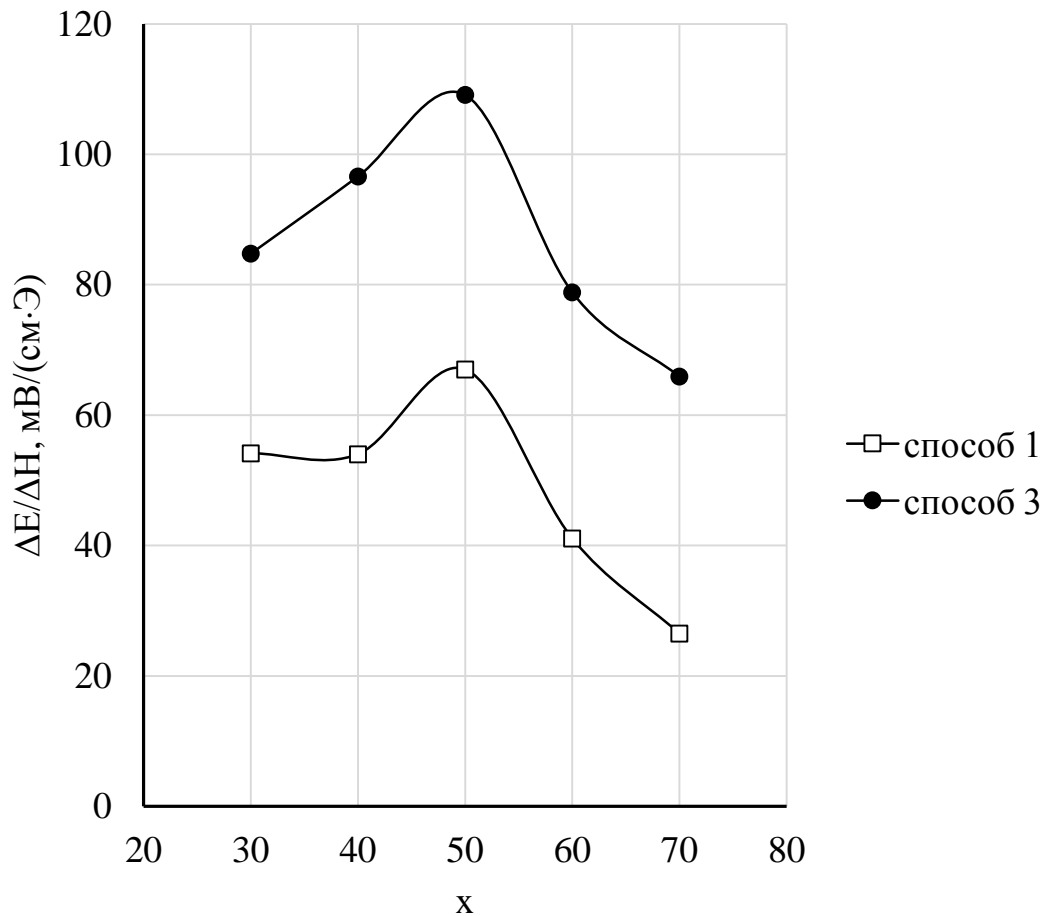


Рис. VII.3.4. Концентрационные зависимости продольного МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композиционной керамики x масс.% ЦТСНВ-1 + $(1-x)$ масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ изготовленной способами 1 и 3.

Для удобства сравнения в таблице VII.3.1 представлены диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ характеристики образцов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$, изготовленных способами 1-4. Можно видеть, что композиты, изготовленные способами 2 и 4 как по пьезопараметрам, так и по величине МЭ эффекта существенно уступают материалам, полученным способами 1 и 3, по вышеописанным причинам.

Таблица VII.3.1. Диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие и магнитоэлектрические свойства композитов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$, полученных различными способами

способ	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$tg\delta$	K_p	$-d_{31}$, пКлН	d_{33} , пКлН	$-g_{31}$, мВ·м/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	$H_{см.}$, кА/м
1	150	0.14	0.10	9	18	7.1	14.7	10	70	60-80
2	225	0.25	0.09	8.3	-	4.1	-	8.8	13	80-100
3	180	0.09	0.12	15	32	12	26	12	110	70-90
4	370	0.54	0.08	8.4	-	2.6	-	8.6	4	90-110

Итак, наибольшей МЭ активностью обладают композиты со структурой «ядро – оболочка» с преимущественным типом связности 0-3 (зерна ЦТС в матрице феррита) с равным массовым соотношением фаз, изготовленные из порошка ЦТСНВ-1, полученного твердофазным способом и предварительно прокаленного при 1180-1200°C, и тонкодисперсного порошка феррита, полученного золь-гель-методом. Следующим шагом, направленным на улучшение МЭ свойств композиционной керамики, может быть оптимизация пьезоэлектрической составляющей гетерофазных структур. Для этого на основе пьезоматериалов ЦТС различных марок, резко отличающихся по свойствам (таблица III.3), способом 3 и для сравнения способом 1 были изготовлены смесевые композиты 50 масс.% ЦТС+ 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$.

Согласно данным РФА, посторонних фаз ни в одном из типов композитов не обнаружено. В то же время практически во всех случаях фаза ЦТС в составе композитов, изготовленных способом 1, претерпевает заметные изменения, а именно наблюдается уменьшение или исчезновение искажений элементарных ячеек перовскита, характерных для чистых фаз, а в ряде случаев и изменение характера искажений (рис.VII.3.5, профили 1). В композитах, изготовленных способом 3 (рис.5, профили 2), напротив, фаза ЦТС в целом сохраняет искажения, присущие чистым пьезоэлектрикам, прежде всего благодаря снижению температуры спекания МЭ керамики за счет применения тонкодисперсного порошка феррита. Но при внимательном рассмотрении можно увидеть, как и в случае МЭ керамики на основе ЦТСНВ-1, некоторое размытие рефлексов в низкоугловую область (например, композиты на основе ЦТС-36, ЦТССТ-2) вплоть до образования по границам зерен перовскитоподобной фазы нового состава, представленной на дифрактограммах обособленными рефлексами (МЭ композиты на основе ЦТССТ, ЦТСтБС-2). Иногда происходит небольшое уменьшение степени тетрагонального искажения, что наиболее характерно для МЭ гетероструктур на основе сегнетожестких пьезоматериалов (МЭ керамики на основе ЦТС-83г, ЦТСБ, ЦТС-24).

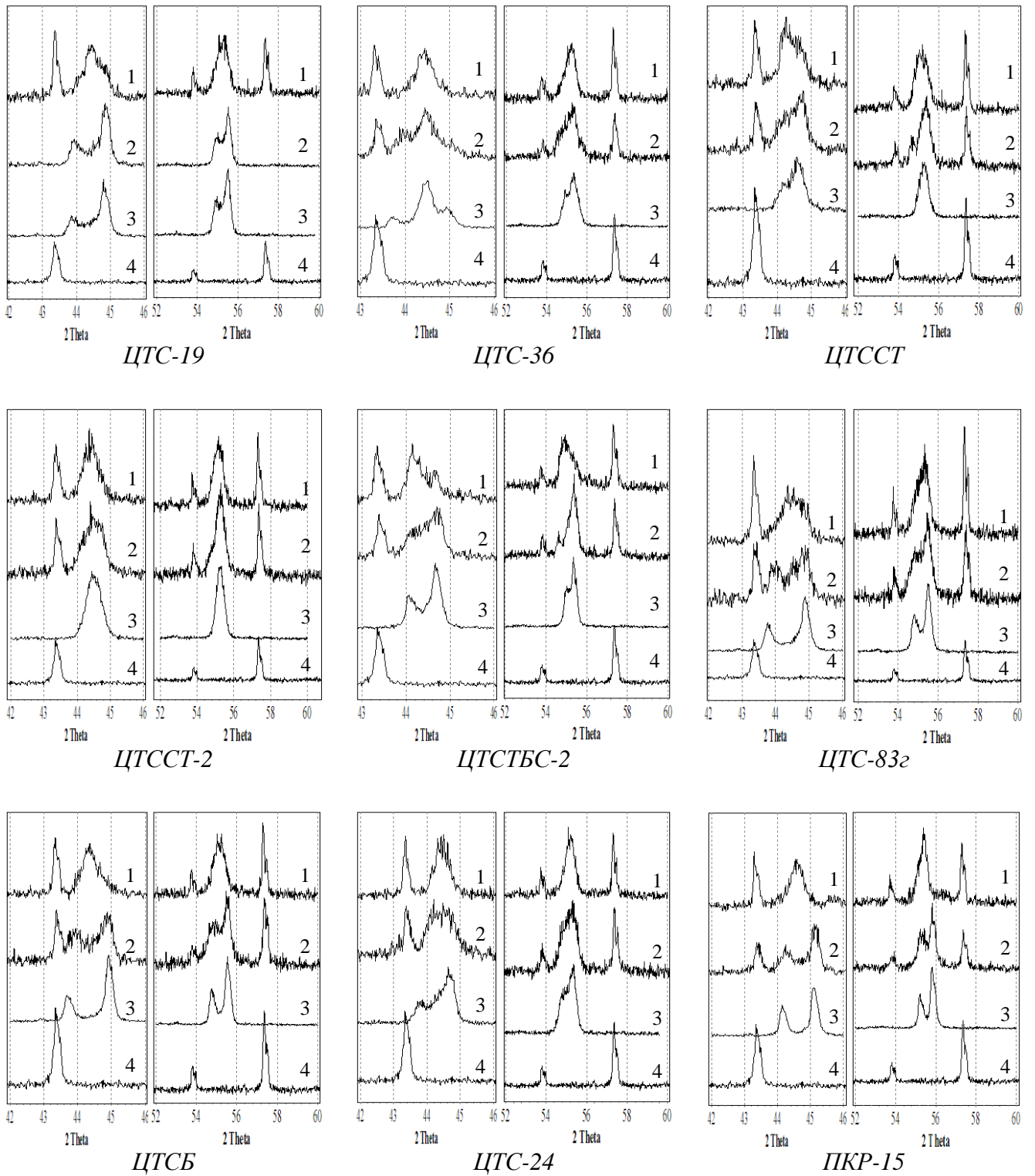


Рис. VII.3.5. Фрагменты дифрактограмм композитов

50 масс.% ЦТС + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Si_{0.1}Fe_{1.9}O_4$, изготовленных способами 1 и 3 (профили 1 и 2 соответственно), и чистых пьезоматериалов ЦТС и феррита (профили 3 и 4 соответственно)

Таблица VII.3.2. Диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства смесевых композитов
50 масс.% ЦТС + 50 масс.% $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cu_{0,1}Fe_{1,9}O_{4,8}$

Марка ЦТС	способ	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	$\varepsilon/\varepsilon_0$	K_p	$-d_{31}$, пКл/Н	d_{33} , пКл/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н	g_{33} , мВ·м/Н
ЦТС-19	1	60	150	0.055	3.5	4.3	2.6	3.3
	3	131	140	0.115	7.5	32.3	6.1	26.0
ЦТСНВ1	1	68	173	0.088	6.3	8.8	4.1	11.5
	3	113	197	0.112	8.8	34.3	5.1	19.9
ЦТС-36	1	40	123	0.057	3.5	3.1	3.3	2.8
	3	104	143	0.090	6.3	25.0	5.0	19.9
ЦТССТ	1	33	284	0.082	7.2	9.4	2.8	3.7
	3	98	170	0.106	5.5	36.5	4.1	18.2
ЦТССТ-2	1	26	355	0.096	9.4	7.4	4.0	10.1
	3	96	190	0.106	8.8	35.7	5.2	21.3
ЦТСТБС-2	1	31	284	0.079	6.8	9.5	1.8	2.6
	3	83	163	0.091	7.0	31.7	4.9	21.9
ЦТС83г	1	19	135	0.057	3.6	2.7	3.1	2.8
	3	82	158	0.117	9.2	22.5	6.6	16.1
нЦТС1м	1	32	349	0.081	8.0	12.8	9.6	2.6
	3	74	278	0.088	7.5	20.3	3.1	8.3
ЦТСБ	1	25	147	0.050	3.2	2.9	2.4	2.2
	3	60	124	0.114	6.6	12.0	6.2	11.2
ЦТС-24	1	42	128	0.049	2.8	4.8	2.5	4.3
	3	50	167	0.073	5.5	15.0	3.2	9.0
ПКР-15	1	19	124	0.052	3.1	2.8	2.9	2.3
	3	41	132	0.115	8.7	35.5	7.3	26.8

В таблице VII.3.2 приведены диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ параметры полученных композитов. Как и в случае МЭ композитов на основе ЦТСНВ-1, наибольшим коэффициентом МЭ преобразования обладает МЭ керамика, изготовленная способом 3 и имеющая преимущественный тип связности 0-3, на основе сегнетомягких пьезоматериалов системы ЦТС. Во всех случаях композиты, изготовленные способом 3, имеют более высокие пьезопараметры по сравнению с полученными способом 1, что свидетельствует о более

качественной поляризации МЭ керамики. Снижение температуры спекания МЭ керамики способствует уменьшению содержания примеси Fe^{2+} в ферритовой компоненте и позволяет сделать процедуру поляризации композитов более эффективной.

Итак, из данных таблицы VII.3.2 видно, что наряду с композитами на основе ЦТСНВ-1 наибольшую МЭ эффективность демонстрирует МЭ керамика, в состав которой входят сегнетомягкие пьезоэлектрики ЦТС-19 и ЦТС-36. Композиты на основе этих пьезоматериалов были исследованы более детально с целью выяснения влияния массового содержания фаз на их свойства.

На рис.VII.3.6 представлены микрофотографии керамических образцов 50 масс.% ЦТС-36 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_4$, полученных способами 1 и 3, а далее на рис.VII.3.7-VII.3.8 – микрофотографии композитов на основе ЦТС-19 в широком концентрационном диапазоне. Можно видеть, что микроструктура керамики, изготовленной способами 1 и 3, заметно отличается. Если у МЭ керамики, изготовленной способом 1, размер частиц пьезоэлектрика и феррита мало отличаются между собой и вследствие этого реализуется преимущественно тип связности 3-3, то в композитах, полученных способом 3, за счет мелкокристалличности фазы феррита связность 0-3 можно считать преобладающей.

На рис.VII.3.9,а представлены концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости композитов $(100-x)$ масс.% ЦТС + x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ на основе ЦТС-19 и ЦТС-36, изготовленных способами 1 и 3. Как и в случае композитов на основе ЦТСНВ-1 (рис.VII.3.3,а), для композитов на основе одного и того же пьезоматериала значения ϵ/ϵ_0 слабо зависят от способа изготовления, и на рисунке приведены кривые, усредняющие значения ϵ/ϵ_0 для двух способов по каждому из видов композитов. Как и следовало ожидать, композиты с ЦТС-19 имеют несколько более высокие значения диэлектрических проницаемостей по сравнению с керамикой на основе ЦТС-36, т.к. собственная диэлектрическая ЦТС-19 примерно в 3 раза выше, чем у ЦТС-36 (см. таблицу III.3). Соответственно композиты на основе ЦТСНВ-1 имеют промежуточные значения диэлектрических проницаемостей, как и собственно данный пьезоматериал.

На рис.VII.3.9,б-е показаны графики изменения пьезопараметров композитов $(100-x)$ масс.% ЦТС-19 + x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ на основе ЦТС-19 и ЦТС-36, изготовленных способами 1 и 3. Можно видеть, что несмотря на различия в свойствах чистых пьезоматериалов, МЭ керамика на их основе, изготовленная одним и тем же способом, при одинаковых значениях x демонстрирует довольно близкие пьезоконстанты, поэтому в большинстве случаев приведены усредняющие графики. Однако способ изготовления МЭ композитов и достигаемый при этом тип связности оказывают существенное влияние на

пьезохарактеристики композитов. Отчетливо видно, что способ 3, как и в композитах на основе ЦТСНВ-1, позволяет улучшить все пьезопараметры не менее чем в 2-3 раза.

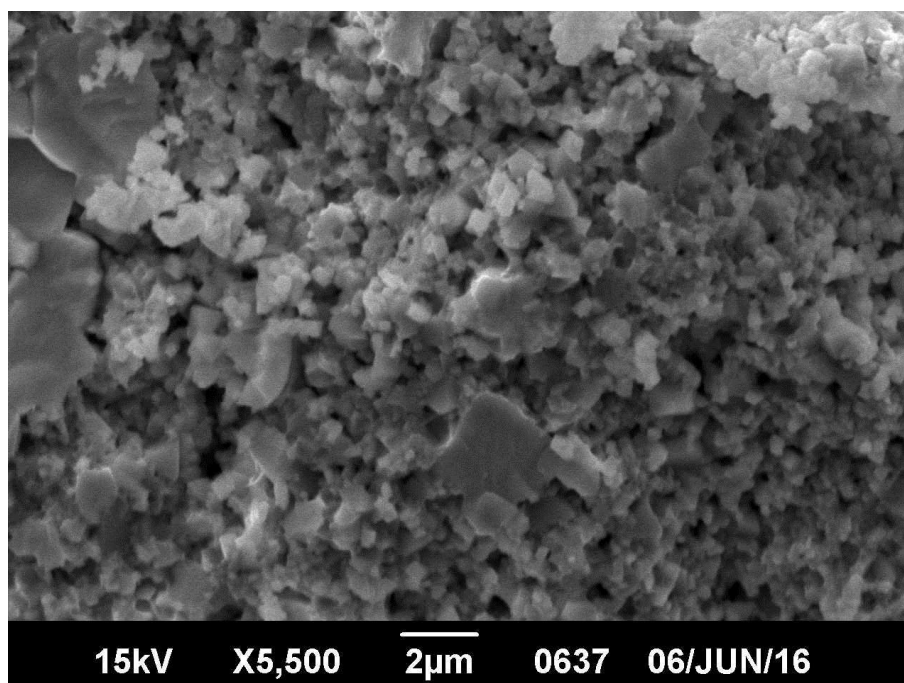
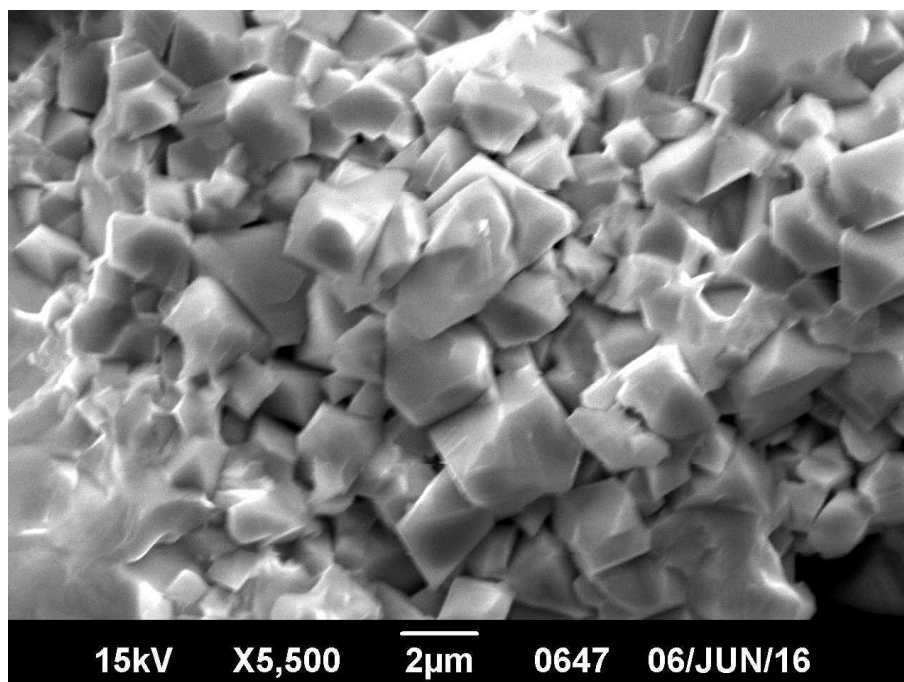
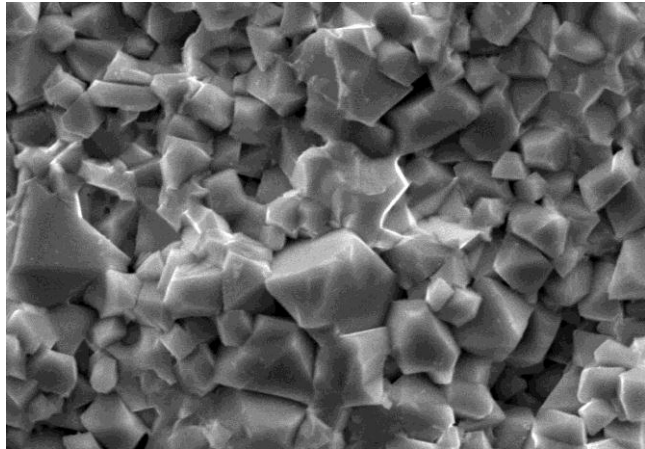
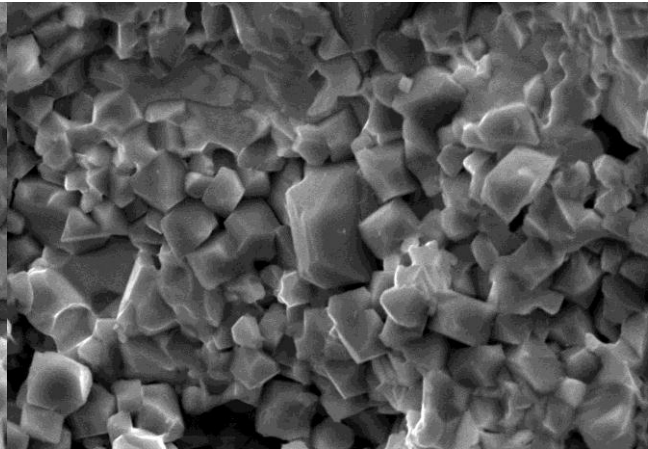


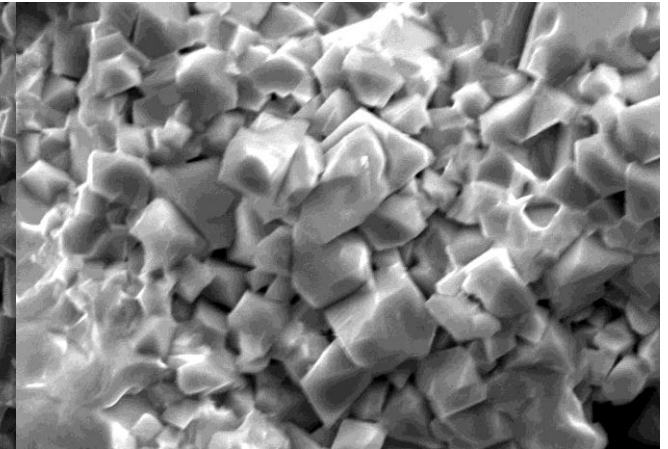
Рис. VII.3.6. Микрофотографии МЭ композиционной керамики 50 масс.% ЦТС-19 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-d}$, изготовленной способами 1 (а) и 2 (б).

а, $x = 30$ 

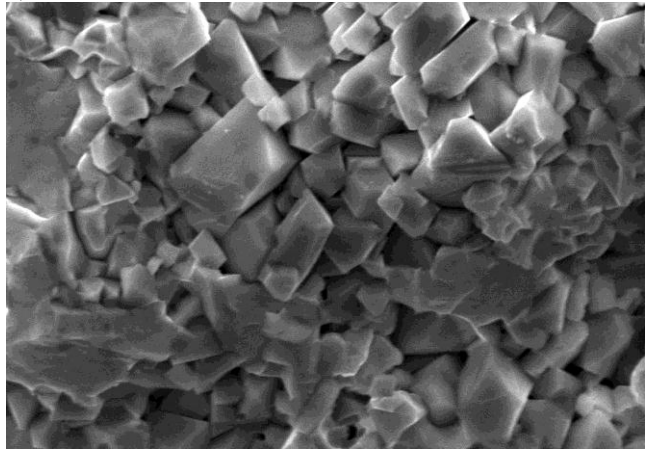
15kV X5,500 2µm 0729 01/JUL/16

б, $x = 40$ 

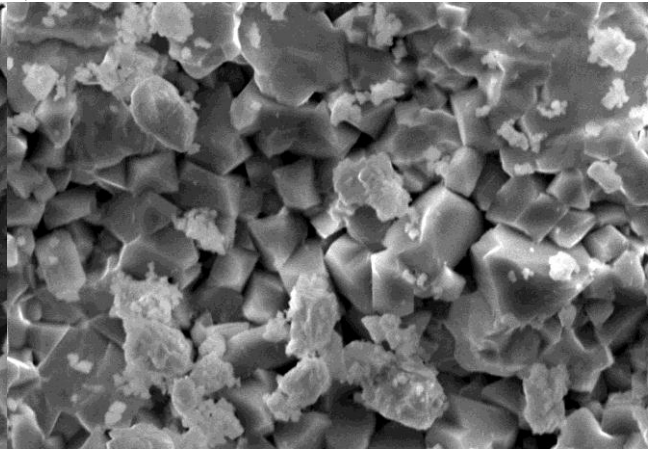
15kV X5,500 2µm 0722 01/JUL/16

в, $x = 50$ 

15kV X5,500 2µm 0647 06/JUN/16

г, $x = 60$ 

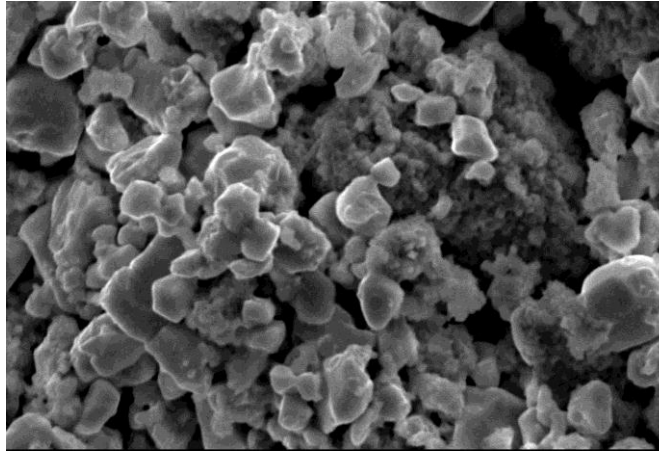
15kV X5,500 2µm 0716 01/JUL/16

д, $x = 70$ 

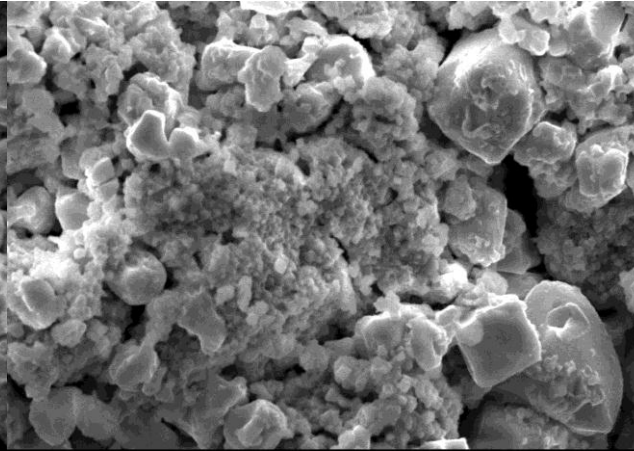
15kV X5,500 2µm 0710 01/JUL/16

Рис.VII.3.7.

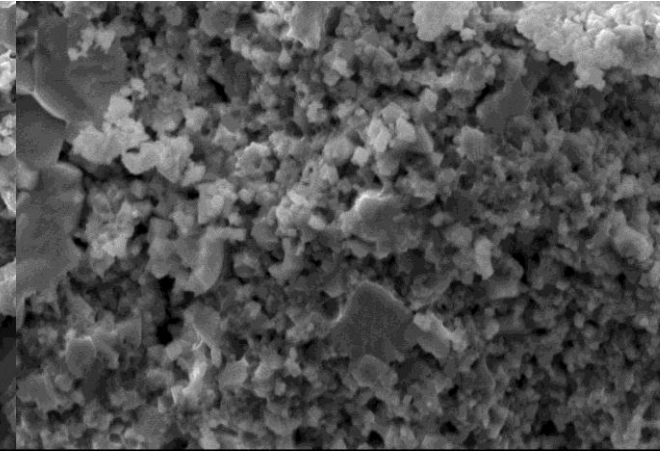
Микрофотографии МЭ керамики
 $(100-x)$ масс.% ЦТС-19
 + x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$
 полученной способом 1

$a, x = 30$ 

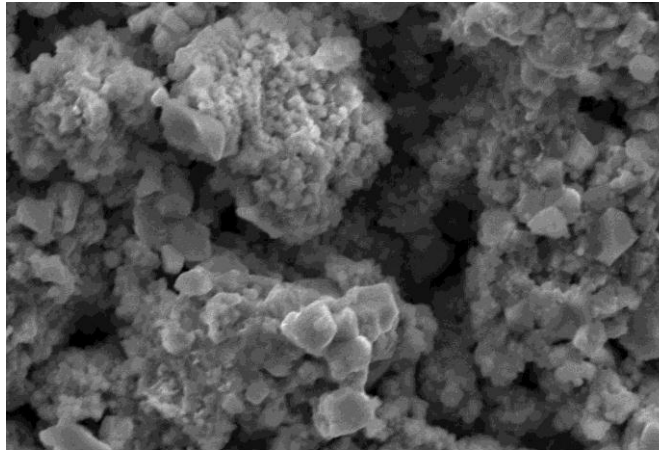
15kV X5,500 2μm 0705 30/JUN/16

 $b, x = 40$ 

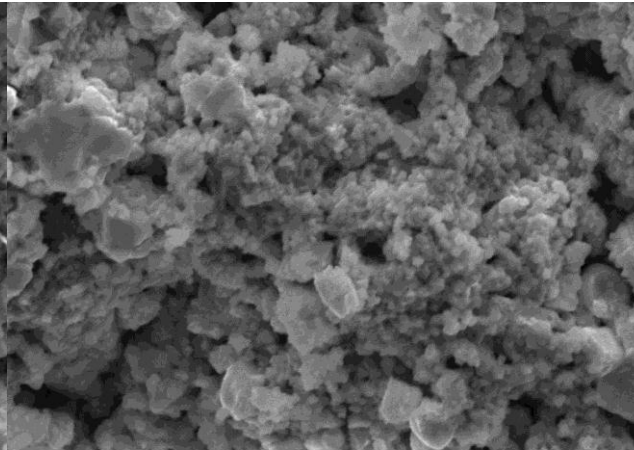
15kV X5,500 2μm 0699 30/JUN/16

 $в, x = 50$ 

15kV X5,500 2μm 0637 06/JUN/16

 $г, x = 60$ 

15kV X5,500 2μm 0693 30/JUN/16

 $д, x = 70$ 

15kV X5,500 2μm 0687 30/JUN/16

Рис.VII.3.8.

*Микрофотографии МЭ керамики
(100-x) масс.% ЦТС-19
+ x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$
полученной способом 3*

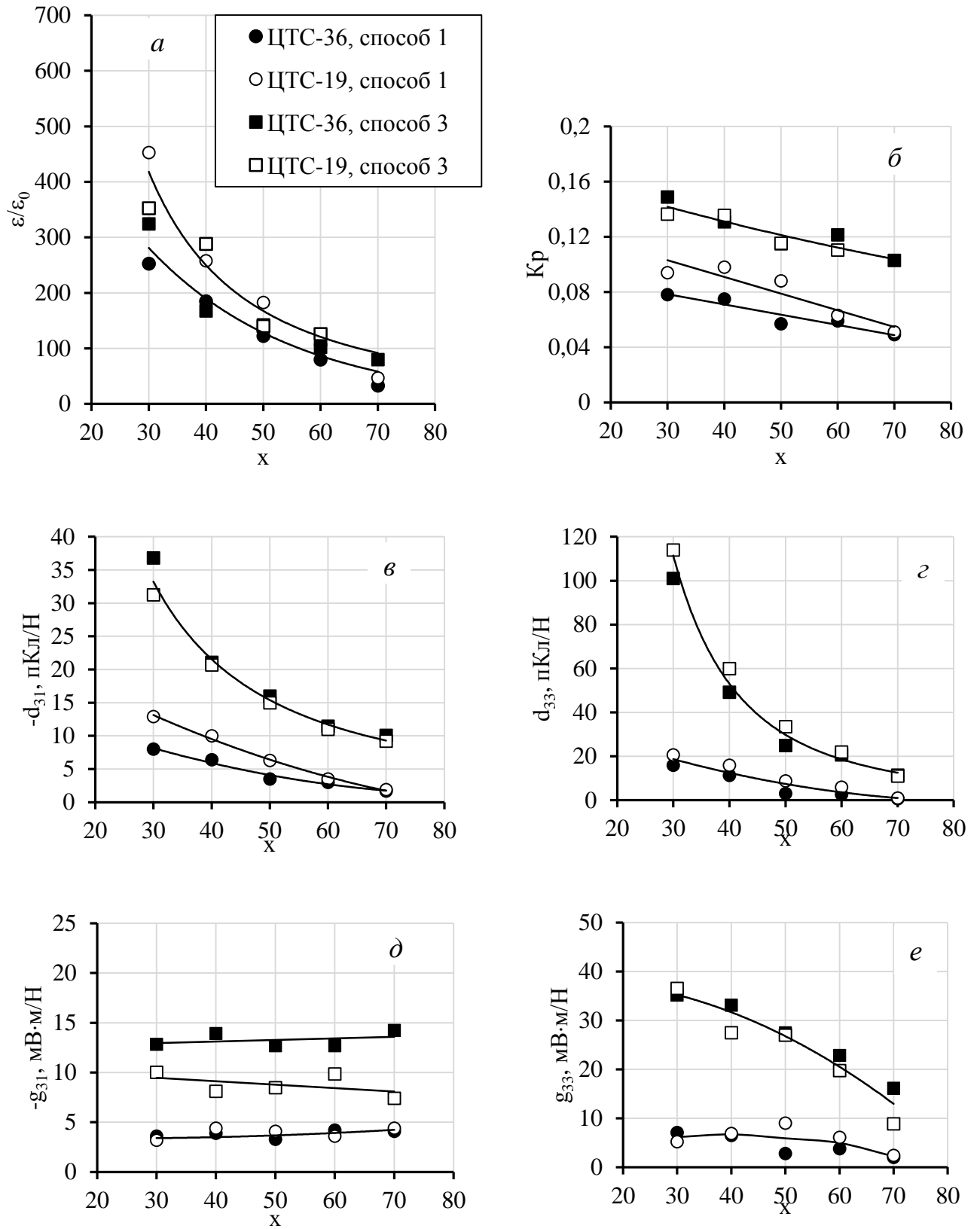


Рис. VII.3.9. Концентрационные зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств МЭ керамики $(100-x)$ масс.% ЦТС + x масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$ изготовленной способами 1 и 3.

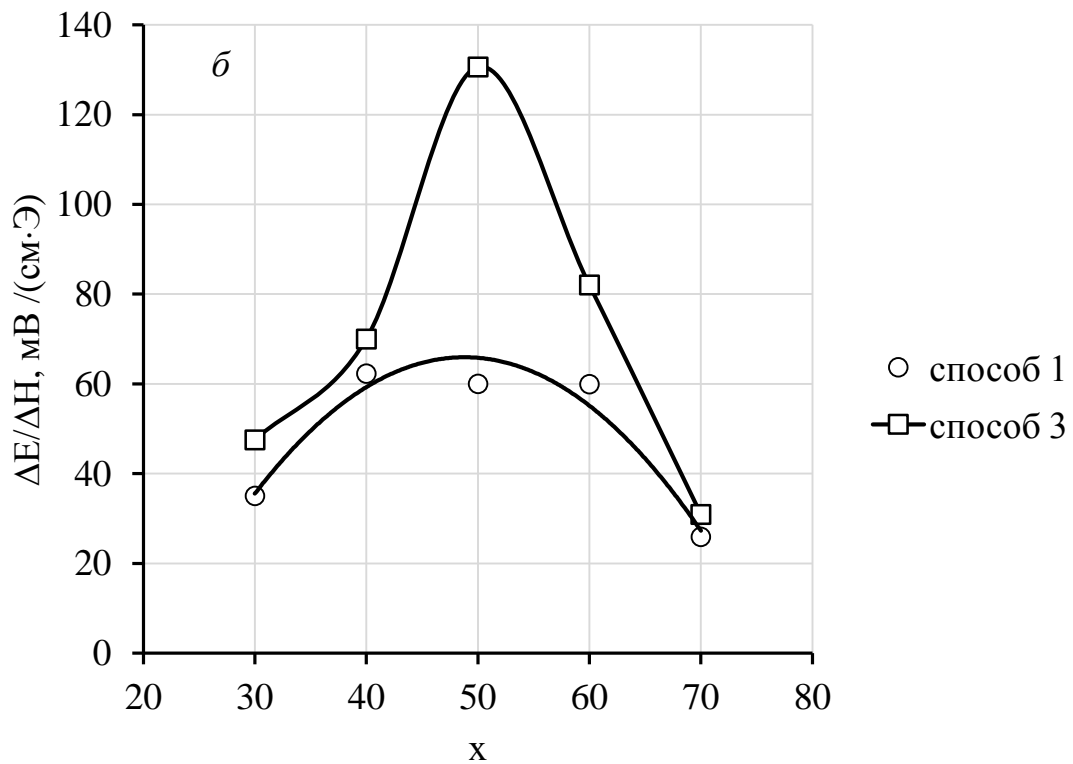
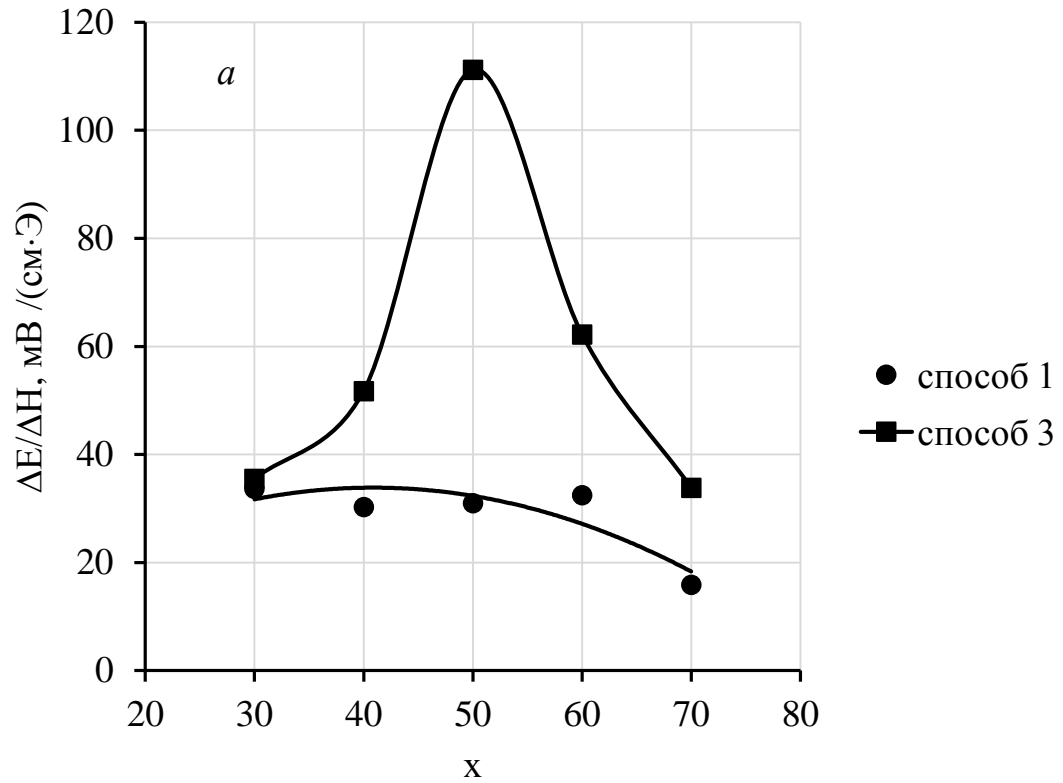


Рис. VII.3.10. Концентрационные зависимости продольного МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композиционной керамики $(100-x)$ масс.% ЦТС + x масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, изготовленной способами 1 и 3, а – ЦТС-36, б – ЦТС-19.

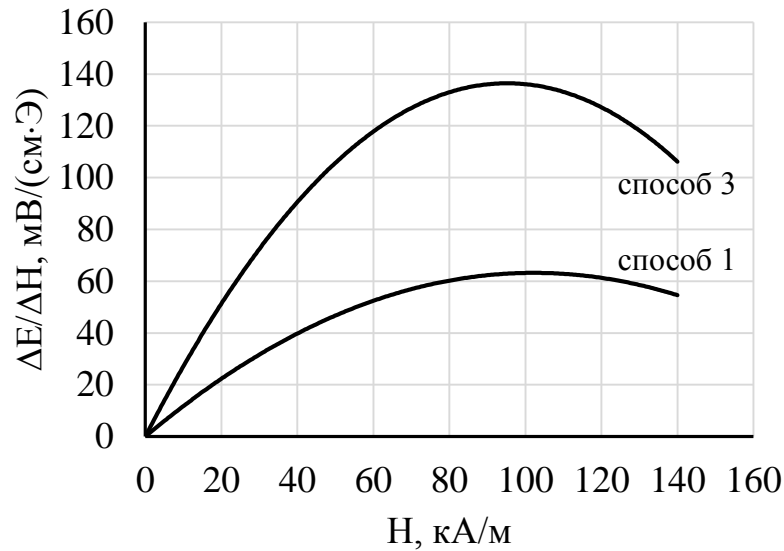


Рис. VII.3.11. Зависимость МЭ коэффициента от напряженности подмагничивающего поля МЭ композиционной керамики 50 масс.% ЦТС-19 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-d}$, изготовленной способами 1 и 3.

Следствием улучшения пьезопараметров является увеличение коэффициентов МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ в случае композитов, изготовленных способом 3, по сравнению с МЭ керамикой, полученной способом 1. На рис. VII.3.10, а-б представлены концентрационные зависимости $\Delta E/\Delta H$ для исследуемых ЦТС-19- и ЦТС-36-содержащих композитов. Максимумы коэффициентов МЭ преобразования наблюдаются у МЭ керамики с равным массовым содержанием пьезоэлектрика и феррита, при этом для образцов со связностью 0-3 значения $\Delta E/\Delta H$ в 2-2.5 раза выше, чем для композитов со связностью 3-3.

На рис. VII.3.11 приводятся графики изменения МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ в зависимости от напряженности постоянного подмагничивающего поля $H_{см}$ для композиционной керамики 50 масс.% ЦТС-19+ 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-d}$. Они проходят через максимум, при этом оптимальные значения подмагничивающего поля $H_{см}$ мало отличаются для образцов, изготовленных способами 1 и 3. Аналогичные зависимости получены и для МЭ композитов на основе ЦТСНВ-1 и ЦТС-36.

VII.4. Бесвинцовые магнитоэлектрические композиты на основе ниобатов щелочных металлов

В данном разделе представлены результаты исследования МЭ гетерофазных мультиферроичных систем x масс.% $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ + $(100-x)$ масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ ($y = 0.015, 0.05, 0.10$; $x = 30, 40, 50, 60$ и 70 масс.%).

Предварительно были изучены пьезоматериалы $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ ($y = 0, 0.5, 1.0$,

1.5, 2.0, и 2.5 ат.%), описанные в работе [411]. В данной системе имеется морфотропный фазовый переход из тетрагональных в орторомбические твердые растворы при $y = 1.0-1.5$ ат.%, при этом составы, принадлежащие морфотропной области, как и следовало ожидать, демонстрируют максимальные пьезосвойства, значения которых представлены в таблице VII.4.1. Среди приведенных в таблице параметров необходимо обратить особое внимание на то, что пьезочувствительность g_{33} обсуждаемых пьезоматериалов составляет ~ 40 мВ·м/Н, что совпадает с g_{33} свинецсодержащей керамики марки ЦТС-36, имеющей рекордную пьезочувствительность среди материалов на основе ЦТС (для сравнения свойства ЦТС-36 также приведены в таблице VII.4.1). Кроме того, керамика $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ имеет сравнительно невысокие температуры спекания (1020-1080°C), что должно способствовать уменьшению нежелательных последствий межфазного легирования при высокотемпературном обжиге композиционных смесей.

Пьезоматериалы $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ с $y = 0.015; 0.05; 0.10$ и 0.15 и феррит $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ синтезировали из оксидов и карбонатов. Необходимые количества реагентов после тщательного перетирания и брикетирования прокаливали – $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ при 800, $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ при 900-1000°C в течение 7-8 часов (с промежуточным помолом). Полноту протекания синтеза контролировали методом РФА. С целью изучения электрофизических свойств из порошков пьезоматериалов спекали керамические образцы при температуре 1050°C в течение 2 часов.

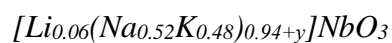
При изготовлении композиционной керамики x масс.% $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ необходимые количества порошков соответствующих пьезоматериалов и феррита тщательно смешивали, прессовали и спекали при температуре 1000°C ($y = 0.05$ и 0.10) и 1050°C ($y = 0.015$) в течение 2 часов. Полученную после спекания керамику $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ и композиционные образцы x масс.% $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ после механической обработки и нанесения электродов поляризовали в среде хлороформа в импульсном режиме в течение 3 минут в полях 2-3 кВ/мм.

Пьезоэлектрические и композиционные материалы исследовали методом РФА, изучали диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства композиционной керамики, как это описано в разделе V.

Согласно данным работы [411], наилучшими пьезосвойствами обладают пьезоматериалы $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ с $y = 0.01-0.015$, однако в рамках настоящего исследования их пьезопараметры, к сожалению, воспроизвести не удалось. Поэтому были предприняты попытки коррекции состава $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ по значению y . В таблице VII.4.1 представлены

электрофизические свойства описанного в работе [411] материала с $y = 0.015$, а также пьезоматериалов, изготовленных нами. Из приведенных данных видно, что до $y = 0.1$ наблюдается улучшение пьезосвойств материалов, при этом по величине пьезочувствительности g_{33} материал KLNN10 близок к описанному в работе [411] составу $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$ с $y = 0.015$. Дальнейшее повышение y (до 0.15) приводит к ухудшению качества спеченных образцов (керамика получается дефектной, рыхлой) и, как следствие, ее пьезопараметров.

Таблица VII.4.1. Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства пьезоматериалов



Обозначение пьезоматериала	y	$\varepsilon/\varepsilon_0$	K_p	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	lgR
ЦТС-36	-	660	0.6	240	40	-
KLNN1.5, [411]	0.015	780	0.45	275	40	-
KLNN1.5	0.015	430	0.17	64	17	9.5
KLNN5	0.05	390	0.25	105	30	11.2
KLNN10	0.1	510	0.3	180	40	11.1

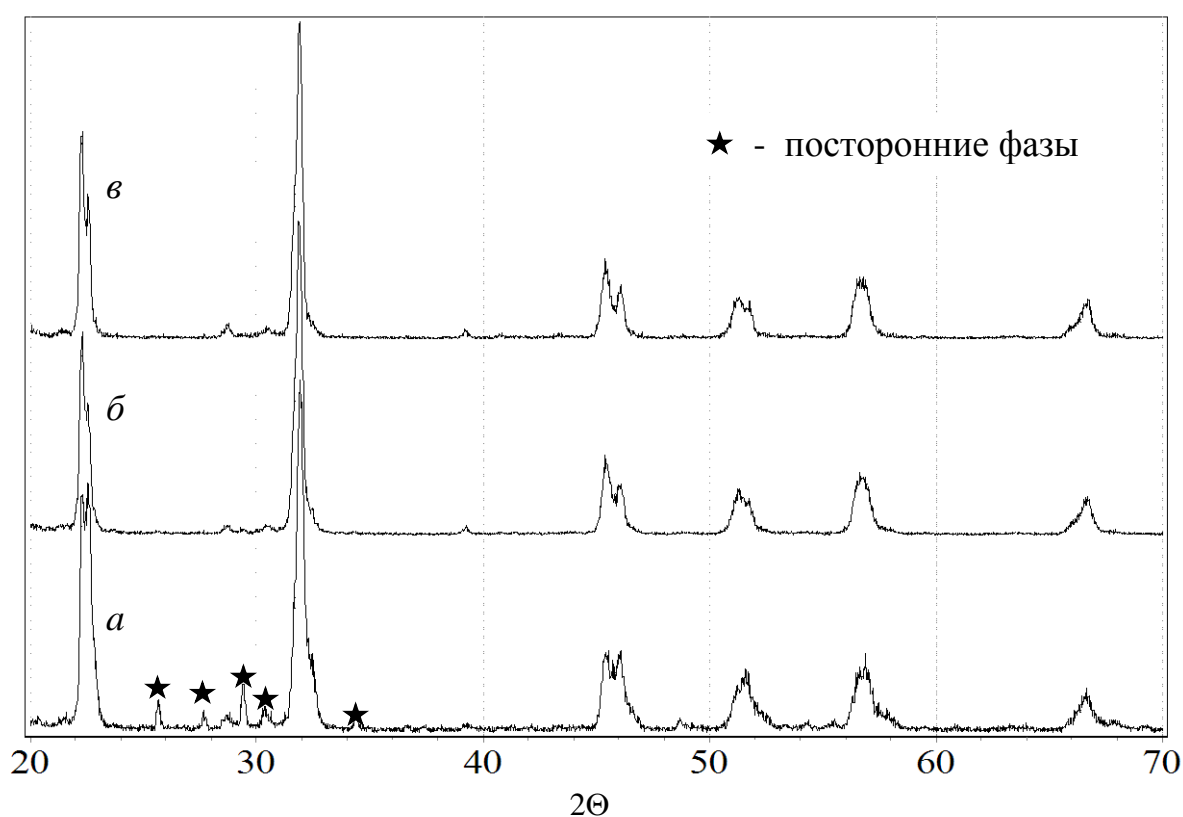


Рис. VII.4.1. Дифрактограммы пьезоматериалов $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$,

$a - y = 0.015$, $b - y = 0.05$, $c - y = 0.1$

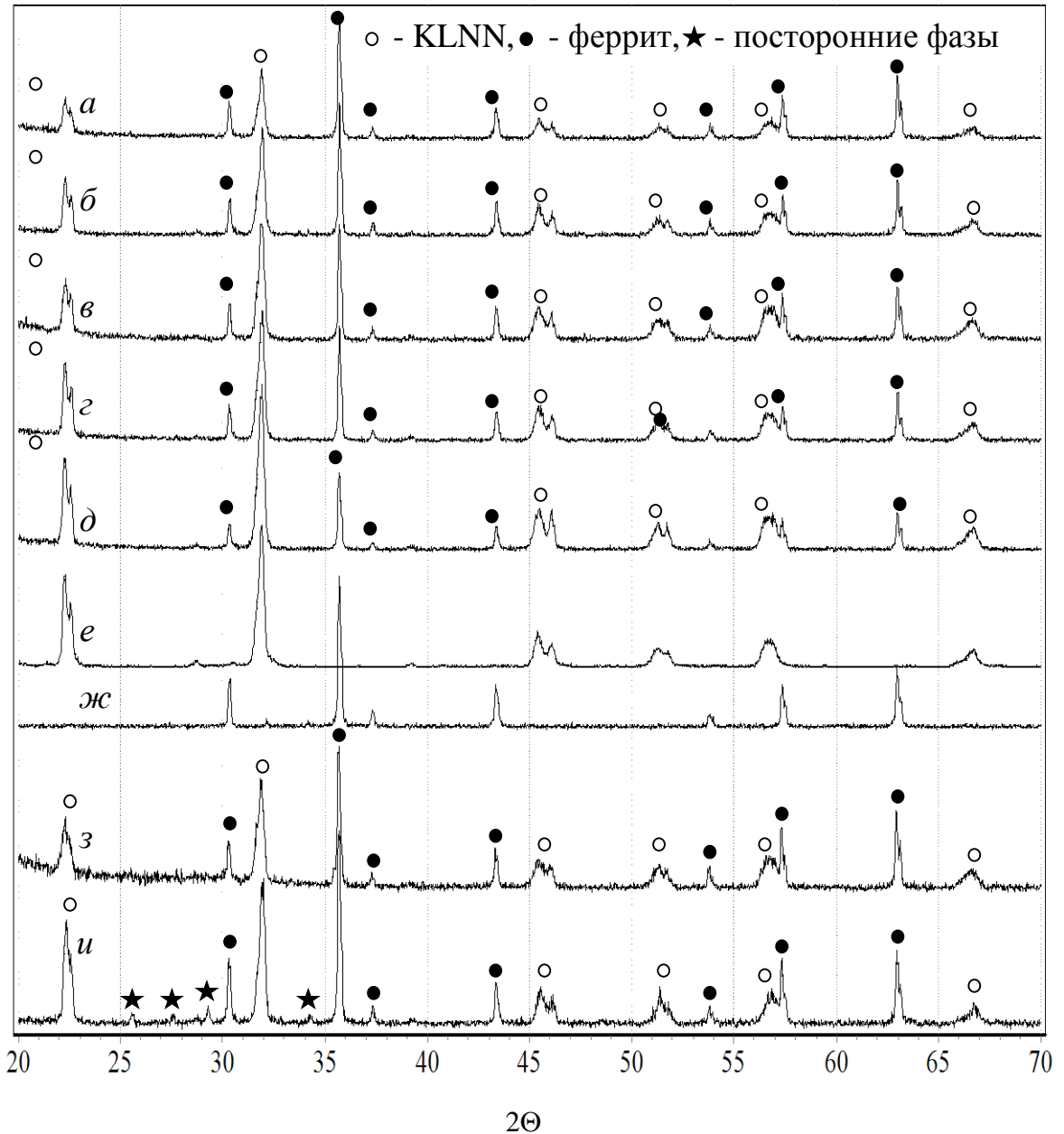


Рис.VII.4.2. Дифрактограммы МЭ керамики

x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

a - $x = 30$, $б$ - $x = 40$, $в$ - $x = 50$, $г$ - $x = 60$, $д$ - $x = 70$; e - KLNN10, $ж$ – феррит;

$з$ - 50 масс.% KLNN5 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$;

$и$ - 50 масс.% KLNN1,5 + 50 масс.% $Ni_{0.9}Cu_{0.1}Co_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

РФА показал, что синтезированный нами KLNN1.5 содержит небольшие количества примесей (рис.VII.4.1,а), от которых удастся полностью избавиться лишь при увеличении значения y (рентгенограммы составов KLNN5 и KLNN10, рис.VII.4.1,б-в). Сравнение характера расщепления рефлексов с данными РФА, приведенными в работе [411], показывает, что полученный нами пьезоматериал KLNN1.5, как и описанный в [411], принадлежит к

тетрагонально-ромбоэдрической морфотропной области или находится в непосредственной близости от нее, а KLNN5 и KLNN10 имеют орторомбическое искажение.

На основе всех изготовленных в настоящей работе пьезоматериалов была получена МЭ композиционная керамика x масс.% KLNN (KLNN1.5, KLNN5 и KLNN10) + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ с $x = 30, 40, 50, 60, 70$ масс.% и изучены ее электрофизические и МЭ свойства. На рис.VII.4.2,а-д представлены дифрактограммы композитов различного состава на основе KLNN10, здесь же для удобства сравнения представлены рентгенограммы чистых пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, KLNN10 и феррита (рис.VII.4.2,е-ж), а далее на рис.VII.4.2,з-и - дифрактограммы образцов с равным массовым содержанием фаз на основе пьезоматериалов KLNN1.5 и KLNN5.

На примере МЭ керамики x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ отчетливо видно, что образцы не содержат признаков присутствия посторонних фаз, пики магнитострикционной и пьезоэлектрической компонент практически не смещены относительно чистых фаз, соотношение рефлексов пьезоэлектрика и феррита изменяется в соответствии с изменением состава образцов, т.е. с ростом содержания феррита закономерно увеличивается интенсивность его рефлексов, в то время как интенсивность пиков KLNN снижается. Таким образом, можно утверждать, что химическое взаимодействие между фазами композитов во всем диапазоне x отсутствует. То же относится к МЭ керамике на основе KLNN1.5 и KLNN5, с той лишь разницей, что в композитах, содержащих KLNN1.5, сохраняются те же примесные фазы, что и в исходном пьезоматериале.

На рис.VII.4.3 представлены концентрационные зависимости электрофизических свойств МЭ композиционной керамики x масс.% KLNN + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$.

С ростом содержания пьезоэлектрических составляющих закономерно увеличивается удельное электрическое сопротивление (рис.VII.4.3,а) и диэлектрическая проницаемость (рис.VII.4.3,б), уменьшается тангенс угла диэлектрических потерь (рис.VII.4.3,в), т.к. собственное сопротивление и диэлектрическая проницаемость KLNN существенно выше, чем у феррита, а тангенс угла диэлектрических потерь ниже. С увеличением x , как и следовало ожидать, увеличивается пьезомодуль d_{33} (рис.VII.4.3,г), причем при $x < 50$ все четыре графика $d_{33}(x)$ практически совпадают между собой. Однако, когда содержание KLNN велико, пьезомодули композитов находятся в полном соответствии с пьезомодулями чистых пьезоматериалов, т.е. у композитов на основе KLNN10 они наиболее высоки. Пьезочувствительность g_{33} (рис.VII.4.3,д) проходит через максимум и лишь для композиционной керамики на основе KLNN10 она непрерывно увеличивается по мере повышения x . В целом пьезочувствительность композитов также коррелирует с пьезочувствительностью чистых пьезоматериалов, т.е. у композитов на основе KLNN10 при большом содержании пьезофазы она наиболее высока.

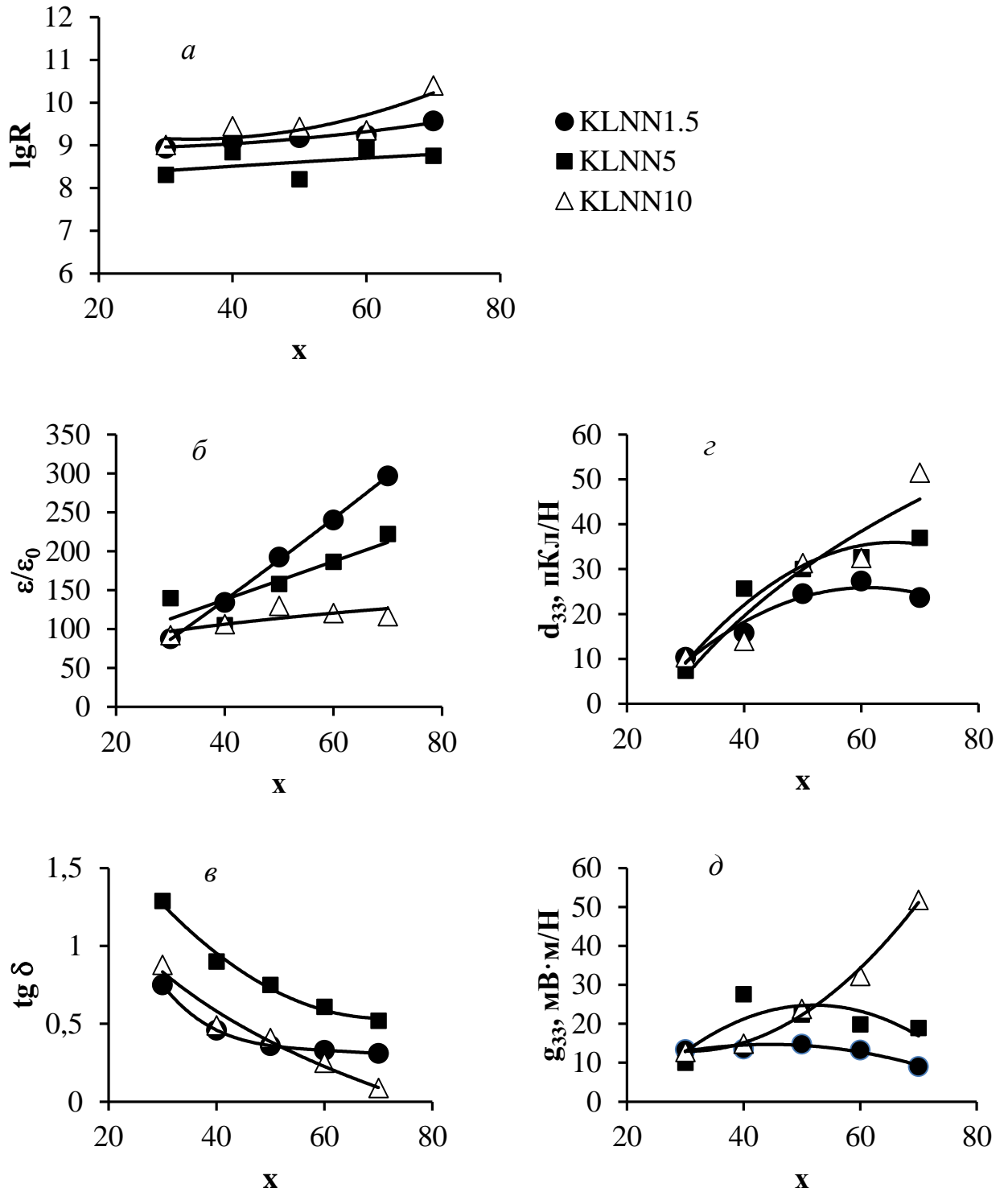


Рис. VII.4.3. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ (а), диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 (б), тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (в), пьезомодуля d_{33} (г) и пьезочувствительности g_{33} (д)

МЭ композитов x масс. % KLNN (KLNN1.5, KLNN5, KLNN10)

+ (100- x) масс. % $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$

Далее на рис. VII.4.4 представлены концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов x масс.% KLNN10 (KLNN1.5, KLNN5, KLNN10) + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$ при оптимальных значениях подмагничивающего поля $H_{см}$. Зависимости $\Delta E/\Delta H(x)$ проходят через максимум при $x = 40-60$ масс.%. Наибольшей эффективностью МЭ преобразования, как и следовало ожидать, обладают композиты системы x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.%, обладающие лучшими пьезосвойствами.

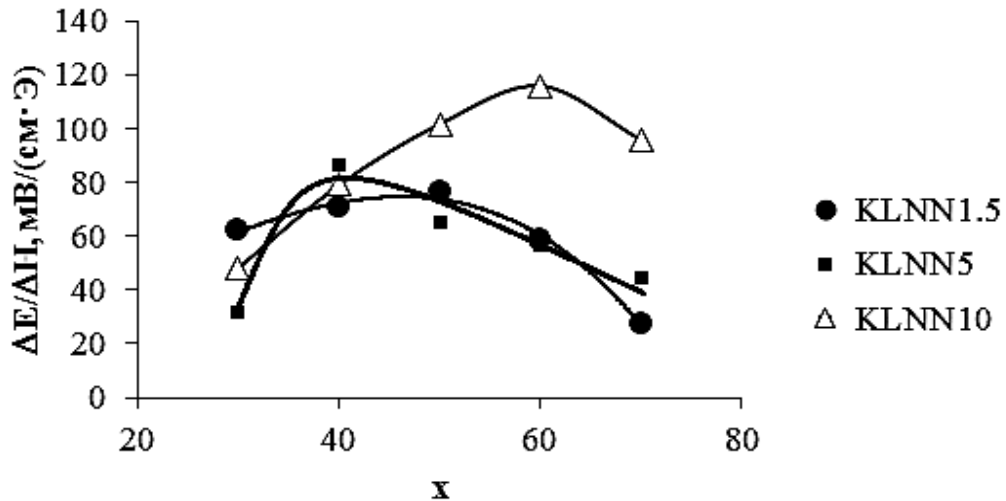


Рис. VII.4.4. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов x масс.% KLNN (KLNN1.5, KLNN5, KLNN10) + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$ при оптимальных значениях подмагничивающих полей $H_{см}$.

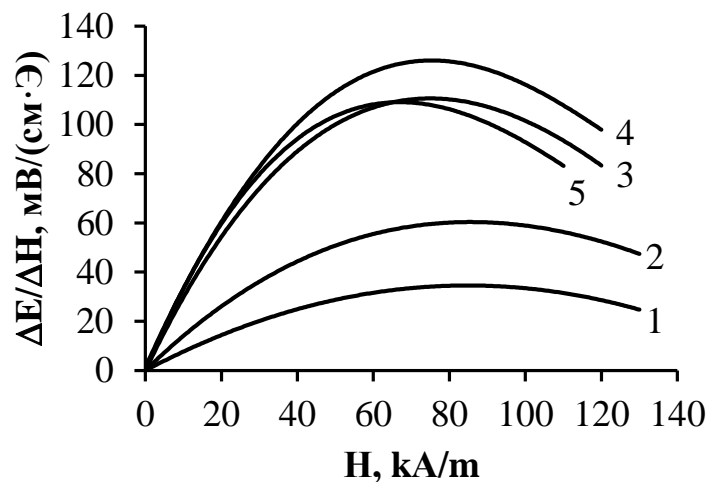


Рис. VII.4.5. Зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ от напряженности постоянного магнитного поля композитов x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4.8}$
1 - $x = 30$, 2 - $x = 40$, 3 - $x = 50$, 4 - $x = 60$, 5 - $x = 70$.

На рис. VII.4.5 приводятся графики изменения МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ в зависимости от напряженности постоянного подмагничивающего поля H для композиционной керамики x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$. Они приходят через максимум, при этом с увеличением x наблюдается слабая тенденция к снижению оптимальных значений подмагничивающего поля $H_{см}$. Аналогичные зависимости получены и для МЭ композитов на основе KLNN5 и KLNN1.5, и на рис. VII.4.6 приводятся графики изменения оптимальных значений напряженностей постоянных подмагничивающих полей H_{max} от состава композиционной керамики.

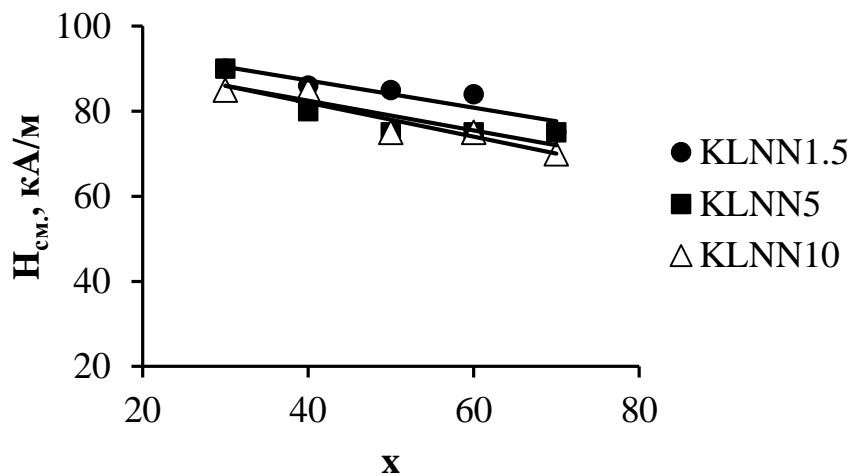


Рис. VII.4.6. Концентрационные зависимости оптимальных значений напряженностей подмагничивающего поля H_{max} , при которых наблюдается максимум МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов x масс.% KLNN (KLNN1.5, KLNN5, KLNN10) + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

Следует отметить, что в отличие от МЭ композитов x масс.% ЦТС + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_4$, описанных в разделе VII.3, попытка дополнительно улучшить эффективность МЭ преобразования композитов x масс.% KLNN10 + (100- x) масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ за счет перехода к структурам с преимущественным типом связности 0-3, не увенчалась успехом. Требуется дополнительные исследования. Несмотря на это, полученная МЭ бессвинцовая керамика имеет высокие значения коэффициентов МЭ преобразования и не уступает смесевым композитам на основе свинецсодержащих пьезоматериалов. Таким образом, ниобаты лития-натрия-калия можно признать бессвинцовыми материалами, перспективными для изготовления МЭ композиционных материалов.

VII.5. Бессвинцовые магнитоэлектрические композиты на основе модифицированного титаната натрия-висмута

В данном разделе представлены результаты исследования бессвинцовых МЭ керамических смесевых композитов, в которых в качестве пьезоэлектрической компоненты используются известные из литературы твердые растворы на основе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$. Их составы представлены в таблице VII.5.1. Согласно литературным данным перечисленные материалы обладают повышенными значениями пьезопараметров, что сопоставимо с бессвинцовой пьезокерамикой на основе ниобатов щелочных металлов и рядом пьезокерамик на основе ЦТС. Так, их пьезочувствительность g_{33} находится на уровне большинства марок пьезоматериалов системы ЦТС (таблица III.3).

Таблица VII.5.1. Диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства пьезоматериалов на основе титаната натрия-висмута

состав	обозначение	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$\text{tg}\delta$, %	K_p	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	источник
$(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.92}\text{Ba}_{0.08}\text{TiO}_3 + 0.5$ мол.% Nb_2O_5	ПМ1	1230	3.9	-	149	13.7	[185]
$\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 0.5$ мол.% SrTiO_3	ПМ2	868	-	-	185	24.1	[183]
$\text{Bi}_{0.49}(\text{Na}_{0.755}\text{K}_{0.15}\text{Li}_{0.075})_{0.5}\text{Ba}_{0.02}\text{TiO}_3$	ПМ3	1040	-	-	205	22.3	[188]
96 мол.% $\text{Bi}_{0.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 +$ 4 мол.% $\text{SrTiO}_3 + 0.2$ масс.% La_2O_3	ПМ4	768	1.95	0.32	215	31.5	[214]

Представленные в таблице VII.5.1 пьезоматериалы (обозначенные как ПМ1-ПМ4) были изготовлены твердофазным способом из необходимых количеств оксидов и карбонатов. При синтезе ПМ4 добавку оксида лантана вводили в составе предварительно синтезированного ниобата лантана LaNbO_4 . Пьезоматериалы синтезировали при 900-1000°C в течение 6-8 часов с промежуточным помолом шихты.

На основе перечисленных пьезоматериалов была изготовлена традиционным твердофазным способом МЭ композиционная керамика (100-х) масс.% ПМ1-4 + х масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, режим спекания - 1050°C (2 часа), х = 30-70 с шагом 10%. При этом

использовали порошок феррита, полученный твердофазным способом из оксидов никеля, кобальта, меди и железа (при 1000°C в течение 8 часов).

Фазовый состав пьезоматериалов и МЭ композиционной керамики контролировали методом РФА. Исследовали электрофизические и МЭ свойства композитов.

На рис. VII.5.1 представлены дифрактограммы композитов 50 масс.% ПМ + 50 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$, а также рентгенограммы соответствующих чистых пьезоматериалов и феррита. Можно видеть, что в случае композитов на основе пьезоматериалов ПМ1 и ПМ2 наблюдается небольшой сдвиг рефлексов пьезокомпоненты относительно чистого пьезоматериала в сторону меньших углов, особенно в случае композитов на основе ПМ2. Причиной этого может быть легирование пьезофазы композитов составляющими феррита. Помимо этого, в обоих случаях можно заметить посторонний рефлекс при $2\Theta \approx 34.2^\circ$, наиболее выраженный в дифракционной картине композитов на основе ПМ2, свидетельствующий об образовании посторонней фазы при высокотемпературном обжиге композиционной керамики. Что касается композитов на основе ПМ3 и ПМ4, то в данном случае посторонних рефлексов не обнаружено, рефлексы фаз в композитах не смещены относительно соответствующих пиков чистых пьезоэлектриков и ферритов, что говорит об отсутствии взаимного межфазного легирования.

На основе пьезоматериалов ПМ1, ПМ2, ПМ3 и ПМ4 была получена МЭ керамика x масс.% ПМ1-4 + (100- x) масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ с различным содержанием магнитострикционной и пьезоэлектрической компонент ($x = 30-70$ с шагом 10%). Концентрационные зависимости ее свойств представлены на рис. VII.5.2.

Из графиков на рис. VII.5.2, а-б видно, что значения диэлектрических проницаемостей и тангенс угла диэлектрических потерь у композитов на основе разных ПМ мало отличаются между собой в изученном диапазоне x , а для композитов на основе ПМ2 и ПМ3 графики практически совпадают. При этом с ростом x диэлектрическая проницаемость закономерно увеличивается и падает тангенс угла диэлектрических потерь, так как у чистых ПМ диэлектрическая проницаемость больше, а тангенс угла меньше, чем у феррита.

Значения продольных пьезопараметров композитов – коэффициента электромеханической связи K_p , пьезомодуля $-d_{31}$ и пьезочувствительности $-g_{31}$ – также слабо зависят от природы пьезоматериала (рис. VII.5.3, а-в), причем с ростом x наблюдается закономерный рост K_p и $-d_{31}$ композитов, а $-g_{31}$ меняется слабо, колеблясь в интервале 4-6.5 мВ·м/Н. Можно отметить, что во всем диапазоне x композиты на основе ПМ4 демонстрируют несколько более высокие пьезоконстанты K_p и $-d_{31}$ композитов, хотя при $x > 50$ максимальные свойства проявляет МЭ керамика на основе ПМ1.

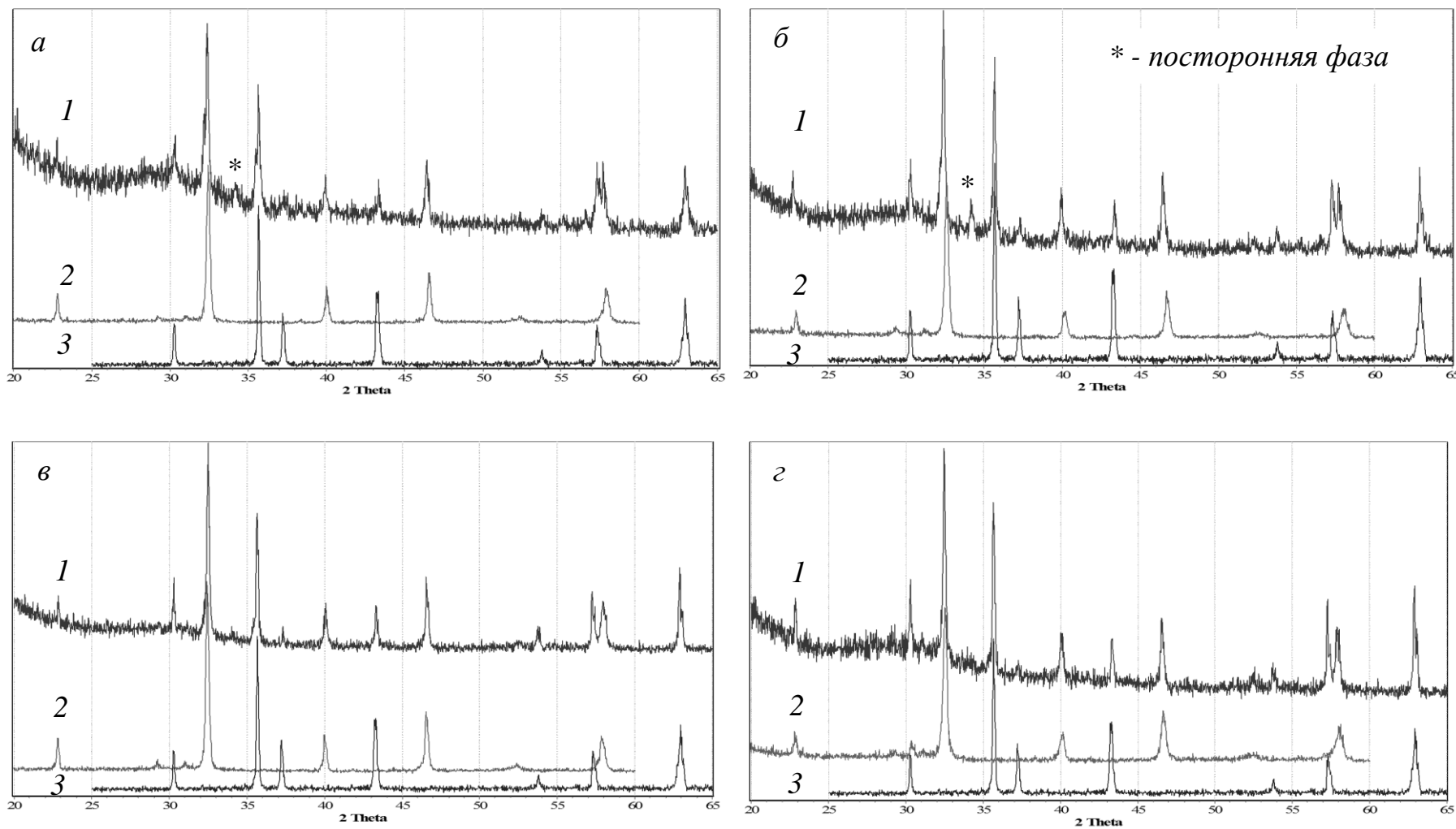


Рис. VII.5.1 Дифрактограммы композитов 50 масс.% ПМ + 50 масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

а – ПМ1, *б* – ПМ2, *в* – ПМ3, *г* – ПМ4.

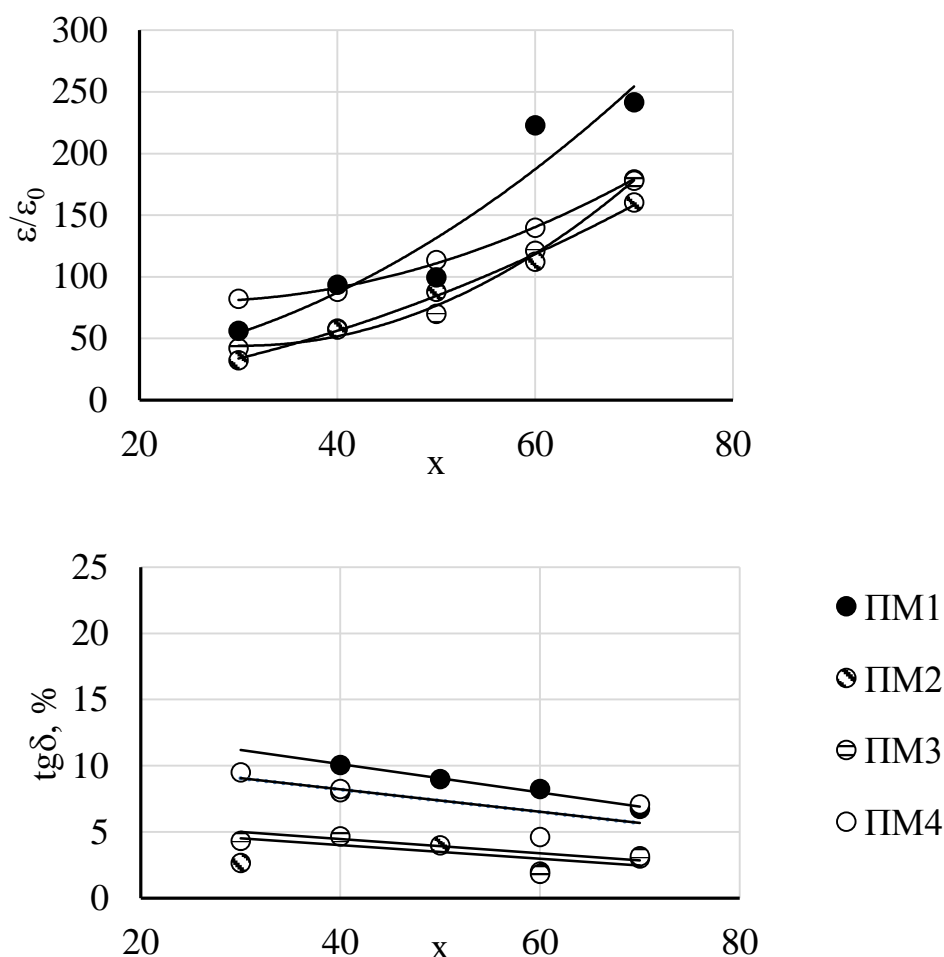


Рис. VII.5.2. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь МЭ композитов x масс.% ПМ + $(100-x)$ масс.%



Что касается пьезопараметров композитов в направлении, параллельном вектору поляризации пьезофазы, то здесь у композитов на основе различных пьезоматериалов прослеживаются существенные различия.

На рис. VII.5.3, г-д представлены графики изменения пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} . Во диапазоне $x = 40-60$ масс.% МЭ керамика на основе ПМ4 существенно превосходит другие композиты того же состава и лишь у гетерофазных структур, изготовленных из ПМ1, при высоких значениях x пьезомодуль d_{33} оказывается выше. В то же время по пьезочувствительности g_{33} образцы на основе ПМ1 уступают прочим композитам (рис. VII.5.2, д), что объясняется прежде всего их повышенными значениями диэлектрической проницаемости (см. рис. VII.5.2, а). Из рис. VII.5.3, д видно, что зависимости $g_{33}(x)$ либо проходят через максимум, как это для композитов на основе ПМ3 и ПМ4, либо слабо меняются в широком интервале x , как для композитов из ПМ1 и ПМ2. По параметру g_{33} МЭ керамика на основе ПМ4 оказалась существенно лучше.

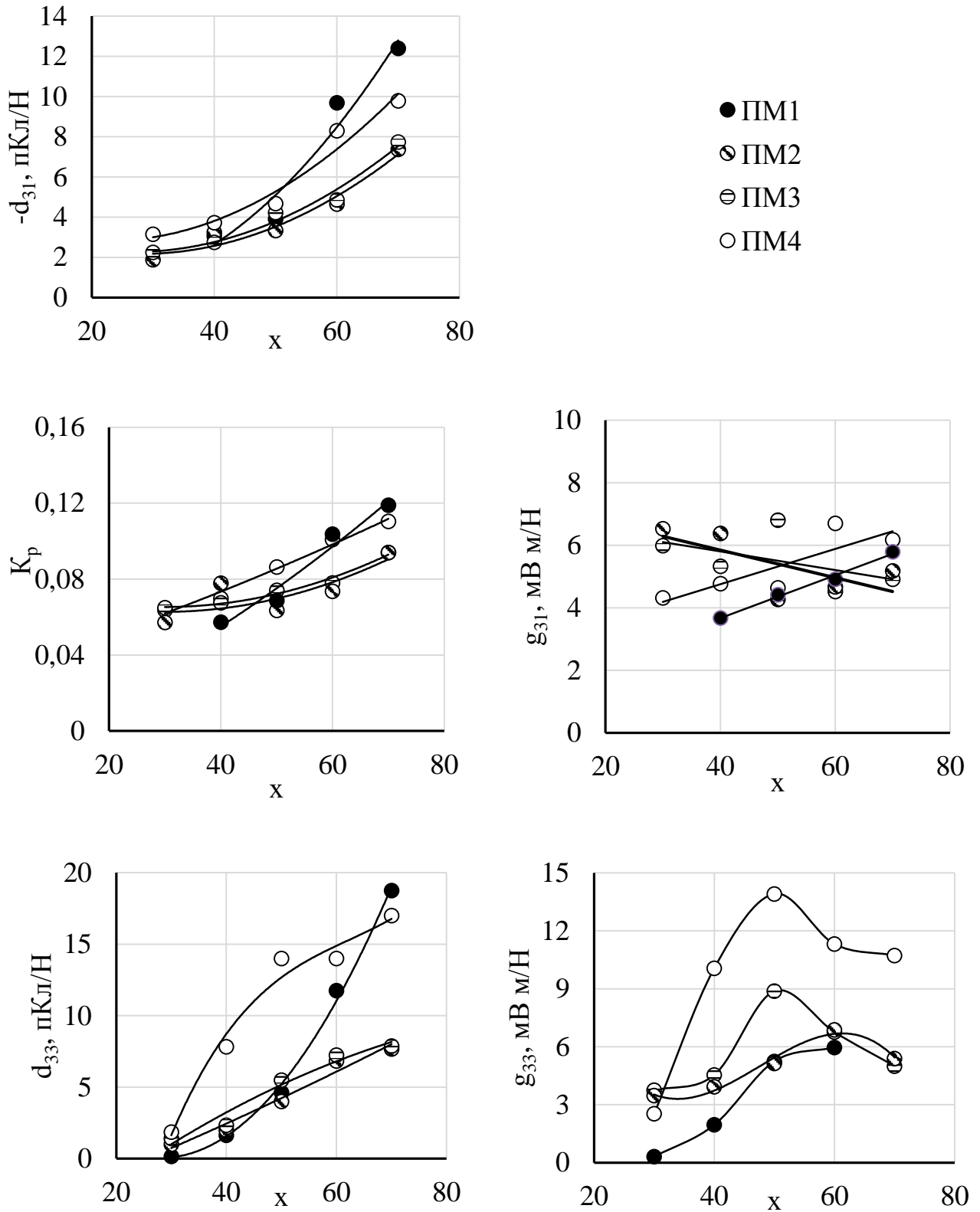


Рис. VII.5.3. Концентрационные зависимости пьезоэлектрических свойств МЭ композитов x масс.% ПМ + $(100-x)$ масс.% $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

На рис. VII.5.4 показана зависимость МЭ коэффициента от состава композитов. Можно видеть, что композиты на основе ПМ3 и ПМ4 демонстрирует высокие коэффициенты $\Delta E/\Delta H$ и

для них максимум МЭ коэффициента наблюдается при концентрации пьезофазы 40 масс.%. Для МЭ керамики с ПМ1 и ПМ2 пологий и охватывает область концентраций $x = 40-60$ масс.%. Для удобства сопоставления свойства образцов с массовым содержанием пьезоэлектрика 40 масс.% приведены в таблице VII.5.2. Имеет место корреляция МЭ коэффициента с пьезочувствительностями g_{33} композитов (рис.VII.5.3,д) и чистых пьезоматериалов (таблица VII.5.1). Сопоставление полученных данных с константами МЭ смесевых композитов, в состав которой входят материалы ЦТС, показывает, что бессвинцовая МЭ керамика на основе твердых растворов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ может составить реальную альтернативу свинецсодержащим МЭ композитам.

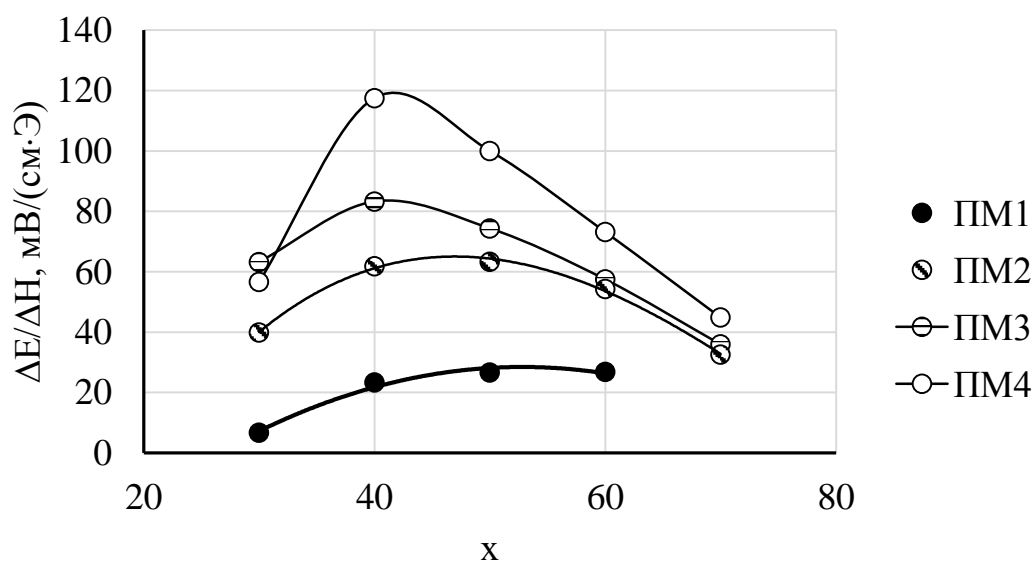


Рис. VII.5.4. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента композиционной керамики x масс.% ПМ + $(100-x)$ масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$

Таблица VII.5.2. Диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие и магнитоэлектрические свойства смесевых композитов

40 масс.% ПМ + 60 масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$

	ϵ/ϵ_0	$\text{tg}\delta$, %	K_p	d_{33} , пКл/Н	$-d_{31}$, пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, м ² /Н	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)
ПМ1	94	10	0.057	1.6	3.04	1.96	3.67	4.66	23
ПМ2	57	8	0.078	2.0	3.24	3.94	6.38	4.88	62
ПМ3	58	5	0.067	2.3	2.74	4.54	5.33	4.66	83
ПМ4	88	8	0.070	7.8	3.71	10.07	4.77	5.21	117

ВЫВОДЫ к главе VII

1. Для получения высокоэффективной МЭ керамики на основе ферритов-шпинелей и материалов системы ЦТС необходим предварительный обжиг пьезопорошков при температурах, близких к температурам спекания керамики ЦТС, что способствует укрупнению размеров частиц пьезоэлектрика и в дальнейшем, при обжиге двухфазных смесей в процессе получения МЭ композиционной керамики, препятствует процессам легирования пьезофазы катионами, входящими в состав феррита. Как показано на примере МЭ керамики ЦТС-36 - $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, при одном и том же составе композиционной смеси в результате применения крупнокристаллического порошка ЦТС значения МЭ коэффициента возрастают в ~ 1.5 -2 раза (от ~ 60 до ~ 100 мВ/(см·Э)) для наиболее эффективных составов). В случае композитов на основе ниобатов лития-натрия-калия и титаната натрия-висмута это не приводит к улучшению свойств МЭ керамики, вероятно, вследствие высокой летучести щелочных катионов, входящих в состав данных керамик; требуются дополнительные исследования.

2. Высокоплотная МЭ керамика, полученная методом горячего прессования, оказывается малоэффективной, несмотря на то, что в ней обеспечивается прочный механический контакт между частицами фаз, необходимый для эффективной передачи деформаций. Основной причиной является ухудшение свойств фаз композитов вследствие процессов глубокого межфазного легирования, которые особенно активизируются при спекании под давлением. Значения МЭ коэффициентов в данном случае не превышают 40-45 мВ/(см·Э).

3. Вследствие имеющих место процессов межфазного легирования высокоэффективный МЭ смесевой композит следует признать индивидуальным материалом, а не суммой высокоэффективных пьезоэлектрика и феррита, так как в случае смесевых композитов велика удельная поверхность соприкосновения фаз и на их свойствах взаимное легирование сказывается наиболее сильно. Трудно заранее предсказать свойства смесевых композитов при конкретном сочетании пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент и определить, как повлияет на свойства та или иная легирующая добавка. Из числа изученных добавок (донорных присадок La_2O_3 , Nb_2O_5 , легкоплавкого оксида V_2O_3 , вступающего с ферритом никеля в эвтектическое взаимодействие, стеклодобавки $0.4\text{PbO}+0.4\text{V}_2\text{O}_3+0.2\text{GeO}_2$) только оксид висмута способствует небольшому повышению МЭ коэффициентов смесевых композитов. Установлено, что высокая эффективность МЭ преобразования может быть достигнута при использовании в качестве пьезоэлектрической составляющей композитов пьезоматериала ЦТС-36 и некоторых других, при использовании которых в композитах на основе $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ коэффициент $\Delta E/\Delta H$ достигает величин 100-110 мВ/(см·Э) (на лучших образцах до 130 мВ/(см·Э)). Корреляции между $\Delta E/\Delta H$ смесевых композитов и их пьезоэлектрическими

параметрами, а также параметрами чистых пьезокерамик не обнаружено, что связано с взаимным легированием фаз при совместном спекании. На эффективность МЭ преобразования оказывает также очевидное влияние состав магнитострикционной компоненты. Наибольшие значения $\Delta E/\Delta H$ получены на МЭ керамике на основе ферритов $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ и $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$.

4. Исследовано влияние способа получения, типа связности и массового соотношения пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент на фазовый состав и диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства смесевых композитов на основе материалов ЦТС различных промышленных марок и модифицированного феррита никеля $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$. Разработанные методы получения композитов при одном и том же составе позволили получить МЭ керамику с различными типами связности – 3-3 (взаимопроникающие каркасы двух фаз), 3-0 (зерна феррита в матрице ЦТС) и 0-3 (наоборот), что было достигнуто путём применения тонкодисперсных порошков пьезоматериалов и феррита, изготовленных золь-гель-методами. Вне зависимости от способа получения МЭ композиты ЦТС - $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ не содержат посторонних фаз. Однако при использовании для их получения материалов ЦТС, изготовленных золь-гель-методом, имеет место процесс глубокого одностороннего легирования пьезоэлектрика составляющими феррита, приводящий к существенной деградации пьезофазы и, как следствие, резкому снижению МЭ коэффициентов. При использовании для получения композитов крупнокристаллических порошков ЦТС и феррита, изготовленного «мокрым» способом, процессы нежелательного легирования протекают лишь по границам раздела фаз, в композитах остаются обширные области чистого пьезоэлектрика. Кроме того, за счет существенного снижения температуры спекания МЭ керамики удается снизить содержание примеси катионов Fe^{2+} , что способствует повышению ее удельного электрического сопротивления и улучшению магнитострикционных характеристик. Данный тип композитов со структурой «ядро-оболочка» и преимущественным типом связности 0-3 (зерна ЦТС в матрице феррита) обладает высоким удельным электрическим сопротивлением, улучшенными пьезопараметрами и наибольшей эффективностью МЭ преобразования. Значения коэффициентов МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ композиционной керамики ЦТС - $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ на основе сегнетомягких пьезоматериалов при равном массовом содержании пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент достигают величин 110-130 мВ/(см·Э), что почти в два раза выше, чем для образцов того же состава со связностью 3-3. Замена сегнетомягких пьезоэлектриков на сегнетожесткие материалы ЦТС приводит к снижению коэффициентов $\Delta E/\Delta H$ в 3 и более раз.

5. Изучены возможности использования бессвинцовых пьезоматериалов $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ и твердых растворов на основе $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ в качестве пьезоэлектрических фаз смесевых композитов на основе модифицированного феррита никеля

$\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$. Показано, что на основе использованных пьезоматериалов может быть получена МЭ керамика без посторонних фаз. Максимальными пьезопараметрами и наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают композиты на основе пьезоматериала $[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})_{0.94+y}]\text{NbO}_3$ с $y = 0.1$, обладающего высокой пьезочувствительностью $g_{33} = 40$ мВ·м/Н. Для композитов на его основе при содержании пьезоэлектрика 60 масс.% коэффициент $\Delta E/\Delta H$ составляет 120 мВ/(см·Э) в постоянном магнитном поле 80-90 кА/м, а на лучших образцах достигает 140 мВ/(см·Э). В случае МЭ керамики на основе титаната натрия-висмута наибольшие значения коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H = 110-120$ мВ/(см·Э) достигнуты в композитах на основе пьезоматериала [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], содержащих 60 масс.% феррита. Сопоставление полученных данных с константами МЭ смесевых композитов, в состав которых входят материалы ЦТС, показывает, что бессвинцовая МЭ керамика на основе ниобатов щелочных металлов и твердых растворов $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ может составить реальную альтернативу свинецсодержащим МЭ композитам. В то же время в случае МЭ керамик на основе бессвинцовых пьезоматериалов в отличие от композитов на основе ЦТС переход к гетероструктурам со связностью 0-3 не приводит к дополнительному улучшению эффективности МЭ преобразования; требуются дополнительные исследования.

6. Величины коэффициентов МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H = 120-140$ мВ/(см·Э) на частотах порядка 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса), полученные в настоящей работе для целого ряда композиций «пьезоэлектрик – феррит-шпинель», как это показано на нижеприведённой гистограмме, в данном классе композитов на сегодняшний день является практически предельными. Как показывает анализ литературных данных, впервые данный уровень МЭ преобразования был достигнут в разработках кафедры общей и неорганической химии Ростовского государственного (ныне Южного федерального) университета с участием автора настоящего исследования.



Сравнение МЭ коэффициентов смесевой МЭ керамики на основе ферритов-шпинелей

VIII. СТЕРЖНЕВЫЕ И СЛОИСТЫЕ МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ-ШПИНЕЛЕЙ

Стержневые и слоистые МЭ композиты, исследованию которых посвящен данный раздел, представляют собой анизотропные мультиферроичные гетероструктуры со связностями 1-3 и 3-1 (соответственно стержни пьезоэлектрика в матрице магнитострикционной фазы и наоборот), 1-1 (чередующиеся в шахматном порядке стержни пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент), а также 2-2 (чередующиеся слои пьезоэлектрика и феррита). Они относятся к анизотропным двухфазным системам «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит» и благодаря этому существенно отличаются от смесевых МЭ композитов, в которых во всех трех измерениях характер распределения фаз одинаков.

В рамках настоящего исследования стержневые и слоистые композиты изготавливали методом склеивания; слоистые гетероструктуры получали также путем спекания с использованием технологии шликерного литья. В всех случаях стержни и слои гетероструктур располагались перпендикулярно поверхности электродов.

VIII.1. Гетероструктуры со связностью 2-2, изготовленные методом спекания с использованием технологии шликерного литья

При изготовлении композитов этого типа использовались промышленные пьезоматериалы и феррит состава $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$. Образцы для исследования получали с использованием технологии шликерного литья. На основе порошков ЦТС и феррита готовили жидкие шликеры, в качестве органической связки использовали эфирно-спиртовой раствор поливинилбутираля, для повышения пластичности плёнки и улучшения смачиваемости частиц порошка раствором в шликеры добавляли дибутилфталат и поверхностно-активное вещество марки ОП7. Однородный шликер готовили путём тщательного перемешивания перечисленных составляющих в шаровой мельнице с яшмовыми шарами в течение 4 часов, а затем разливали через фильеру на транспортёрную ленту. Шликер высыхал и снимался с неё в виде тонкой эластичной плёнки. Толщина отливаемых плёнок составляла 80-300 мкм. Из плёнок ЦТС и феррита высекали квадраты, которые укладывали в пресс-форму в заданной последовательности и прессовали. Прессование проводили с подогревом пресс-формы до 60-70°C, в результате получались плотные образцы благодаря термопластичности поливинилбутираля. Спрессованные таким образом заготовки выдерживали под грузом при температуре 120°C не менее суток, а затем нагревали со скоростью 50°C в час до 300-400°C для удаления органической связки. После этого образцы спекали при 1180-1200°C в течение 2 часов. Из спечённой керамики перпендикулярно слоям вырезали диски или прямоугольники

необходимых размеров, обтачивали и наносили электроды вжиганием серебряносодержащей пасты или химическим осаждением никеля из раствора. Образцы поляризовали в силиконовом масле при температуре 90-100°C в течение 20-30 минут в поле 2.6-3 кВ/мм. Измеряли электрофизические и МЭ свойства слоистых гетероструктур, как это описано в разделе V.

Таблица VIII.1.1. Зависимость свойств слоистых композитов

50 об.% ЦТС36 + 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$

от толщины слоёв

h, мкм	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	K_t	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	H_{cm} , кА/м
80	280	1.5	70	28	0.52	170	55
180	240	1.3	95	45	0.6	175	55
270	195	1.2	120	70	0.73	150	60

На образцах состава 50 об.% ЦТС-36 + 50 об.% феррита изучено влияние толщины слоёв на эффективность МЭ преобразования и другие свойства композитов. Исходя из полученных данных (таблица VIII.1.1), наиболее высокими величинами $\Delta E/\Delta H$ обладают элементы с толщиной слоя $h=80-180$ мкм. Уменьшение толщины слоя приводит к снижению МЭ коэффициентов. Это можно объяснить тем, что при спекании происходит диффузия катионов из слоя феррита в слой ЦТС, приводящая к ухудшению их пьезоэлектрических параметров. Если толщина слоёв недостаточно велика (менее 80 мкм), то зона взаимной диффузии может стать соизмеримой с толщиной слоёв, что ведёт к уменьшению эффективности МЭ преобразования композита. С увеличением толщины слоя вероятность сквозной диффузии уменьшается, таким образом в композите образуются области чистых фаз, что обеспечивает максимальную эффективность преобразования энергии магнитного поля в механическую и механической энергии в электрическую. С дальнейшим увеличением толщины слоя хотя и происходит улучшение пьезоэлектрических параметров композитов (возрастают коэффициент электромеханической связи K_t , пьезомодуль d_{33} и пьезочувствительность g_{33}), однако роста $\Delta E/\Delta H$ не наблюдается. По-видимому, в данном случае при МЭ возбуждении деформации от магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической передаются только приграничным областям пьезоэлектрического слоя и не затрагивают середины, таким образом в композите образуются нерабочие зоны, в результате чего падают значения МЭ коэффициентов.

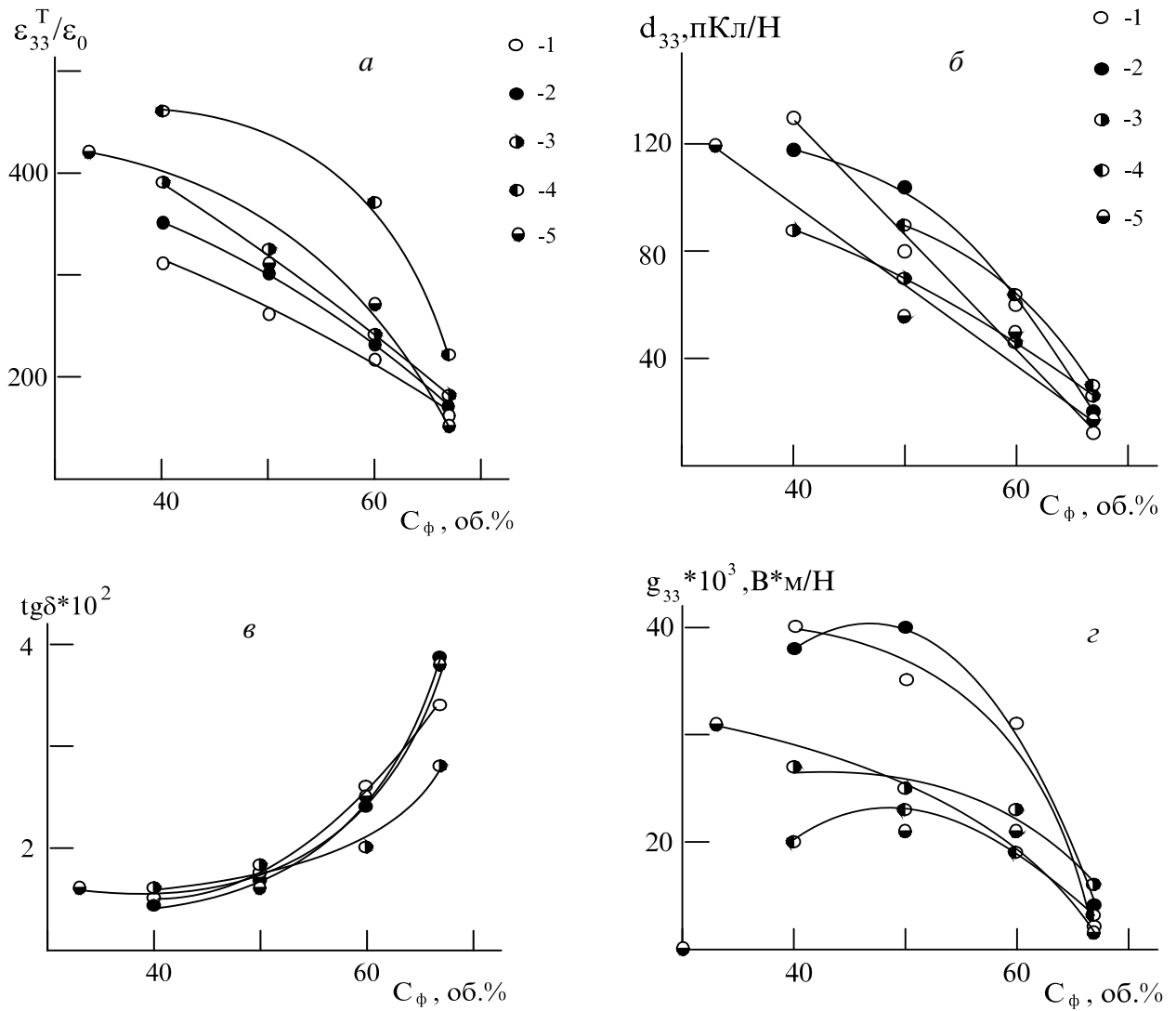


Рис. VIII.1.1. Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} от объемного соотношения фаз слоистых композитов на основе $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ и пьезоматериалов (1 - ЦТССТ-2, 2 - ЦТС-36, 3 - ЦТС-83^Г, 4 - ПКР-8, 5 - ЦТС-19).

На рис. VIII.1.1 представлены зависимости электрофизических и магнитоэлектрических свойств композитов от объемного соотношения фаз. С увеличением содержания феррита уменьшается диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и возрастает $\text{tg}\delta$, снижаются величины пьезомодулей d_{33} , что типично для композиционных систем пьезоэлектрик - феррит. Однако в отличие от аналогичных свойств смесевых композитов слоистые структуры характеризуются более высокими значениями $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и d_{33} , а также пониженным $\text{tg}\delta$. На графиках зависимости пьезочувствительности g_{33} от объемного соотношения фаз слоистых композитов обнаруживается широкий максимум, охватывающий интервал 35-50 об.% феррита. Следует отметить, что по величине g_{33} некоторые составы превосходят чистую керамику ЦТС.

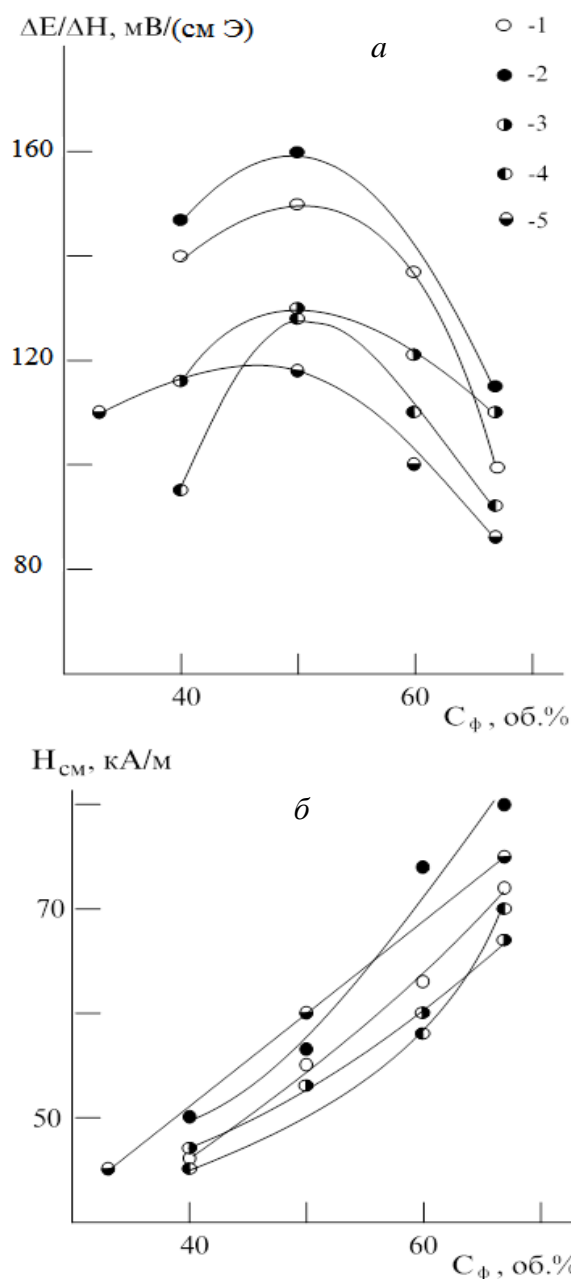


Рис. VIII.1.2. Зависимость МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ (а) и напряженности оптимального поля подмагничивания H_{cm} (б) от объемного соотношения фаз слоистых композитов на основе $NiCo_{0,02}Cu_{0,02}Mn_{0,1}Fe_{1,8}O_{4-\delta}$ и пьезоматериалов (1 - ЦТССТ-2, 2 - ЦТС-36, 3 - ЦТС-83^Г, 4 - ПКР-8, 5 - ЦТС-19).

Как показали исследования МЭ свойств слоистых композитов (рис. VIII.1.2,а), наиболее высокими значениями $\Delta E/\Delta H$ обладают структуры с равным объёмным содержанием пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент. Как и в случае смесевых композитов, напряжённость оптимального поля подмагничивания возрастает с увеличением содержания феррита (рис. VIII.1.2,б).

На рис. VIII.1.3 представлены зависимости МЭ коэффициента от напряжённости подмагничивающего поля H_{cm} для слоистого и смесового композитов одного и того же состава.

Как можно видеть из графика, максимальные величины $\Delta E/\Delta H$ достигаются у слоистых структур при несколько более низких значениях $H_{см}$, чем у смесевых материалов, причём последние уступают и по абсолютным значениям МЭ коэффициентов. Такое поведение характерно и для композитов на основе других пьезоматериалов.

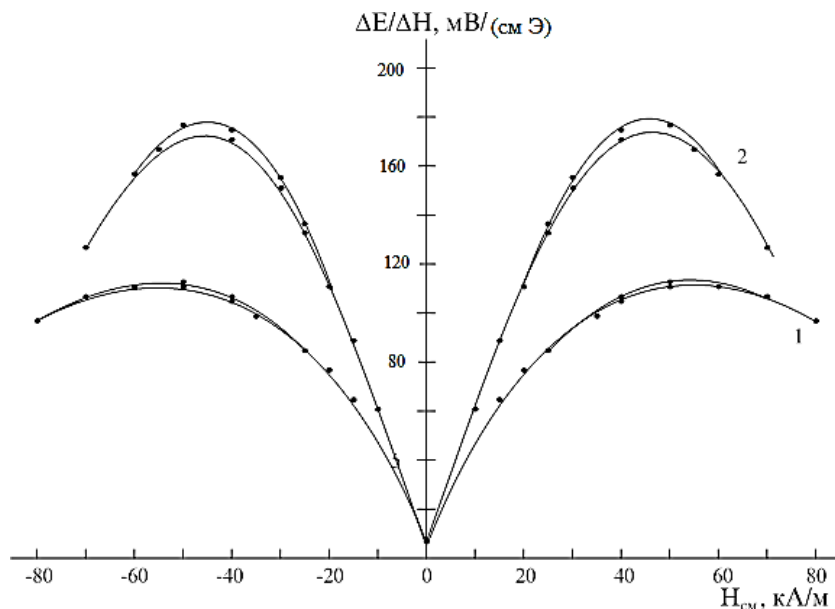


Рис. VIII.1.3. Зависимость МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ от напряженности оптимального поля подмагничивания $H_{см}$ для смесового (1) и слоистого (2) композитов состава 50 об.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ + 50 об.% ЦТС-36.

С целью выяснения влияния природы пьезоэлектрической компоненты на эффективность МЭ преобразования были изучены свойства слоистых структур, изготовленных из различных пьезоматериалов. Композиты имели состав 50 об.% ЦТС + 50 об.% феррита, толщина слоя составляла 80-180 мкм. В таблице VIII.1.2 представлены электрофизические и магнитоэлектрические свойства слоистых композитов. Толщинный коэффициент электромеханической связи K_t для всех материалов составлял 0.4-0.5, а радиальный K_p – 0.2-0.25. Таким образом, в слоистых МЭ структурах наблюдается небольшая анизотропия коэффициентов связи. У всех композитов величина пьезомодуля d_{33} существенно ниже, чем у чистой пьезокерамики. Однако по величине пьезочувствительности g_{33} практически все композиты не уступают материалам ЦТС.

Анализ полученных данных показывает, что существует однозначная корреляция между коэффициентами $\Delta E/\Delta H$ и пьезочувствительностью g_{33} композита (рис. VIII.1.4). Наиболее высокими значениями МЭ коэффициентов обладают слоистые структуры, изготовленные на основе пьезоматериалов с повышенными параметрами g_{ij} (ЦТС-36 и ЦТС-19).

Таблица VIII.1.2. Диэлектрические, пьезоэлектрические, МЭ и упругие свойства слоистых композитов состава 50 об.% ЦТС + 50 об.%

NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O₄-сна основе промышленных пьезоматериалов

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta \cdot 10^2$	K_p	K_t	$-d_{31}$, пКл/В	$-g_{31}$, мВ·м/В	d_{33} , пКл/В	g_{33} , мВ·м/В	α	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹	$s_{33}^E \cdot 10^{12}$, Па ⁻¹	$\Upsilon_{31}^{10} \cdot 10^{-10}$, Па ⁻¹	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	H_{cm} , кА/м
ЦТССТ-2	270	3.0	0.21	0.42	22	9.2	100	40	0.31	12.0	10.6	8.1	175(до 190)	50
ЦТС-36	260	2.7	0.25	0.39	28	12.2	80	35	0.34	12.4	10.0	7.7	170(до190)	45
ЦТС-19	350	2.7	0.19	0.43	23	7.4	80	26	0.45	15.4	11.1	5.5	140	50
ЦТС-83^Г	310	3.6	-	-	-	-	70	25					135	55
ПКР-8	320	3.0	0.15	-	13.5	4.7	60	21	0.49	12.6	-	7.3	120	60
ЦТСНВ-1	320	2.8	0.23	0.45	33	11.7	60	21	0.36	13.7	12.0	6.9	115	55
ЦТС,БС-2	500	4.0	0.20	0.41	26.5	6.0	95	21	0.36	15.3	10.5	6.7	80	50
ЦТС-24	300	3.0	0.22	0.43	39	14.7	30	11	0.37	17.7	14.1	5.3	70	55

Следует особо отметить композиты на основе ЦТССТ-2, характеризующегося высокими значениями диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ и пьезомодулей d_{ij} и сравнительно низкой пьезочувствительностью. Однако анализ легирующих добавок данного пьезоматериала показывает, что при совместном спекании с ферритом возможно изменение состава пьезоматериала за счёт диффузионных процессов. Это приводит к существенному снижению диэлектрической проницаемости при сохранении остальных параметров на прежнем уровне, благодаря чему возрастает пьезочувствительность. Можно предположить, что взаимное легирование пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент при совместном спекании в той или иной степени характерно и для композитов на основе других пьезоматериалов. Этим объясняется отсутствие связи между коэффициентами $\Delta E/\Delta H$ композитов и g_{ij} чистых пьезокерамик.

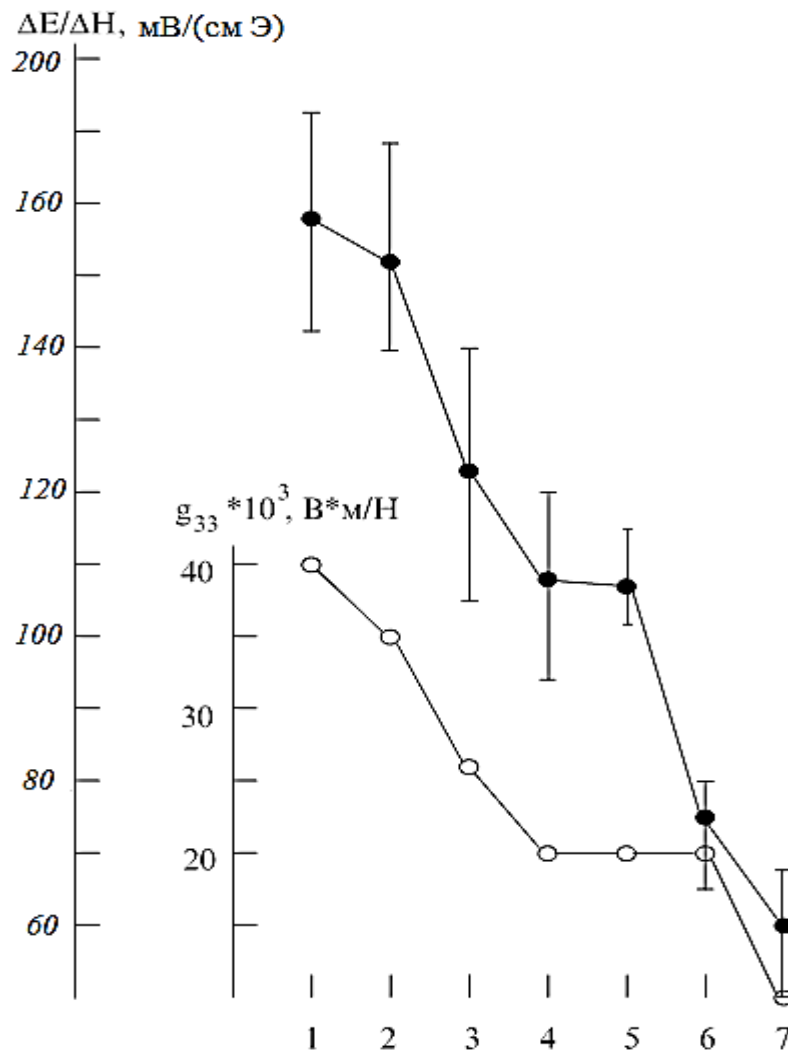


Рис. VIII.1.4. Корреляция МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ и пьезочувствительности g_{33} слоистых композитов на основе промышленных пьезоматериалов (1 - ЦТССТ-2, 2 - ЦТС-36, 3 - ЦТС-19, 4 - ПКР-8, 5 - ЦТСНВ-1, 6 - ЦТС_ТБС-2, 7 - ЦТС-24).

VIII.2. Гетероструктуры со связностями 1-3, 3-1, 1-1 и 2-2, изготовленные методом склеивания

Стержневые и слоистые композиты изготавливали при помощи специально разработанного метода, преимуществом которого является использование пьезоэлектрической керамики, предварительно поляризованной в оптимальных условиях, что важно, поскольку процедура поляризации пьезофазы МЭ композитов в присутствии феррита обычно затруднена вследствие его повышенной электропроводности. Достоинством метода является также возможность его использования для изготовления двухфазных стержневых гетероструктур с целью экспериментальной проверки теоретических моделей, описывающих их свойства. Строго говоря, как и в работах [148, 149], разработанный метод позволяет изготавливать не двух-, а трехфазные композиты. Однако в нашем случае третья фаза – это тончайшие слои эпоксидной смолы, склеивающие керамические пластины и (или) стержни пьезоэлектрика и феррита между собой. Связность клеевой фазы в случае композитов 1-3 и 3-1 равна 2, в случае композитов 1-1 – 3. Объемная доля эпоксидной смолы в композитах ничтожно мала, и, как следствие, это практически не оказывает влияния на передачу деформаций от магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической.

В данном разделе исследуется влияние природы пьезоматериала, типа связности, объемного соотношения фаз и линейных размеров повторяющегося фрагмента на свойства МЭ композитов v ЦТС + $(1-v)$ $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4.8}$ (где v - объемная доля пьезоэлектрика) со связностями 1-3, 3-1 и 1-1 и проводится их сравнительный анализ со слоистыми структурами, также изготовленными методом склеивания.

Для исследования были использованы материалы на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) различных марок, диэлектрические, пьезоэлектрические и упругие свойства которых приведены в таблице III.3. Диэлектрические и упругие параметры феррита никеля заимствованы из [412] ($\epsilon_{11}/\epsilon_0=10$, $s_{11}=15,3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$, $s_{12}=-5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$). Данные константы использовались для модельных расчетов диэлектрических и пьезоэлектрических свойств композитов со связностью 1-3 по формулам (II.7)-(II.11), описывающим свойства композитов пьезоэлектрик-полимер со связностью 1-3 (раздел II.3).

На рис.VIII.2.1 схематически представлен поэтапный процесс изготовления МЭ композитов со связностями 1-1, 1-3 и 3-1. Из предварительно синтезированных порошков ЦТС и феррита $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4.8}$ прессовали прямоугольные блоки высотой 0.5-0.6 см, которые спекали на воздухе при следующих температурах: феррит – при 1250°C, ЦТС – при 1200°C (в течение 2 часов). На пьезокерамику после спекания наносили электроды и

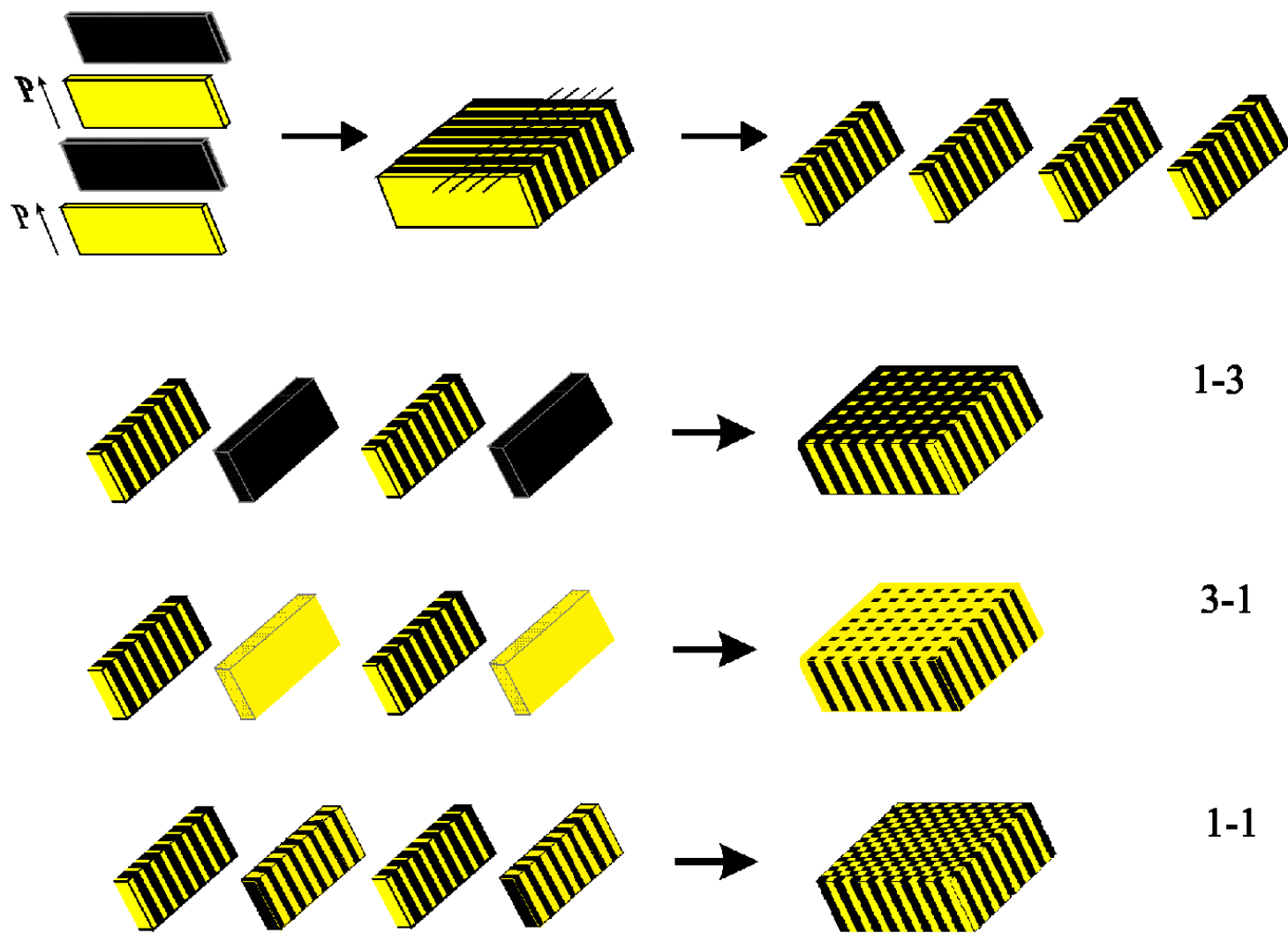


Рис.VIII.2.1. Схема изготовления стержневых МЭ композитов
(символом $P \uparrow$ показано направление поляризации пьезоэлектрика).

поляризовали в импульсном режиме в среде хлороформа в течение 2-3 минут полем 2-2.5 кВ/мм при комнатной температуре.

Подготовленные таким образом керамические блоки ЦТС и феррита резали на пластины, которые шлифовывали до нужной толщины. Пьезокерамику резали вдоль полярного направления. Толщины пластин (T) рассчитывали так, чтобы во всех композитах при изменении значения ν линейные размеры повторяющегося фрагмента l_{Σ} пьезоэлектрик - феррит составляли 1 мм, как это представлено в таблице VIII.2.1. Так как в случае композитов со связностью 1-1 изменение параметра ν невозможно, при $l_{\Sigma} = 1$ мм толщины пластин T (ЦТС) и T (феррита) составляли 0.5 мм.

Таблица VIII.2.1. Толщины пластин (T , мм), применяемые для изготовления МЭ композитов ν ЦТС + $(1-\nu)$ $NiCo_{0.02}Si_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ с разными типами связности и различными объемными долями пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент при $l_{\Sigma} = 1$ мм

Тип связности ↓	$\nu \rightarrow$		0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
2-2	T (мм) →	ЦТС	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
		Феррит	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3
1-3 (3-1)	T (мм) →	ЦТС (феррит)	0.55	0.63	0.71	0.77	0.84
		Феррит (ЦТС)	0.45	0.37	0.29	0.23	0.16

С целью получения композитов со связностью 1-1 чередующиеся пластины пьезокерамики и феррита склеивали эпоксидной смолой, соблюдая направление поляризации ЦТС. После отвердевания эпоксидной смолы склеенные блоки вторично резали на пластины, шлифовали до нужной толщины и склеивали таким образом, чтобы стержни ЦТС и феррита чередовались в шахматном порядке и при этом не нарушалось направление поляризации пьезокерамики. При изготовлении композитов со связностью 1-3 и 3-1 помимо блоков, состоящих из чередующихся пластин, готовили пластины ЦТС или феррита необходимой толщины. Их также склеивали, чередуя с пластинами, составленными из феррита и ЦТС, соблюдая направление поляризации пьезокерамики.

С целью изучения влияния линейных размеров повторяющегося фрагмента l_{Σ} на эффективность МЭ преобразования исследовали композиты с равным объемным содержанием фаз и при их изготовлении толщины пластин рассчитывали таким образом, чтобы значения l_{Σ} изменялись от 0.4 до 1.2 мм (таблица VIII.2.2). Electroды на композитах получали нанесением серебряной пасты, изготовленной на основе эпоксидной смолы. Измеряли электрофизические и МЭ свойства гетероструктур, как это описано в разделе V.

Таблица VIII.2.2. Толщины пластин (T , мм) для изготовления МЭ композитов 0.5 ЦТС + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} с различными типами связности и линейными размерами повторяющегося фрагмента

Тип связности ↓	l_{Σ} (мм) →		0.4	0.5	0.6	0.8	1	1.2
1-1 и 2-2	T (мм) →	ЦТС	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6
		Феррит	0.2	0.25	0.3	0.4	0.5	0.6
ЦТС (феррит)		0.28	0.35	0.42	0.57	0.71	0.85	
Феррит (ЦТС)		0.12	0.15	0.18	0.23	0.29	0.35	

На рис. VIII.2.2 представлены фотографии МЭ композитов.

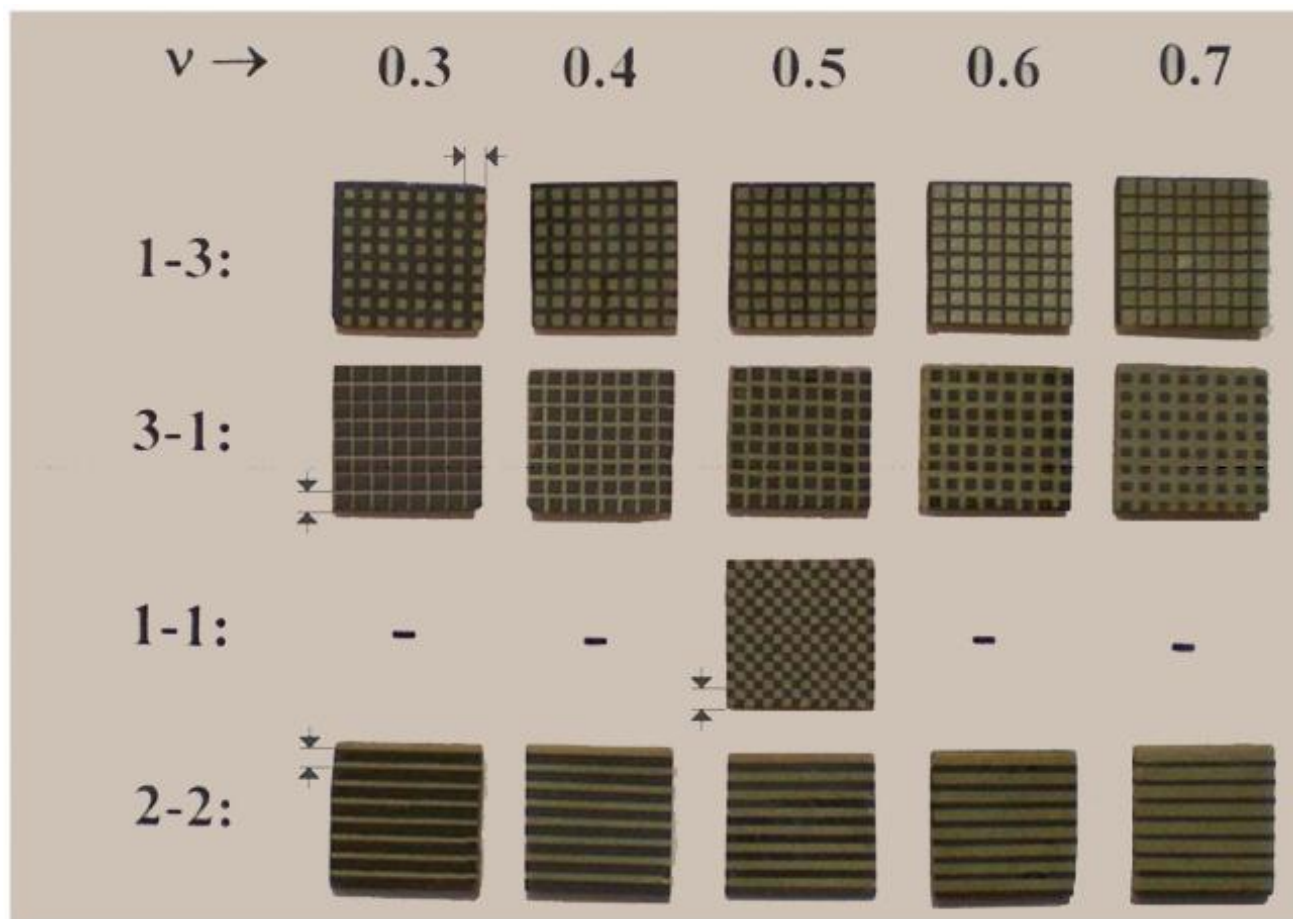


Рис. VIII.2.2. Фотографии МЭ композитов с различными типами связности (стрелками выделен линейный размер повторяющегося фрагмента l_{Σ}).

Природа пьезоматериала и тип связности. В таблице VIII.2.3 обобщены экспериментальные результаты исследования влияния различных типов связности и природы пьезоматериалов на свойства композитов состава 0.5 ЦТС + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} с

линейными размерами повторяющегося фрагмента $l_{\Sigma} = 1$ мм. Согласно полученным данным, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры композитов в продольном направлении практически не зависят от типа связности, и в таблице VIII.2.3 приведены их усредненные значения.

Сопоставление данных таблицы VIII.2.3 с параметрами чистых пьезоматериалов, приведенными в таблице III.3, показывает, что диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ композитов на 65-75% ниже, а тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ примерно на порядок выше, чем у соответствующих пьезоматериалов, что объясняется присутствием в композите ферритовой компоненты, у которой собственная диэлектрическая проницаемость заметно ниже, а электропроводность существенно выше, чем у материалов ЦТС любой марки.

В таблице VIII.2.3 наряду с экспериментальными величинами диэлектрической проницаемости приводятся и значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, рассчитанные по формуле (II.7) с использованием диэлектрических и упругих констант пьезоматериалов и феррита. Можно видеть, что, хотя расчетные значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ в целом заметно выше экспериментальных, качественное соответствие приведенной формуле является бесспорным. Не вполне удовлетворительное количественное соответствие экспериментальных и расчетных значений диэлектрических проницаемостей в случае МЭ композитов, вероятно, можно обосновать тем, что формула (II.7) адаптирована прежде всего для систем пьезоэлектрик - полимер с сильно отличающимися упругими податливостями входящих в их состав фаз, в случае же МЭ композитов упругие податливости ЦТС и феррита близки между собой.

Экспериментальные значения пьезомодулей d_{33} в композитах в 2.5-3 раза ниже, чем у чистых пьезоматериалов, что качественно согласуется с формулой (II.8), описывающей системы пьезоэлектрик – полимер [147]. Так как упругие податливости феррита и пьезоматериалов отличаются между собой незначительно, то в МЭ композитах пьезомодуль d_{33} согласно приведенной формуле должен себя вести практически как аддитивное свойство. В то же время, как и в случае диэлектрической проницаемости, количественное соответствие экспериментальных и расчетных значений пьезомодулей не вполне удовлетворительно как по вышеуказанной причине, так и, возможно, в связи со снижением пьезосвойств поляризованной керамики ЦТС в процессе ее механической обработки в ходе изготовления МЭ композитов.

В таблице VIII.2.3 приведены экспериментальные и расчетные значения пьезочувствительностей g_{33} композитов. Сопоставление с данными таблицы III.3 показывает, что они выше, чем у соответствующих материалов ЦТС, что связано с более существенным снижением диэлектрической проницаемости по сравнению с уменьшением пьезомодулей при переходе от чистых материалов ЦТС к композитам.

Таблица VIII.2.3. Диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ параметры
композитов $0.5 \text{ ЦТС} + 0.5 \text{ NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$
с различными типами связности

СВЯЗНОСТЬ	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (эксп./расч.)	$\text{tg}\delta$	d_{33} , пКл/Н (эксп./расч.)	g_{33} , мВ·м/Н (эксп./расч.)	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)	H , кА/м
ЦТС-36						
1-1	220/210	0.35	90/115	46/62	290	45
3-1					255	50
1-3					270	55
2-2					235	65
ЦТСНВ-1						
1-1	440/445	0.2	145/225	38/57	245	45
3-1					245	45
1-3					265	55
2-2					225	65
ЦТС-19						
1-1	510/625	0.15	145/225	32/41	170	45
2-2					160	60
ЦТС _Т БС-2						
1-1	620/745	0.15	160/235	29/36	165	45
2-2					155	65
ЦТССТ-2						
1-1	750/945	0.20	180/320	27/38	160	50
3-1					145	55
1-3					135	65
2-2					135	65

Анализ полученных данных показывает, что величина $\Delta E/\Delta H$ композитов коррелирует с их пьезочувствительностью g_{33} , равно как и с пьезочувствительностью чистых пьезокерамик, что показано на рис. VIII.2.3. Наибольшим коэффициентом МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ обладают образцы на основе ЦТС-36, у которых наиболее велика пьезочувствительность g_{33} прежде всего благодаря тому, что пьезоматериал марки ЦТС-36 по сравнению с другими изученными

пьезоматериалами обладает наиболее высоким параметром g_{33} (таблица III.3). С учетом этого исследование влияния прочих факторов на свойства МЭ композитов проводилось на гетероструктурах, изготовленных с использованием ЦТС-36.

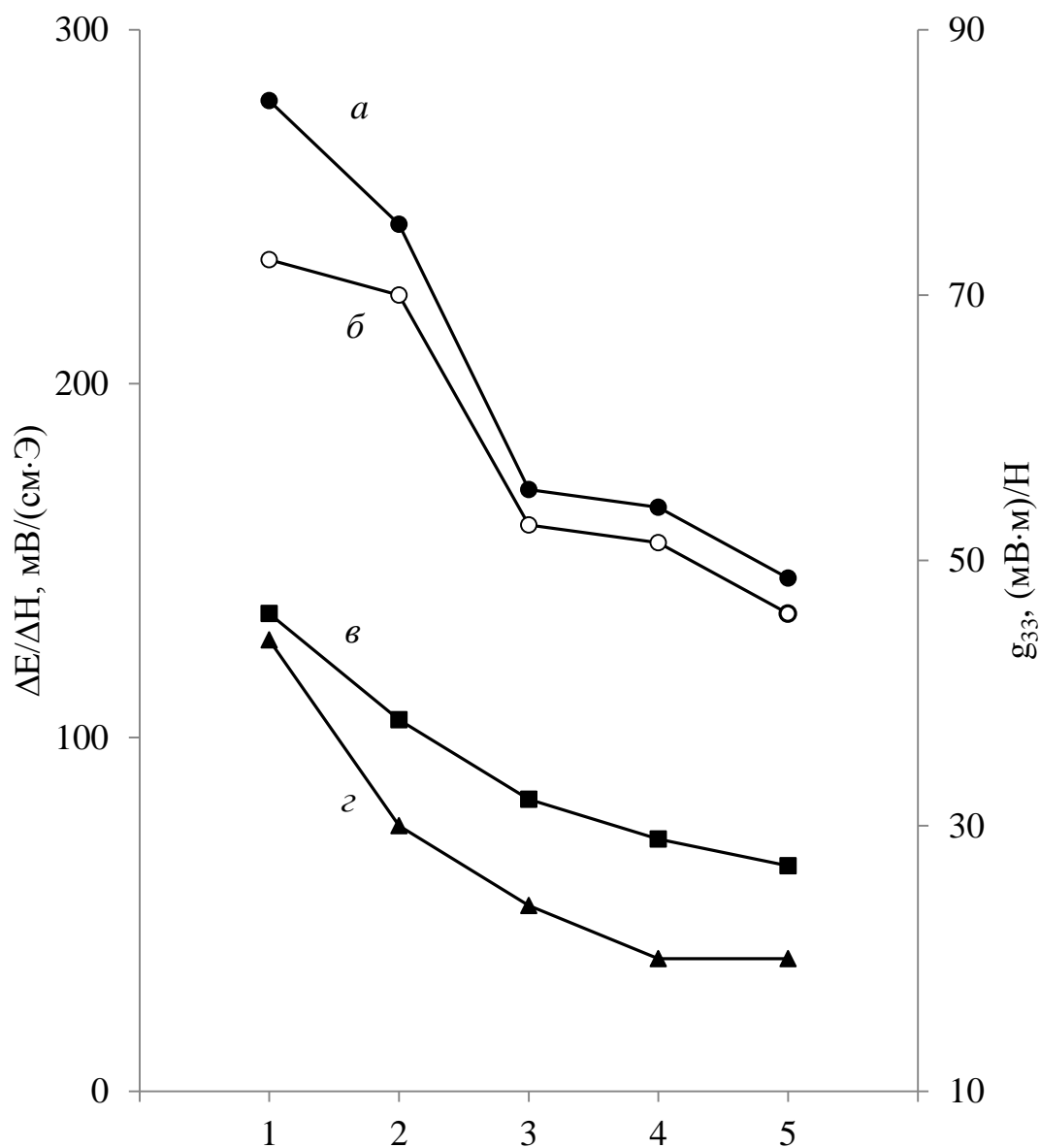


Рис. VIII.2.3. Корреляция МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов

0.5 ЦТС + 0.5 $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностями 1-1 (а) и 2-2 (б) ($l_{\Sigma} = 1$ мм) с пьезочувствительностями g_{33} композитов (в) и пьезоматериалов (г); 1 – ЦТС-36, 2 – ЦТСНВ-1, 3 – ЦТС-19, 4 – ЦТСТБС-2, 5 – ЦТССТ-2.

Объемное содержание фаз. На рис. VIII.2.4 представлены графики изменения диэлектрической проницаемости в зависимости от объемной доли пьезофазы в композитах ν ЦТС-36 + $(1-\nu)$ $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностями 1-3, 3-1 и 2-2. Как видно из рисунка, с увеличением ν закономерно увеличивается относительная диэлектрическая проницаемость

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ изучаемых гетерофазных структур, при этом зависимость от типа связности в пределах погрешности измерений отсутствует. На графике представлены усредненные значения $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ для всех изученных типов композитов, а также представлен график зависимости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от ν , рассчитанный по формуле (II.7). Можно видеть, что расчетный график удовлетворительно согласуется с экспериментальным.

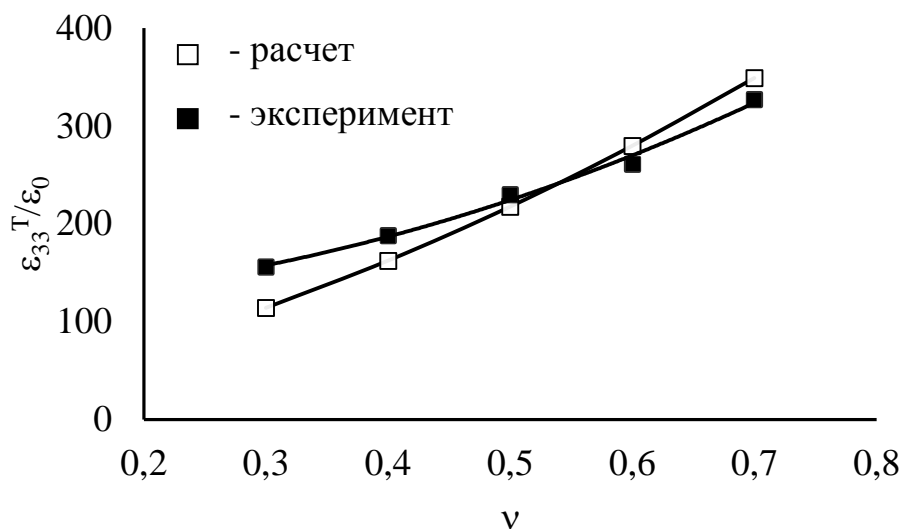


Рис. VIII.2.4. Концентрационная зависимость диэлектрической проницаемости композитов ν ЦТС-36 + (1- ν) NiCo_{0,02}Cu_{0,02}Mn_{0,1}Fe_{1,8}O_{4- δ}

Рис. VIII.2.5,а-б иллюстрирует изменение пьезохарактеристик композитов ν ЦТС-36 + (1- ν) NiCo_{0,02}Cu_{0,02}Mn_{0,1}Fe_{1,8}O_{4- δ} в поперечном направлении – пьезомодуля $-d_{31}$ и коэффициента электромеханической связи K_p . Как и следовало ожидать, величины K_p и $|d_{31}|$ с увеличением содержания ЦТС возрастают. В отличие от композитов пьезоэлектрик - полимер в случае МЭ композитов не наблюдается резкого снижения величин поперечных пьезокоэффициентов по сравнению с чистой пьезокерамикой ЦТС-36, что объясняется близостью значений упругих податливостей ЦТС и феррита. При этом следует отметить, что расчетный график пьезомодуля $-d_{31}$ для композитов 1-3, полученный исходя из формулы (II.8), в целом удовлетворительно согласуется с экспериментальным, хотя расчетные значения несколько выше, что может быть связано с частичной деполяризацией пьезокомпоненты в процессе механической обработки.

Из приведенных графиков можно видеть, что во всем диапазоне концентраций пьезосвойства оказываются несколько выше у композитов со связностью 3-1. Так, величина K_p у них больше на ~10-12% по сравнению с композитами 1-3 и на ~25-30% по сравнению с композитами 2-2. Снижение пьезосвойств композитов 1-3 по сравнению с 3-1 можно объяснить эффектом зажатия стержней ЦТС ферритовой матрицей.

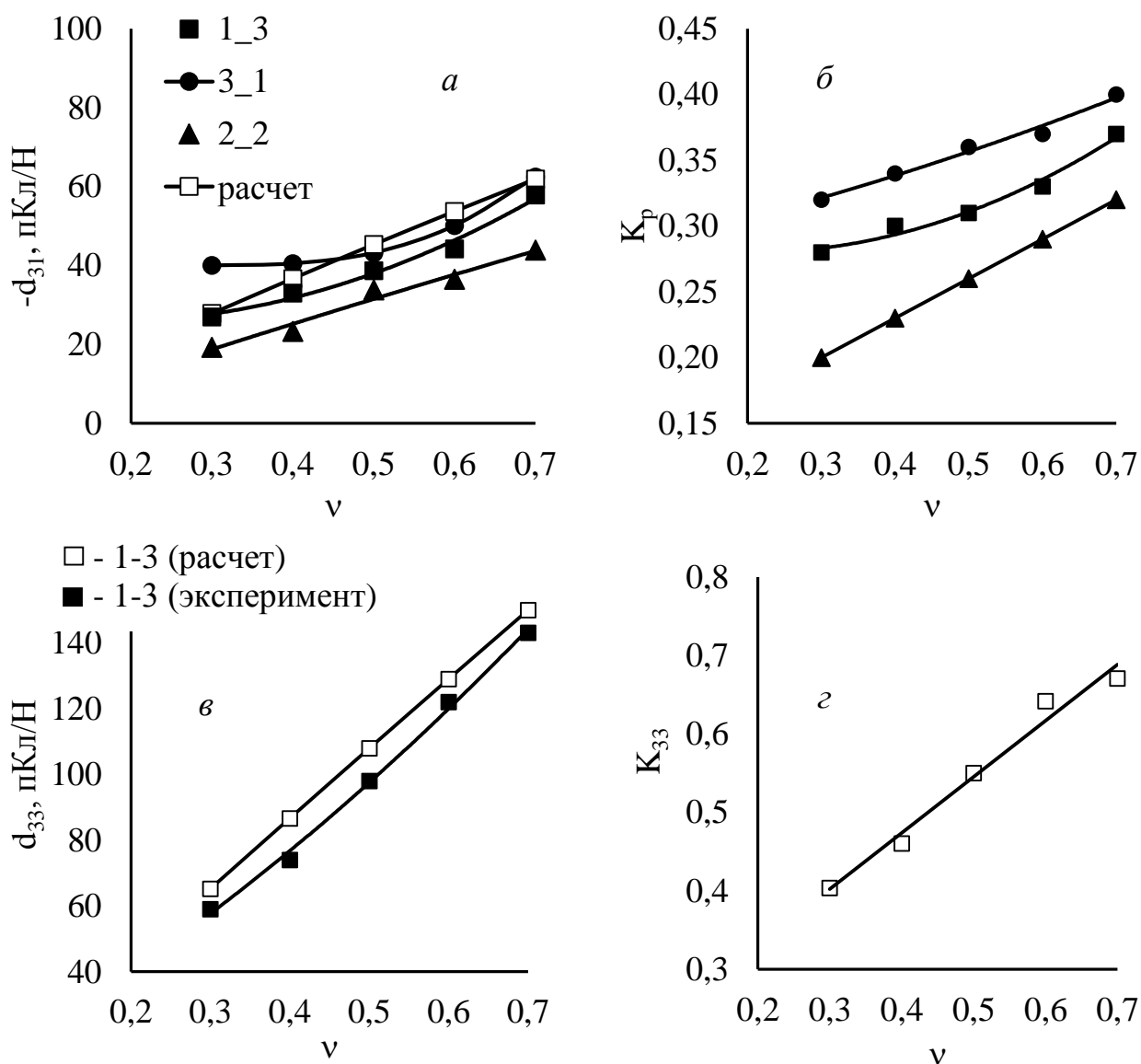


Рис. VIII.2.5. Концентрационные зависимости пьезомодулей $-d_{31}$ и d_{33} , коэффициентов электромеханической связи K_p и K_{33} композитов ν ЦТС-36 + $(1-\nu)$ NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4- δ} с различными типами связности.

Исследование пьезосвойств композитов ν ЦТС-36 + $(1-\nu)$ NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4- δ} в продольном направлении – пьезомодуля d_{33} и коэффициента электромеханической связи K_{33} (рис. VIII.2.5, в-г) – показало, что все изученные типы композитов имеют близкие величины этих параметров. На рисунке представлены их усредненные значения, в том числе и для композитов 2-2, а для композитов со связностью 1-3 приведены также расчетные графики, полученные на основании формул (II.9)-(II.11). Можно видеть, что с увеличением объемного содержания пьезофазы в составе композитов наблюдается заметный рост d_{33} и K_{33} , при этом расчетные значения d_{33} несколько выше экспериментальных, как и в случае пьезомодуля $-d_{31}$, по тем же

причинам. Параметры d_{33} и K_{33} в случае МЭ композитов сильно зависят от объемного содержания фаз, что согласно формуле (II.10) объясняется близостью их упругих характеристик.

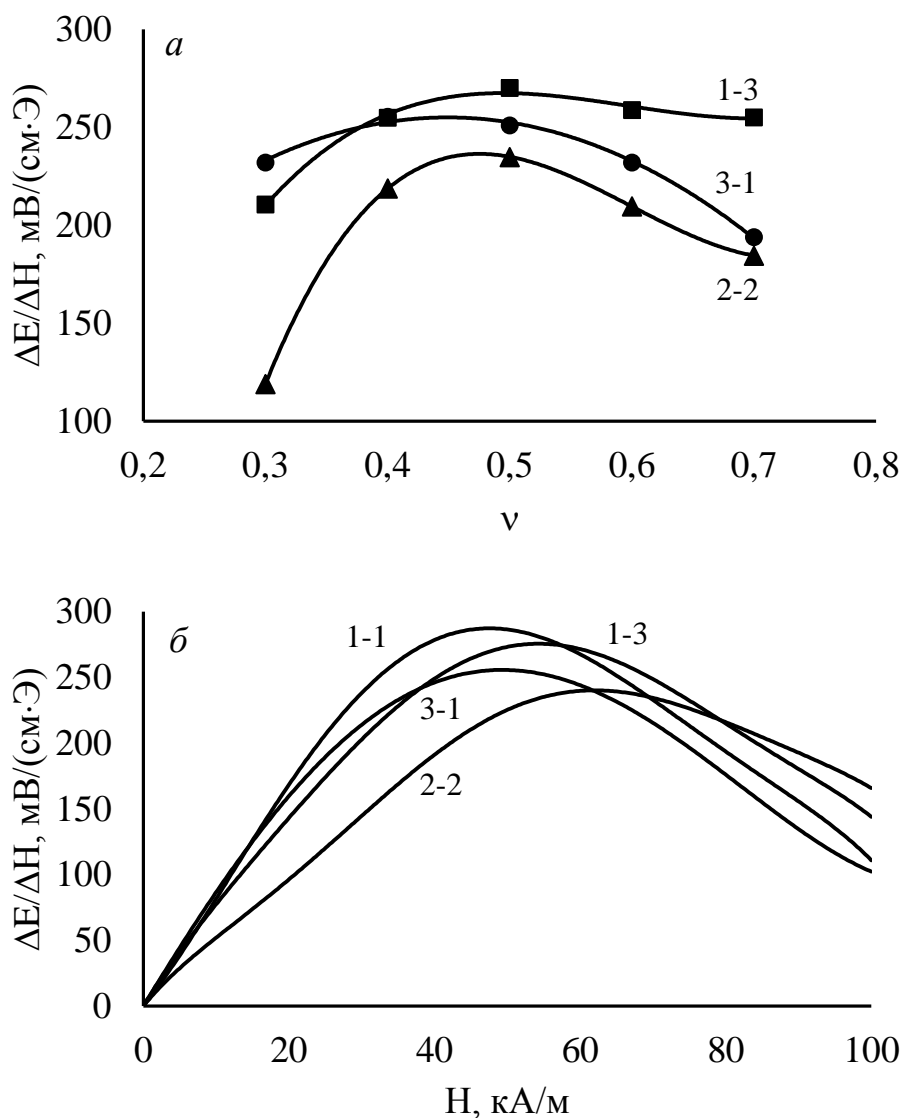


Рис. VIII.2.6. Концентрационные зависимости (а) и зависимости от напряженности подмагничивающего поля (б, $\nu=0.5$) МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов ν ЦТС-36 + $(1-\nu)$ NiCo_{0.02}Si_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4.8} с различными типами связности.

Таким образом, в МЭ композитах со связностями 1-1, 1-3 и 3-1 в отличие от композитов пьезоэлектрик - полимер не удастся добиться эффекта существенного увеличения пьезосвойств в продольном направлении за счет их снижения в поперечном направлении. Так, для композитов всех изученных типов связности во всем диапазоне концентраций сохраняется соотношение пьезомодулей $|d_{33}/d_{31}| \approx 2,2-2,7$, что сопоставимо с чистой пьезокерамикой ЦТС-36, для которой $|d_{33}/d_{31}| \approx 2,6$.

Изучение концентрационных зависимостей МЭ коэффициента (рис.VIII.2.6,а) показывает, что наиболее высокой эффективностью МЭ преобразования обладают композиты со связностью 1-1 состава 0.5 ЦТС-36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} и для них при $l_{\Sigma} = 1$ мм величина $\Delta E/\Delta H$ составляет 280 мВ/(см·Э).

Максимум МЭ коэффициента у композитов всех типов связности проявляется при равном объемном соотношении фаз, но при различных напряженностях постоянного магнитного поля. На рис.VIII.2.6,б приводятся графики зависимости МЭ коэффициента от напряженности подмагничивающего поля для композитов 0.5 ЦТС36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} с различными типами связности. Можно видеть, что для стержневых гетерофазных структур максимум МЭ коэффициента наблюдается в полях 45-55 кА/м, тогда как у слоистых композитов он проявляется в постоянном магнитном поле более 60 кА/м.

Толщина стержней. Согласно полученным данным, диэлектрические и пьезоэлектрические параметры композитов 0.5 ЦТС-36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностями 1-1 и 2-2 в исследованном диапазоне линейных размеров повторяющегося фрагмента (l_{Σ}) практически не зависят от l_{Σ} и составляют $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0 = 210$, $d_{33} = 90$ пКл/Н, $g_{33} = 48$ мВ·м/Н. Напротив, в случае композитов со связностями 1-3 и 3-1 как диэлектрическая проницаемость, так и пьезопараметры – пьезомодуль d_{33} и пьезочувствительность g_{33} – зависят от l_{Σ} (рис.VIII.2.7,а-в). При этом с увеличением l_{Σ} наблюдается рост диэлектрической проницаемости, и графики $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(l_{\Sigma})$ для композитов со связностями 1-3 и 3-1 практически совпадают между собой (кривая $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0(l_{\Sigma})$ на рис.VIII.2.7,а отражает их усредненные значения). Аналогично, наблюдается совпадение зависимостей $d_{33}(l_{\Sigma})$ и $g_{33}(l_{\Sigma})$, при этом рост линейных размеров повторяющегося фрагмента l_{Σ} приводит к увеличению d_{33} (рис.VIII.2.7,б), а график $g_{33}(l_{\Sigma})$ проходит через максимум в районе $l_{\Sigma} \approx 0.8$ мм (рис.VIII.2.7,в). Для композитов с $l_{\Sigma} \approx 0.7-1$ мм параметры g_{33} выше, чем для чистого пьезоматериала ЦТС-36. Напротив, значения d_{33} у МЭ композитов существенно ниже, чем у керамики ЦТС-36 вследствие близких значений упругих податливостей пьезоэлектрика и феррита.

Изменение коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ в зависимости от линейных размеров повторяющегося фрагмента l_{Σ} для композитов всех изученных типов связности изображено на рис.VIII.2.8. Можно видеть, что с увеличением l_{Σ} у композитов всех типов связности наблюдается спад $\Delta E/\Delta H$, при этом зависимости $\Delta E/\Delta H(l_{\Sigma})$ композитов со связностями 1-3 и 3-1 практически совпадают между собой (на рис.VIII.2.8 приведен усредненный график). Для композитов со связностью 1-1 параметр $\Delta E/\Delta H$ при одинаковых значениях l_{Σ} на ~20-30% выше, чем для композитов со связностью 1-3, 3-1 и 2-2, что в целом согласуется с данными о МЭ композитах на основе других пьезоматериалов, описанными выше (таблица VIII.2.4).

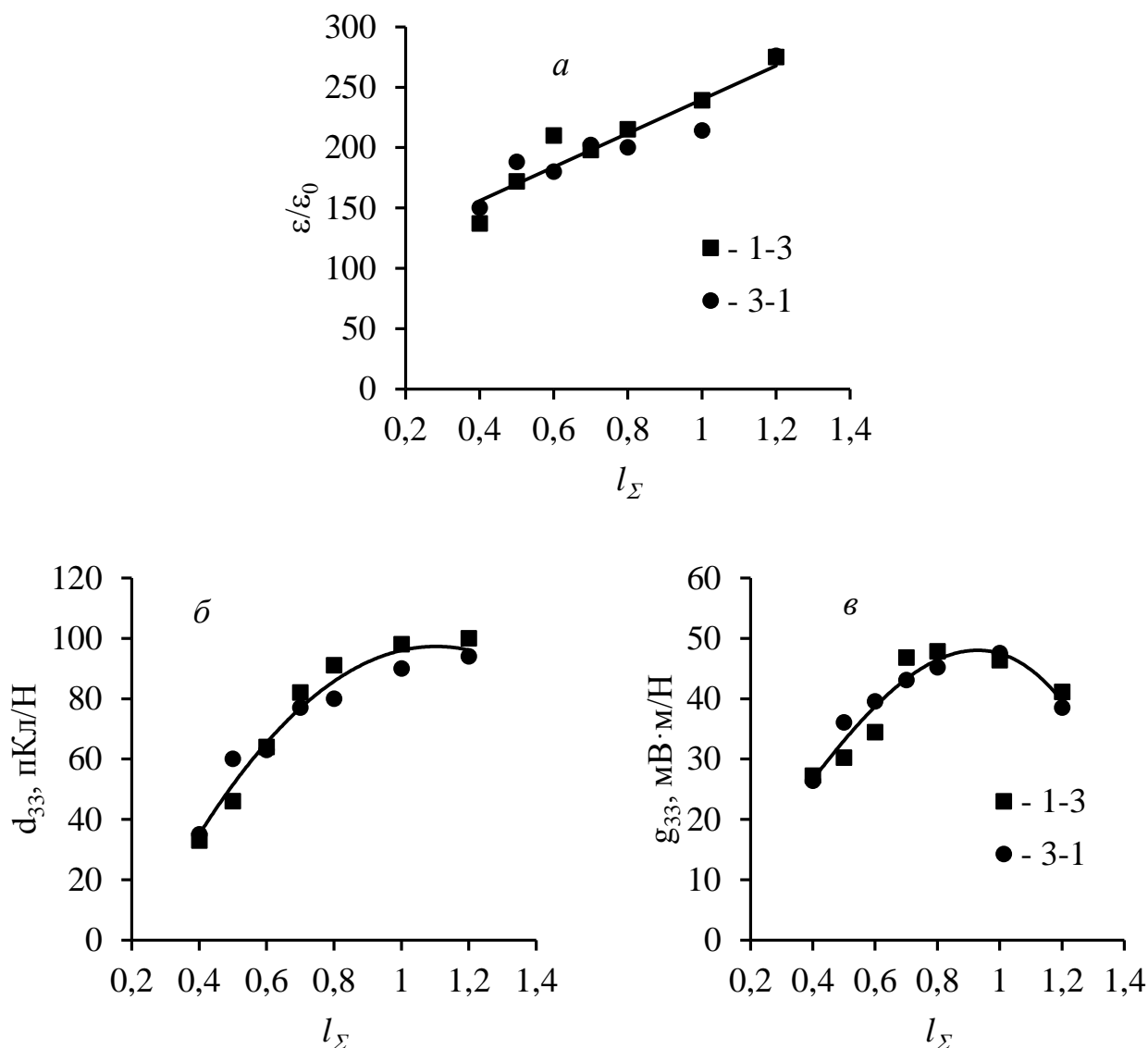


Рис. VIII.2.7 Зависимость диэлектрической проницаемости $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ (а), пьезомодуля d_{33} (б) и пьезочувствительности g_{33} (в) от толщины повторяющегося фрагмента композитов 0.5 ЦТС-36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностями 1-3 и 3-1

Из графика на рис. VIII.2.8 можно видеть, что зависимость $\Delta E/\Delta H$ от l_Σ для композитов со связностью 1-1 имеет линейный характер и описывается уравнением $\Delta E/\Delta H = 607 - 300.6 \cdot l_\Sigma$. На лучших композиционных образцах 0.5 ЦТС-36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностью 1-1 и $l_\Sigma = 0.6$ мм значение $\Delta E/\Delta H$ достигает ~ 500 мВ/(см·Э) на частоте 1 кГц. Это существенно больше, чем эффективность МЭ преобразования вдали от частоты электромеханического резонанса для смесевых и слоистых структур на основе материалов ЦТС и ферритов-шпинелей, описанных в литературе. Из уравнения следует, что дальнейшее уменьшение толщин стержней могло бы привести к дальнейшему росту $\Delta E/\Delta H$, однако изготовление таких композитов в рамках использованной в настоящей работе технологии их изготовления технически затруднено.

Оптимальная напряженность подмагничивающего поля $H_{см}$ находится в прямопропорциональной зависимости от толщины стержней, что показано на рис.VIII.2.9 на примере МЭ композитов со связностью 1-1. Это может быть важным при конструировании на их основе различных технических устройств.

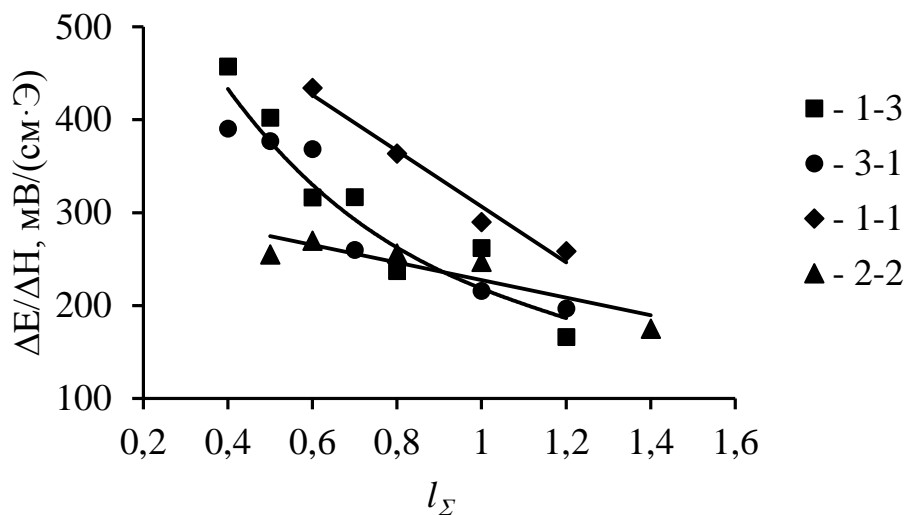


Рис.VIII.2.8. Зависимость МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов

$0.5 \text{ ЦТС-36} + 0.5 \text{ NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ от линейных размеров повторяющегося фрагмента l_{Σ}

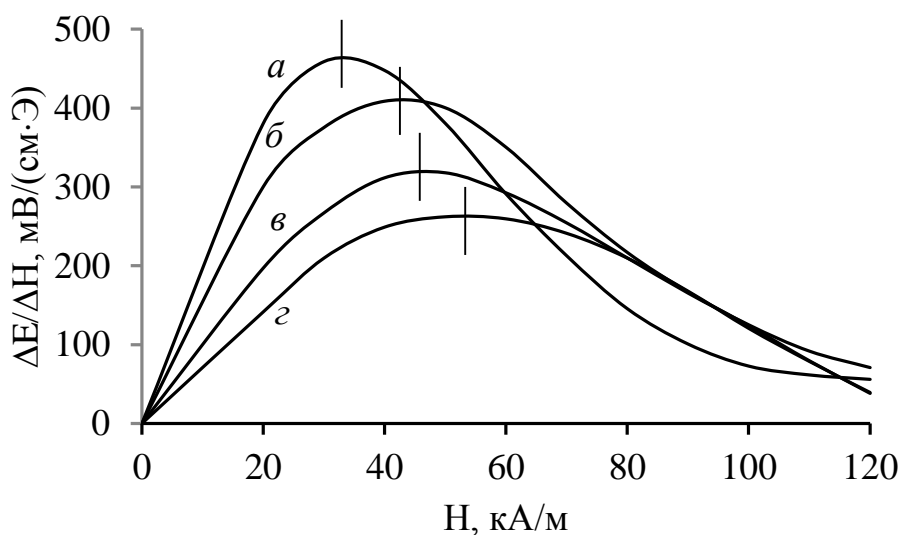


Рис.VIII.2.9. Зависимость МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ композитов $0.5 \text{ ЦТС-36} + 0.5 \text{ NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ со связностью 1-1 и различными линейными размерами повторяющегося фрагмента l_{Σ} (а – 0.6, б – 0.8, в – 1, г – 1,2 мм) от напряженности постоянного магнитного поля H .

ВЫВОДЫ к главе VIII

1. На основе технологии шликерного литья разработана методика изготовления слоистых композитов со связностью 2-2. Установлено, что эффективность МЭ преобразования композитов зависит от толщины слоев, оптимальной является 80-180 мкм. МЭ композиты, полученные по данной технологии, являются наиболее высокоэффективными (типичные значения МЭ коэффициентов 150-175 мВ/(см·Э), на отдельных образцах до 190 мВ/(см·Э)). Установлено, что значения коэффициентов МЭ преобразования слоистых композитов однозначно коррелирует с их пьезочувствительностью g_{33} . Однако соответствия между коэффициентами $\Delta E/\Delta H$ композитов и g_{ij} , а также другими пьезоэлектрическими параметрами чистых пьезокерамик не обнаружено вследствие взаимного легирования пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент при совместном спекании, приводящего к более или менее глубокому нарушению их исходного состава и свойств. Экспериментально установлено, что наиболее эффективными в случае слоистых композитов являются пьезоматериалы ЦТС-36 и ЦТС-19, а также ЦТССТ-2. Установлено, что анизотропные слоистые структуры вследствие подавления радиальной моды колебаний имеют более высокие пьезоэлектрические параметры (K_t , d_{33} , g_{33}) по сравнению с изотропными смесевыми композитами того же состава, что приводит к росту $\Delta E/\Delta H$.

2. Разработан метод изготовления магнитоэлектрических (МЭ) композитов пьезоэлектрик - магнитострикционный феррит со связностями 1-3, 3-1, 1-1 с использованием нормированных по размеру и укладке керамических элементов и клеевого связующего. Преимуществом метода является применение пьезоэлектрической керамики, предварительно поляризованной в оптимальных условиях, что важно, поскольку процедура поляризации пьезофазы МЭ композитов в присутствии феррита обычно затруднена вследствие его повышенной электропроводности. Изучено влияние природы пьезоматериала, типа связности, объемного содержания фаз, линейных размеров повторяющегося фрагмента на диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства композитов v ЦТС + $(1-v)$ NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} (где v - объемная доля пьезофазы, ЦТС - пьезоматериалы на основе цирконата-титаната свинца промышленных марок ЦТС-36, ЦТСНВ-1, ЦТССТ-2, ЦТС_{ТБС}-2, ЦТС-19). Показано, что наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают композиты с равным объемным соотношением фаз на основе пьезоматериалов с повышенными значениями пьезочувствительности g_{ij} , при этом росту параметра $\Delta E/\Delta H$ способствует уменьшение линейных размеров повторяющегося фрагмента (l_z). Наибольшие значения МЭ коэффициента при прочих равных условиях демонстрируют, как правило, МЭ композиты со связностью 1-1. Для МЭ гетероструктур 0.5 ЦТС-36 + 0.5 NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-δ} со связностью 1-1 и $l_z = 0.6$ мм

достигнуты максимальные значения МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H \sim 500$ мВ/(см·Э) на частоте 1 кГц, что существенно больше, чем значения коэффициентов МЭ преобразования вдали от частоты электромеханического резонанса для смесевых и слоистых структур на основе материалов ЦТС и ферритов-шпинелей, описанных в литературе.

3. Сопоставление эффективности МЭ преобразования слоистых и стержневых МЭ композитов, полученных в настоящей работе с описанными в литературе, как показано на нижеприведенной гистограмме, позволяет сделать вывод, что разработанные методы позволяют получать двухфазных МЭ гетероструктуры с рекордно высокой эффективностью МЭ преобразования.



Сравнение МЭ коэффициентов слоистых и стержневых гетероструктур на основе ферритов-шпинелей

IX. МАГНИТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

IX.1. Смесевые композиты железо-иттриевый гранат – пьезоматериалы ЦТС

В данном разделе приводятся результаты исследования МЭ смесевых композитов на основе железоиттриевого граната (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$), изготовленных твердофазным способом из порошков феррита и пьезоэлектрика при температурах 1100-1200°C с использованием различных марок промышленных материалов ЦТС в качестве пьезоэлектрических составляющих (ЦТС-36, ЦТСтБС-2, ЦТСНВ-1 и др.).

Детально изучено влияние типов связности на свойства МЭ керамики (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленной с использованием пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, синтезированных золь-гель-методами. Ожидалось, что использование пьезоэлектрика и феррита, синтезированных золь-гель-методами, позволит получить качественную МЭ керамику при более низких температурах, так как при этом возможно исключение межфазного взаимодействия. К тому же при средних значениях x использование нанокристаллических порошков должно обеспечивать различную связность получаемых композитов – 3-3, 3-0 или 0-3. Выбор ЦТСНВ-1 обоснован тем, что данный пьезоматериал является достаточно высокоэффективным и может быть легко получен золь-гель-методом.

Композиты (100- x) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ изготавливали тремя способами:

1) Из порошков ЦТСНВ-1 и ЖИГ, синтезированных твердофазным способом и предварительно прокаленных при 1200 и 1250°C соответственно, режим спекания композитов – 1200°C, 2 часа; данным способом были получены композиты и на основе других пьезоматериалов, при этом температуры обжига варьировались в интервале 1000-1200°C.

2) Из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного золь-гель-методом при 700°C по методике, описанной в разделе VI.2.2, и ЖИГ, синтезированного твердофазным способом при 1250°C; режим спекания композитов – 980°C, 2 часа;

3) Из порошка ЦТСНВ-1, синтезированного твердофазным способом и предварительно прокаленного при 1200°C, и ЖИГ, синтезированного золь-гель-методом при 800°C по методике, описанной в разделе VI.1.2; режим спекания композитов – 1030°C, 2 часа.

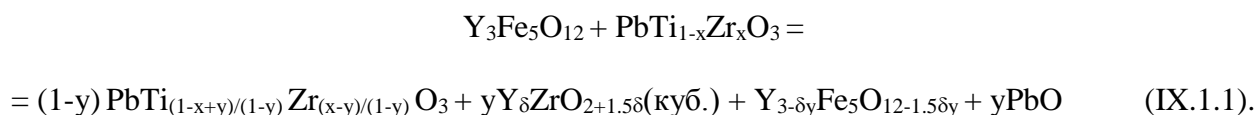
С целью изучения влияния составляющих ЖИГ на электрофизические свойства ЦТСНВ-1 ($Pb_{0.813}Sr_{0.044}(Na_{0.419}Bi_{0.527})_{0.143}Zr_{0.5636}Ti_{0.4364}O_3$) синтезировали порошок указанного состава с добавками 1-5 мол.% $Y_3Fe_5O_{12}$, который вводили в смесь оксидов и карбонатов (PbO , $SrCO_3$, Na_2CO_3 , Bi_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) в виде необходимых количеств оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3 . Материалы

состава $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $Y_3Fe_5O_{12}$ ($y = 0.01, 0.02, 0.03$ и 0.05) синтезировали при $900^\circ C$ в течение 7-8 часов (с промежуточным помолом) и спекали при $1200^\circ C$ в течение 2 часов.

Полученную после спекания МЭ керамику $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ и легированные образцы $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $Y_3Fe_5O_{12}$ после механической обработки и нанесения электродов поляризовали при комнатной температуре в среде хлороформа в импульсном режиме полем 1.5-3 кВ/мм в течение 3 минут.

Материалы исследовали методом РФА. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили при помощи компьютерной программы CELREF [392]. Морфологию МЭ керамики на сколе изучали методом электронной микроскопии. Исследовали электрофизические и МЭ свойства композитов, как это описано в разделе V.

РФА композиционной керамики ЖИГ - ЦТС (ЦТС-36, ЦТСтБС-2, ЦТСНВ-1, ЦТССТ2 и др.), полученной способом 1 при высокотемпературном спекании ($1200^\circ C$), однозначно указывает на наличие посторонней фазы с ярко выраженными рефлексами, которая представляет собой твердый раствор на основе кубической модификации ZrO_2 , стабилизирующейся в присутствии оксида иттрия [413, 414] (рис.IX.1.1,а). Явные признаки наличия новой фазы обнаруживаются методом РФА в образцах, полученных при температуре $1050^\circ C$ и выше (рис.IX.1.1,б), при этом обжиг при более высоких температурах приводит к формированию и других посторонних фаз (рис.IX.1.1,а). Следует отметить, что на рентгенограммах композиционных материалов рефлексы перовскита и граната весьма размыты, в то время как рефлексы новой фазы хорошо разрешены. Выход ионов циркония (более крупных по сравнению с ионами титана) из кристаллической решетки перовскита сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки перовскита, поэтому на рентгенограммах композиционных материалов рефлексы фазы перовскита смещаются в высокоугловую область. Выход оксида циркония из состава ЦТС приводит к тому, что высвобождается значительное количество оксида свинца, который вытекает из образцов при высокотемпературном обжиге; при этом существенно уменьшается масса образцов. Механизм взаимодействия между ЖИГ и ЦТС можно отразить следующей упрощенной схемой:



Таким образом, химическое взаимодействие в системе ЖИГ-ЦТС приводит к весьма существенному нарушению состава исходной пьезоэлектрической фазы, при этом неконтролируемо изменяются ее свойства.

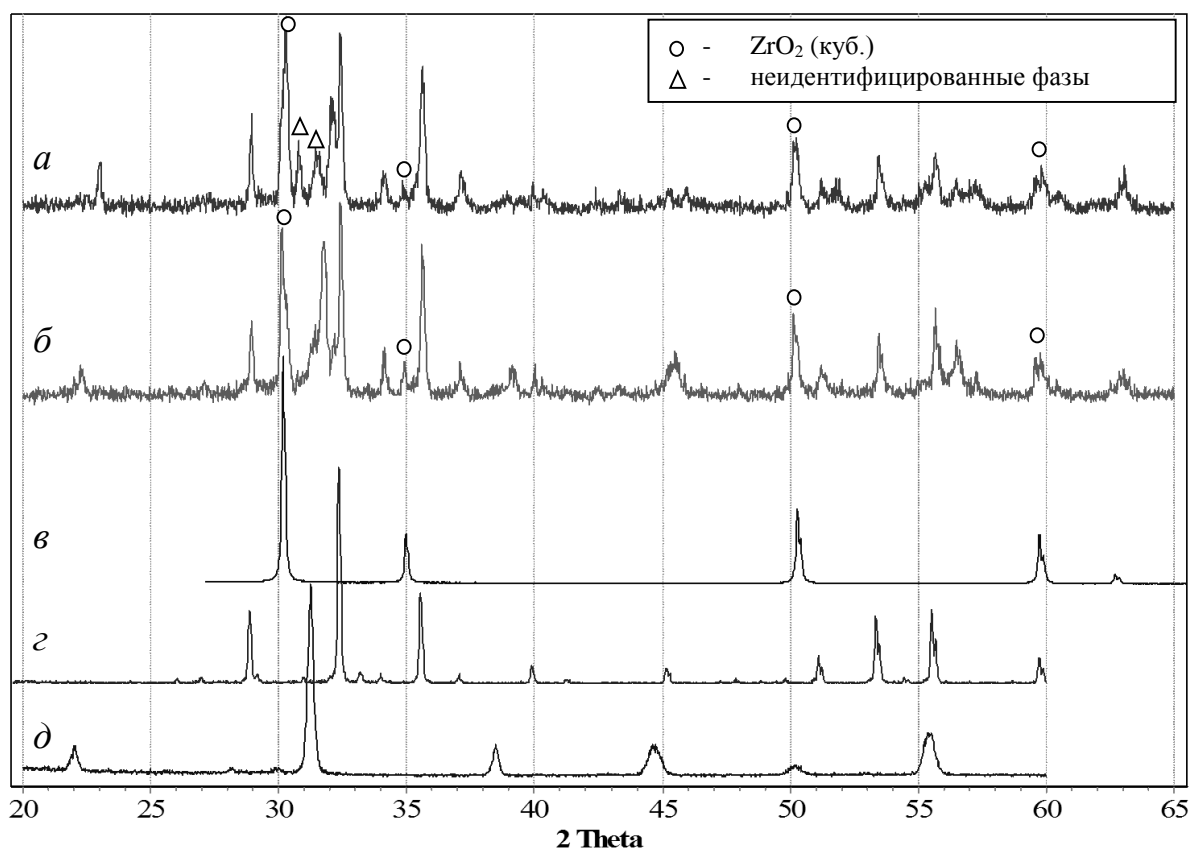


Рис. IX.1.1. Дифрактограммы композитов 50 масс.% ЦТССТ-2 + 50 масс.% ЖИГ после обжига при 1200 (а), 1100 °С (б), флюоритоподобного ZrO_2 (в, ICSD, PDF#811550), ЖИГ (г) и ЦТССТ2 (д).

В целях подавления этого взаимодействия были предприняты попытки введения в смесь порошков ЦТС и феррита перед спеканием легкоплавких добавок, позволяющих снизить температуру спекания композитов, однако оказалось, что для удовлетворительного спекания керамических заготовок при температуре 1000-1050°С, когда взаимодействие еще не началось, необходимы высокие концентрации легкоплавких добавок (не менее 10 масс.%), что, как показано в разделе VII.2, существенно снижает МЭ коэффициент.

Другим способом снижения температуры спекания композитов и, как следствие, уменьшения последствий межфазного легирования, является использование нанокристаллических порошков феррита и пьезоматериала, что реализовано при изготовлении образцов (100-х) масс.% ЦТСНВ-1 + х масс.% ЖИГ, изготовленных способами 2-3.

На рис. IX.1.2, а-г представлены рентгенограммы композитов (100-х) масс.% ЦТСНВ-1 + х масс.% ЖИГ, изготовленных способом 3, а далее на рис. IX.1.2, д-ж - дифрактограммы образцов с равным массовым содержанием пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент (х = 50 масс.%), изготовленных

способами 1-3. Здесь же приводятся дифрактограммы чистых материалов ЦТСНВ-1 и ЖИГ (рис. IX.1.2, з и и соответственно).

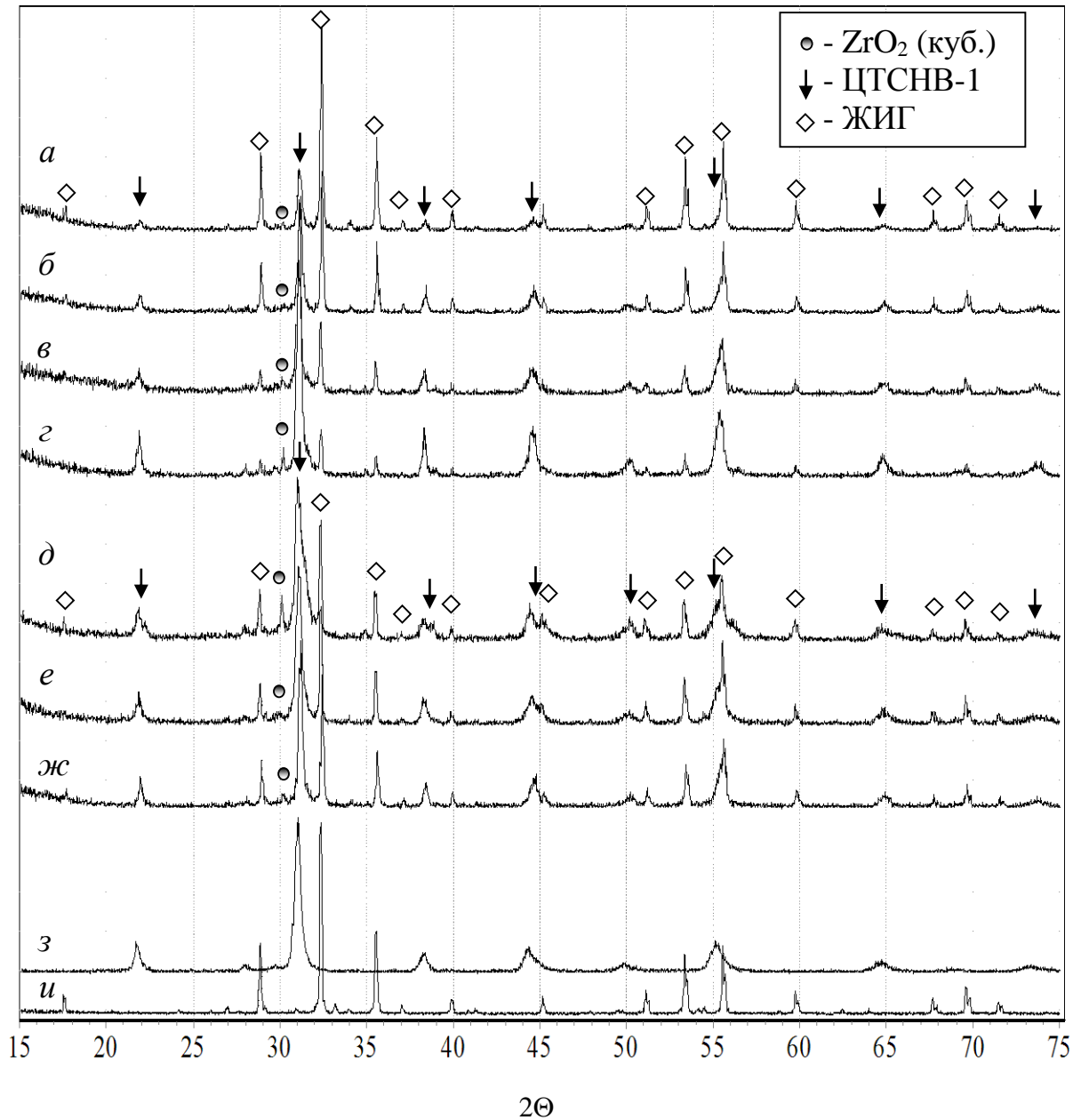


Рис. IX.1.2. Дифрактограммы образцов системы $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ с $x = 20$ (а), 40 (б), 60 (в), 80 (г), 50 (д-ж), 0 (з) и 100 (и), изготовленных способами 1 (д), 2 (е) и 3 (а-г, ж).

На примере композитов, изготовленных способом 3, показано, что с изменением массового содержания пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент закономерно изменяются соотношения интенсивностей рефлексов входящих в их состав фаз. Все образцы, вне зависимости от способа получения, содержат небольшие количества примесной фазы – флюоритоподобный оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия. Однако количество

этой фазы существенно ниже в случае образцов, изготовленных способами 2-3, благодаря снижению температуры спекания композиционной керамики за счет использования тонкодисперсных порошков ЦТСНВ-1 и ЖИГ. Можно заметить, что рефлексы фазы ЦТС несколько смещены относительно чистого пьезоматериала и по сравнению с ЦТСНВ-1 имеют более выраженное тетрагональное искажение, в то время как пики граната не претерпевают каких-либо изменений. Это свидетельствует об одностороннем легировании ЦТСНВ-1 катионами, входящими в состав феррита.

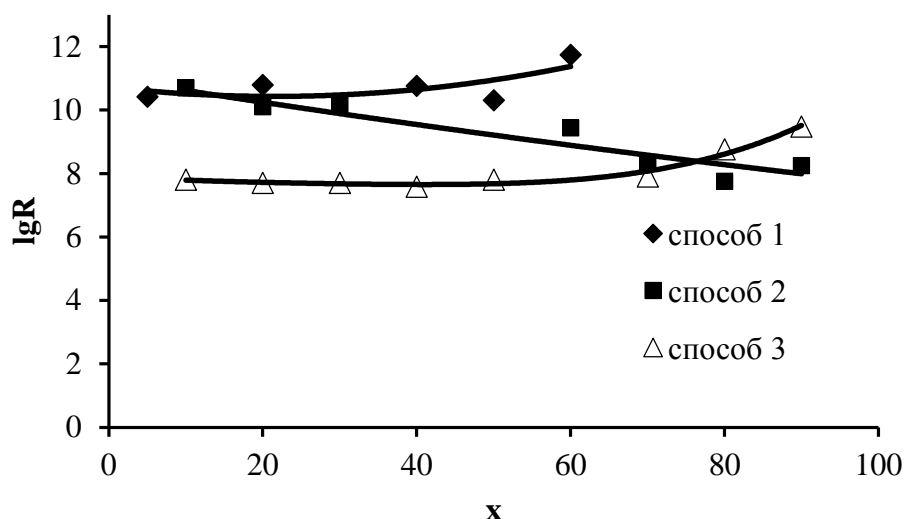


Рис. IX.1.3. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления lgR смесевых МЭ композитов $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способами 1-3.

На рис. IX.1.3 представлены концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления lgR . Для образцов, изготовленных способами 1-2, в широком диапазоне x удельное сопротивление заметно выше, чем для керамики, полученной способом 3. Это косвенно подтверждает типы связности, которые предполагалось достичь с применением вышеописанных методов. На рис. IX.1.4, а-в представлены микрофотографии МЭ керамики состава 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% ЖИГ, иллюстрирующие типы связности в композитах, изготовленных способами 1-3. Отчетливо видно, что в случае композитов, изготовленных способом 3 (рис. IX.1.4, в), достигнут тип связности 0-3, а для композитов, полученных способами 1 и 2, при равном массовом соотношении фаз наблюдается смешанный тип связности, но судя по количеству мелкой фракции, можно утверждать, что ожидаемые типы связности все же преобладают, т.е. 3-3 для МЭ керамики, изготовленной способом 1 (рис. IX.1.4, а), и 3-0 для образцов, полученных способом 2 (рис. IX.1.4, б).

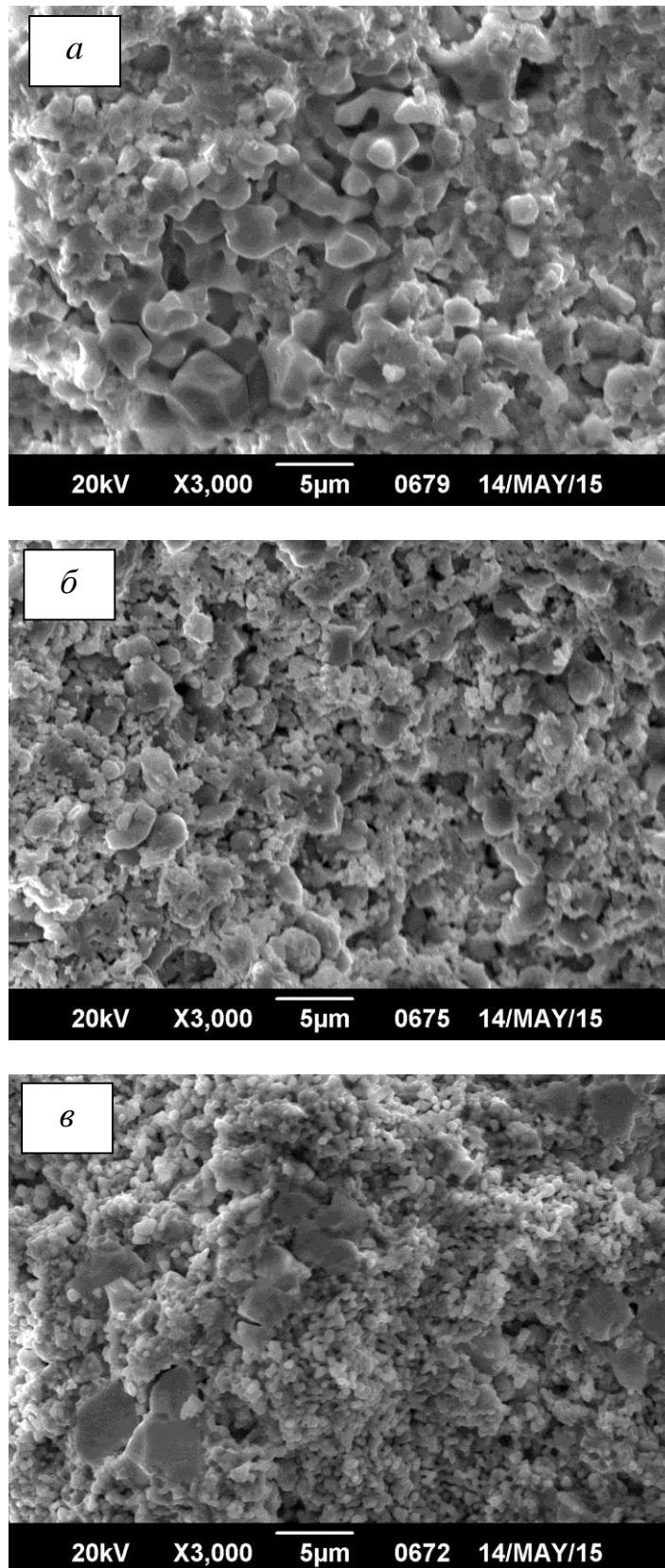


Рис. IX.1.4. Микрофотографии МЭ композиционной керамики 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.% ЖИГ, изготовленной способами 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

С ростом содержания граната закономерно снижаются значения диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (рис. IX.1.5, а) и пьезомодуля d_{33} (рис. IX.1.5, б). Их результирующая величина – пьезочувствительность g_{33} (рис. IX.1.5, в) – в том же направлении возрастает, что говорит о более значительном уменьшении диэлектрической проницаемости по сравнению с d_{33} .

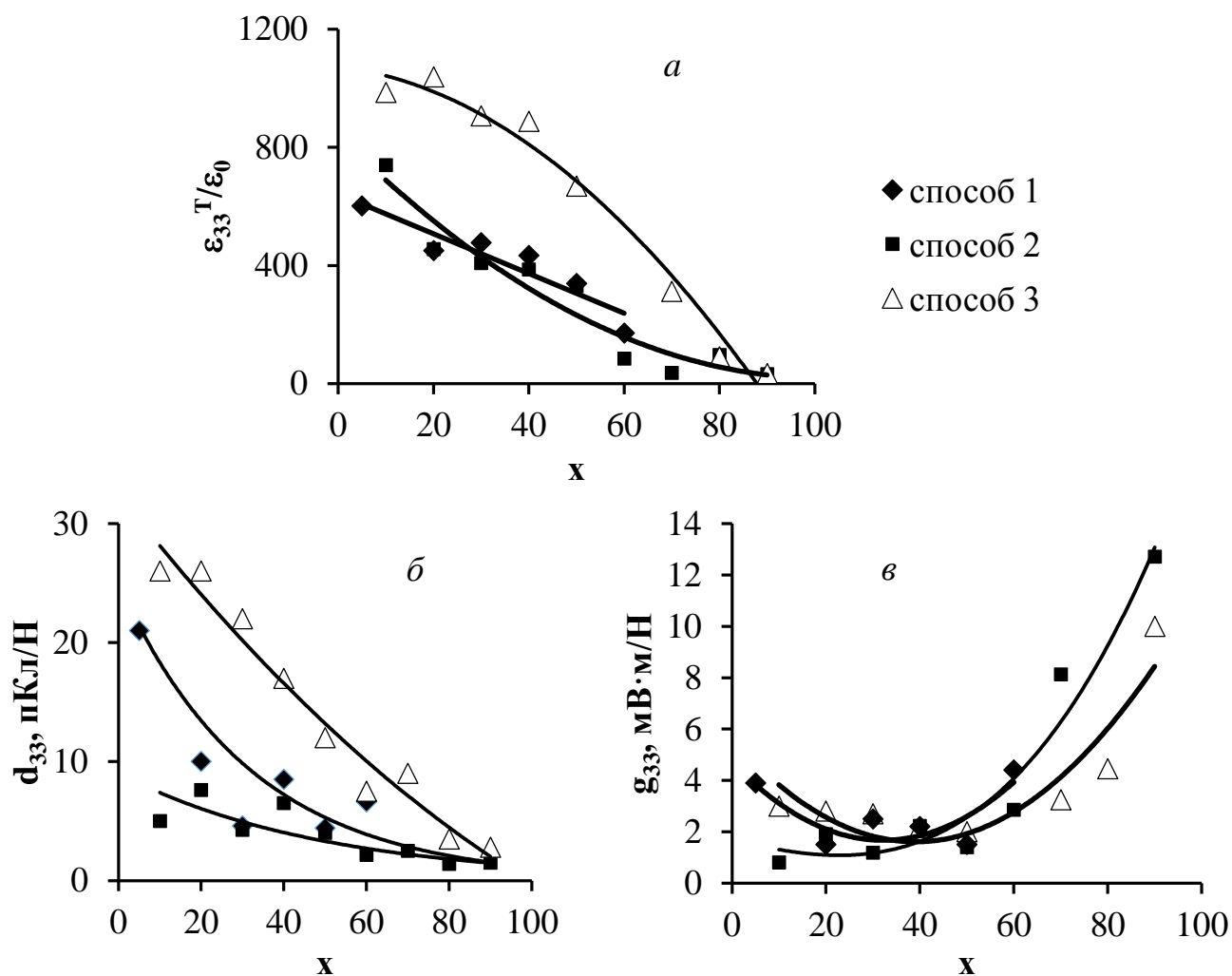


Рис. IX.1.5. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ (а), пьезомодуля d_{33} (б) и пьезочувствительности g_{33} (в) смесевых МЭ композитов (100-х) масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способами 1-3.

Обращает на себя внимание чрезвычайно резкое снижение пьезосвойств композитов по сравнению с параметрами чистого пьезоматериала ЦТСНВ-1 даже при небольшом процентном содержании ЖИГ, что может быть результатом легирования ЦТС составляющими феррита. С целью выяснения этого влияния были проведены рентгенофазовые и электрофизические исследования керамических образцов (1-у) ЦТСНВ-1 + у $Y_3Fe_5O_{12}$ с у = 0.01-0.05, изготовленных из оксидов и карбонатов твердофазным способом.

На рис. IX.1.6 представлены данные РФА полученных материалов. Можно видеть, что в присутствии даже минимальных добавок Fe_2O_3 и Y_2O_3 в образцах появляется посторонняя

фаза - ZrO_2 с кубической флюоритоподобной структурой. С ростом y ее количество увеличивается, а также растет степень тетрагонального искажения фазы перовскита (вставка на рис.IV.1.6), что согласуется с извлечением оксида циркония в состав посторонней фазы и, как следствие, увеличением содержания титаната свинца в составе перовскитоподобной фазы, а также коррелирует с данными РФА для МЭ керамики ЦТС - ЖИГ, как это описано выше.

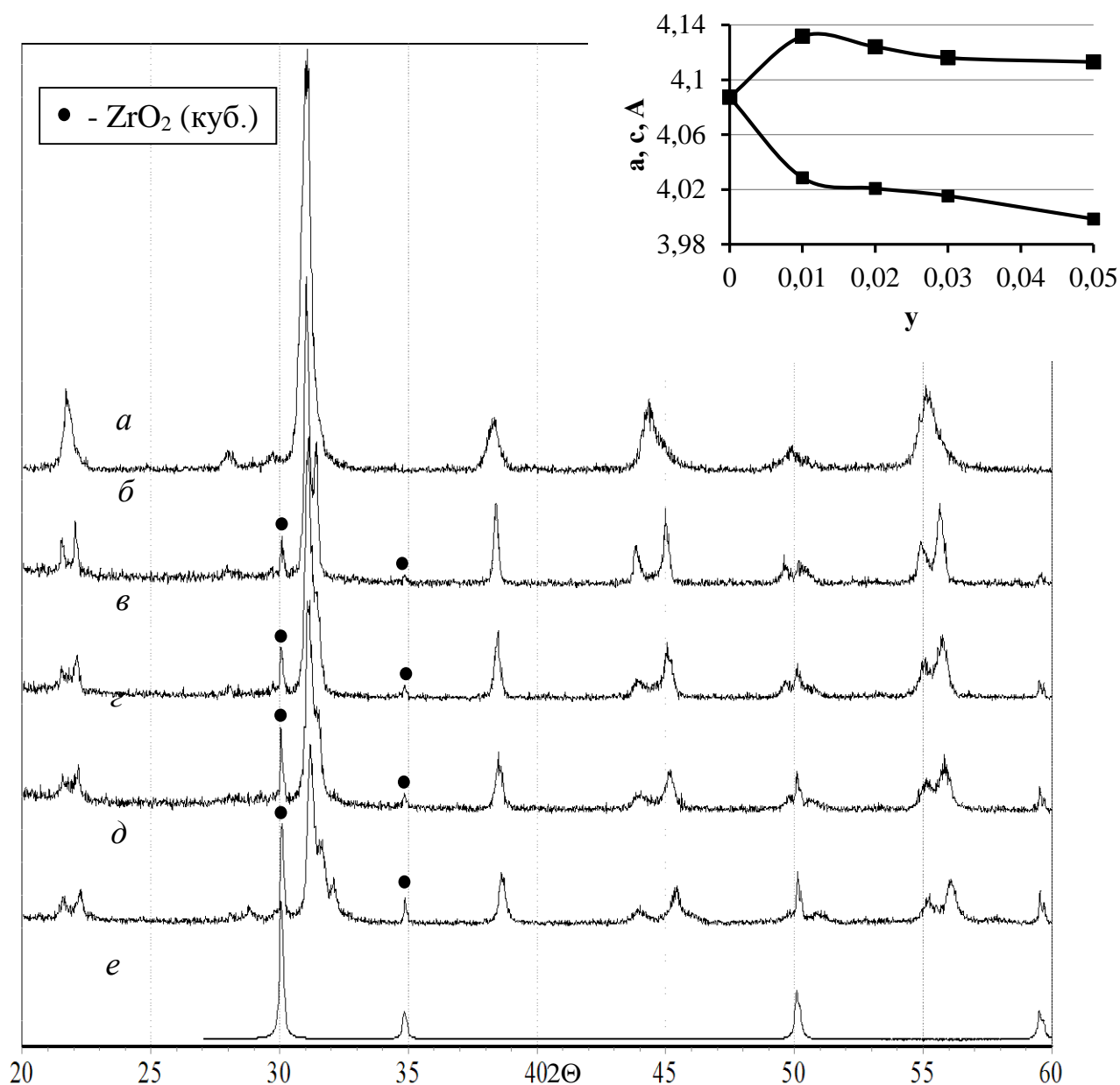


Рис.IX.1.6. Дифрактограммы порошков $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y ЖИГ: а - $y = 0$, б - $y = 0.01$, в - $y = 0.02$, г - $y = 0.03$, д - $y = 0.05$ и е - оксида циркония с флюоритоподобной структурой (база данных ICSD, PDF#811550) (на вставке – изменение параметров элементарных ячеек перовскитоподобной фазы).

Диэлектрические и пьезоэлектрические свойства керамики $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $Y_3Fe_5O_{12}$ представлены на рис. IX.1.7, а-в. Можно видеть, что введение в состав ЦТСНВ-1 даже небольших количеств добавки приводит к резкому снижению диэлектрической проницаемости и симбатному падению пьезопараметров d_{33} и g_{33} более чем на два порядка (в целях наглядности для графика $g_{33}(y)$ применена обратная шкала значений). В то же время при $y < 0.03$ наблюдается небольшой рост удельного электрического сопротивления и связанный с ним спад тангенса угла диэлектрических потерь. Таким образом, ухудшение пьезосвойств материалов $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $Y_3Fe_5O_{12}$ нельзя связать с недостаточной поляризацией пьезокерамики.

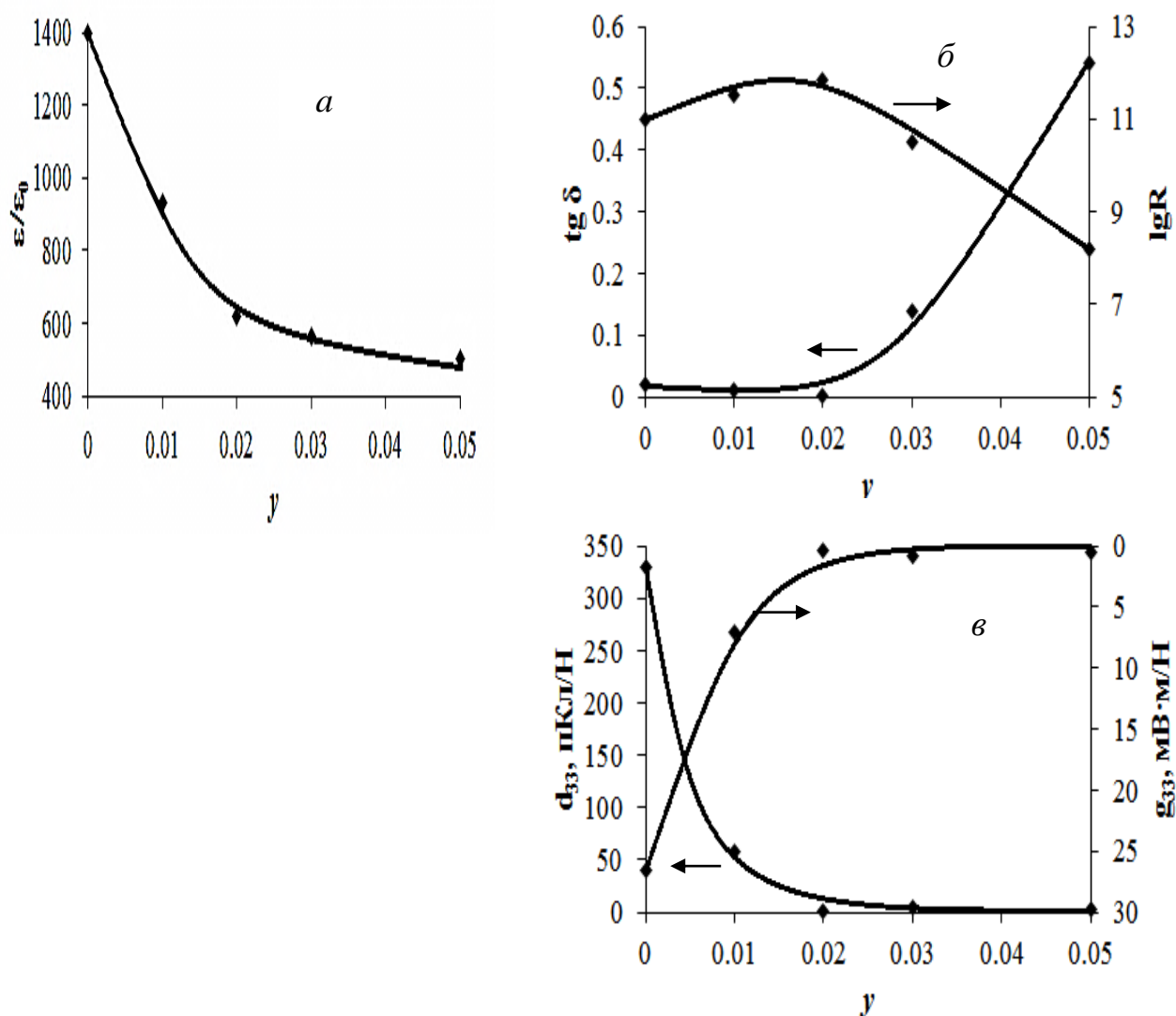


Рис. IX.1.7. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 (а), логарифма удельного электрического сопротивления $\lg R$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ (б), пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} (в) керамики $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y ЖИГ.

Как следует из графиков на рис. IX.1.5, а-в, МЭ композиты со связностью 0-3, изготовленные способом 3, превосходят по пьезопараметрам другие типы композитов, несмотря

на то, что их удельное сопротивление в целом ниже. Предположительно это связано с тем, что при их изготовлении применялся предварительно прокаленный при 1200°C крупнокристаллический порошок ЦТС, за счет чего в МЭ керамике удалось максимально сохранить зерна нелегированной фазы пьезоэлектрика. Как следствие, МЭ коэффициент композитов, полученных способом 3, оказался наиболее высоким (рис. IX.1.8), в то время как композиты со связностью 3-0, полученные способом 2, имеют наиболее низкие значения МЭ коэффициента, хотя при $x > 30$ масс.% по пьезопараметрам не уступают МЭ керамике, изготовленной способом 1.

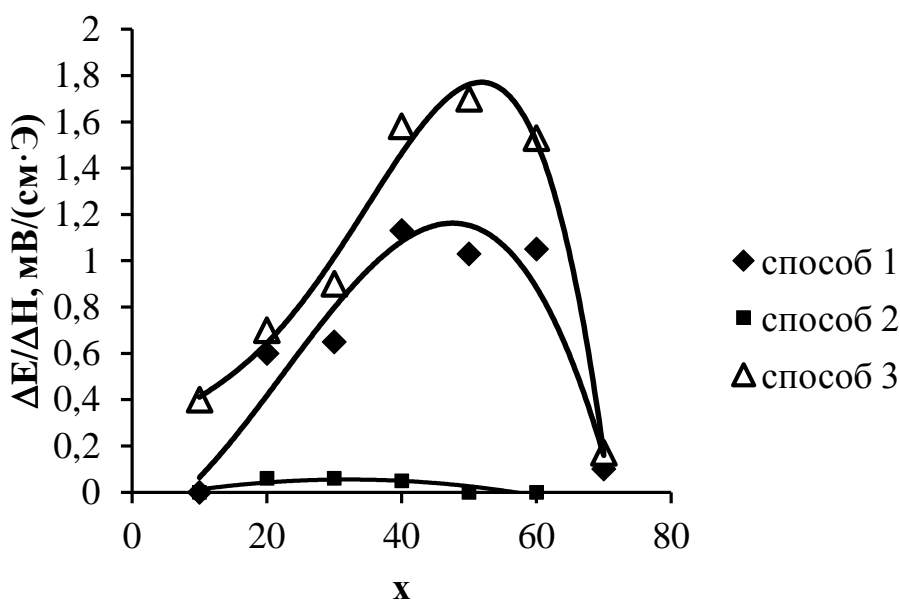


Рис. IX.1.8. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ смесевых МЭ композитов $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% ЖИГ, изготовленных способами 1-3.

Это позволяет сделать вывод, что на эффективность МЭ преобразования оказывает сильное влияние тип связности, чему может быть дано следующее объяснение. При связности 3-0 зерна феррита оказываются зажатыми в матрице ЦТС, что препятствует их механической деформации и, как следствие, возникновению МЭ эффекта. При связности 3-3 и особенно 0-3 эффект зажатия ослаблен и, как следствие, образцы проявляют более выраженные МЭ свойства. Это коррелирует с результатами исследования МЭ композитов на основе ЦТСНВ-1 и модифицированного феррита никеля, которые, как показано в разделе VII.3, демонстрируют наибольшую эффективность МЭ преобразования также при связности 0-3. МЭ коэффициент $\Delta E/\Delta H$ композитов с $x = 40-60$ масс.%, изготовленных способом 3, составил ~ 1.6 мВ/(см·Э), что в 7.5 раз выше, чем для известных из литературы МЭ смесевых композитов системы $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ [113].

С учетом полученных данных и с целью выяснения влияния природы пьезоматериала на эффективность МЭ преобразования были изготовлены МЭ композиты на основе материалов ЦТС различных марок из порошка ЖИГ, изготовленного золь-гель-методом. На рис. IX.1.9, а-б представлены дифрактограммы полученных композитов состава 50 масс.% ЖИГ + 50 масс.% ЦТС. Можно видеть, что существенное снижение температуры спекания композитов за счет применения тонкодисперсного порошка ЖИГ в большинстве случаев позволяет практически полностью подавить образование примесной фазы на основе оксида циркония с флюоритоподобной структурой. В случае композитов на основе ЦТСНВ-1 и ЦТССТ-2 наблюдается незначительное смещение рефлексов ЦТС относительно пиков соответствующих чистых фаз, причем в случае ЦТССТ-2 в сторону больших, в случае ЦТСНВ-1 – в сторону меньших углов. В остальных случаях форма пиков пьезофазы не изменяется и смещение рефлексов не наблюдается.

В таблице IX.1.1 представлены диэлектрические и пьезоэлектрические, а также МЭ свойства композиционной керамики. Можно видеть, что композиты на основе ЦТСНВ-1 и ЦТС-36 оказались наиболее эффективными. Для них, а также для МЭ керамики на основе ЦТССтБС-2, величина МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta N$ в ~ 2 и более раз выше, чем для композитов на основе других пьезоматериалов. Корреляции МЭ коэффициента с какими-либо пьезопараметрами чистых пьезоматериалов, равно как и самих композитов, не обнаружено.

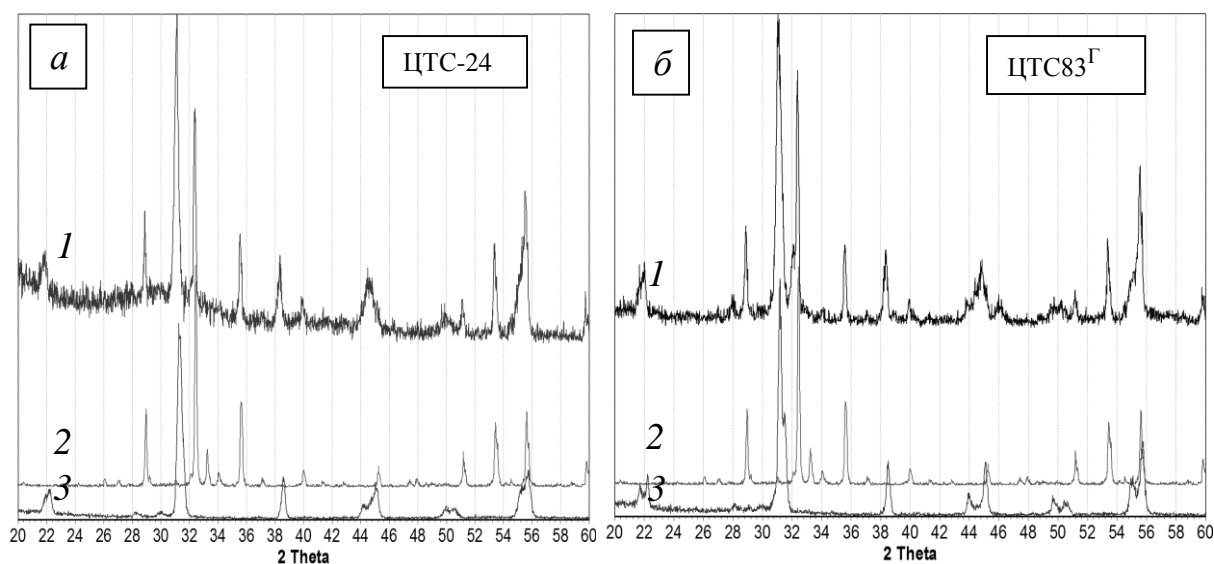


Рис. IX.1.9, а-б. Дифрактограммы МЭ керамики
50 масс.% ЦТС – 50 масс.% ЖИГ, изготовленной способом 3
(1 - композит, 2 – ЖИГ, 3 – пьезоматериал)

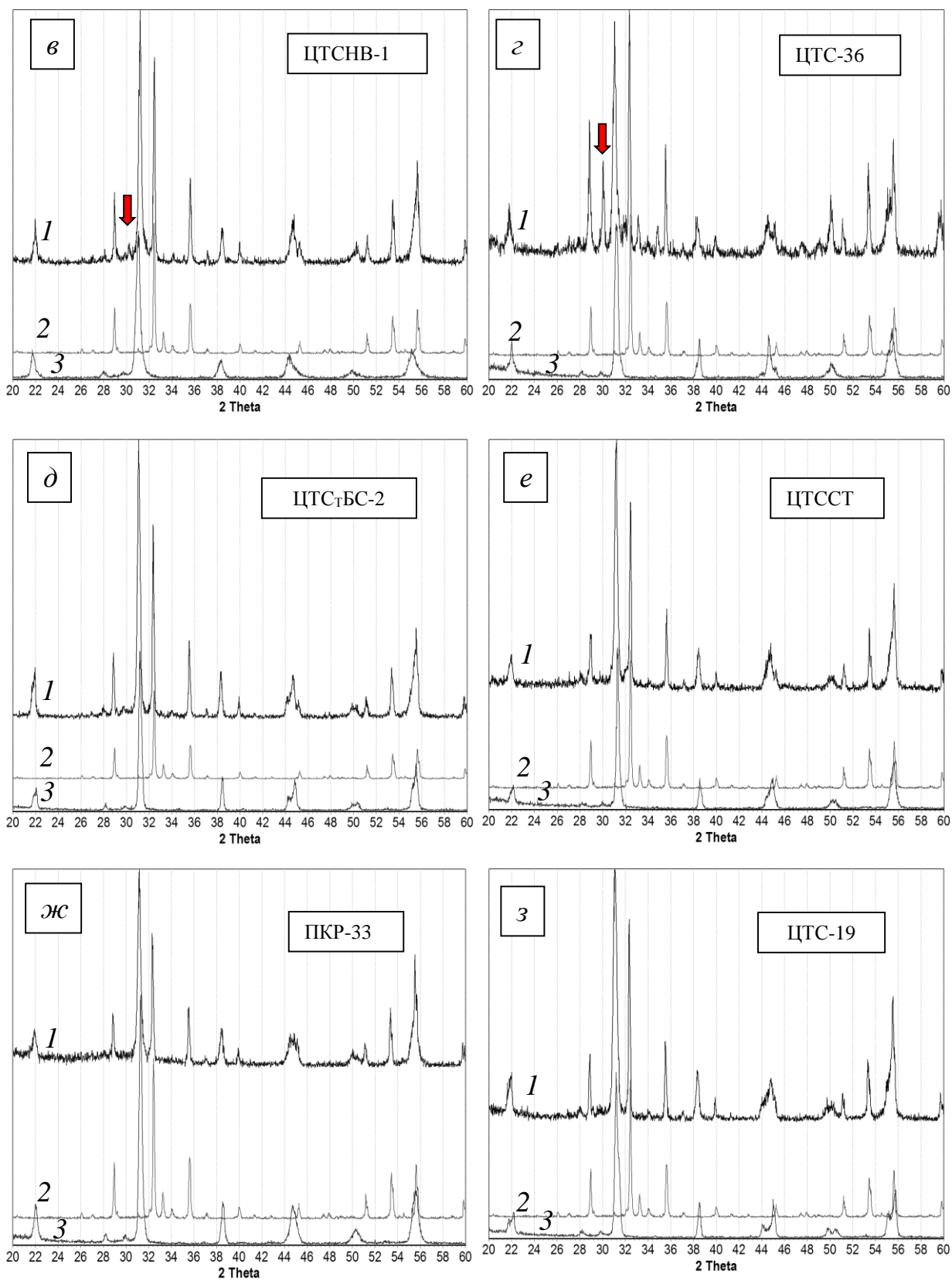


Рис. IX.1.9, в-з. Дифрактограммы МЭ керамики
 50 масс.% ЦТС – 50 масс.% ЖИГ, изготовленной способом 3
 (1 - композит, 2 – ЖИГ, 3 – пьезоматериал)

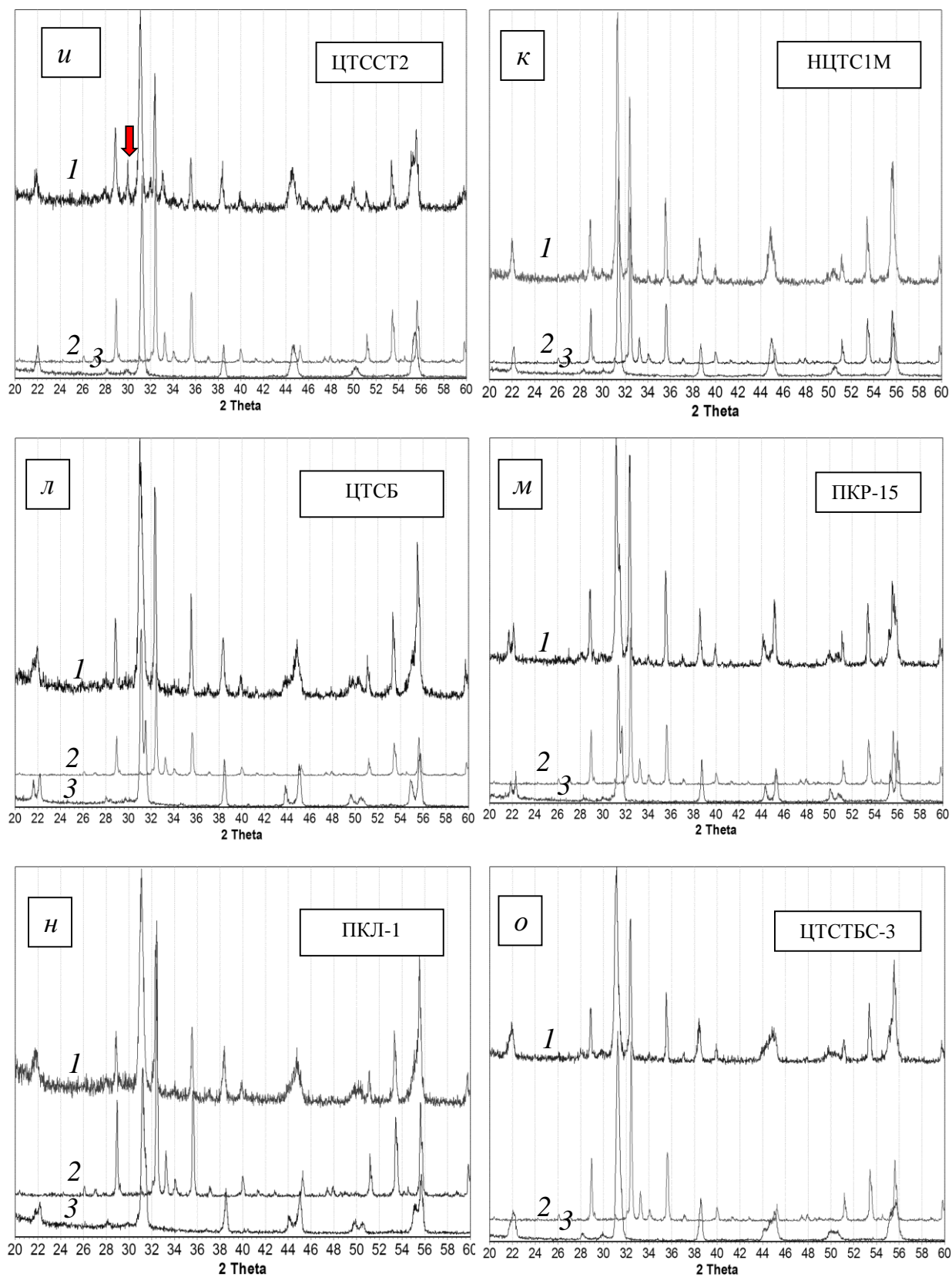


Рис. IX.1.9, и-о. Дифрактограммы МЭ керамики
 50 масс.% ЦТС – 50 масс.% ЖИГ, изготовленной способом 3
 (1- композит, 2 – ЖИГ, 3 – пьезоматериал)

Таблица IX.1.1. Электрофизические свойства композитов
50 масс.% ЦТС + 50 масс.% ЖИГ, изготовленных способом 3

	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta$	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)
ЦТСНВ-1	211	0.75	6.5	3.6	1.6
ЦТС-36	733	1.10	14.1	2.17	1.5
ЦТС ₇ БС-2	1632	1.66	31.5	2.18	1.4
ЦТССТ	629	0.75	20.5	4.3	1.1
ПКР-33	1737	1.07	35.5	2.34	0.99
ЦТС-19	723	0.68	12.5	1.95	0.46
ЦТССТ-2	1177	1.68	16.4	1.7	0.45
нЦТС-1м	1505	0.86	15.2	1.15	0.6
ЦТСБ	425	0.85	14.9	3.95	0.82
ПКР-15	608	1.03	24.4	4.49	0.23
ПКЛ-1	591	1.11	12.5	2.34	0.25
ЦТСБС-3	989	1.26	11.5	1.28	0.31
ЦТС-24	382	0.66	17.0	5.44	0.38
ЦТС-83 ^г	933	1.31	12.5	1.48	0.83

IX.2. Слоистые композиты железо-иттриевый гранат – ЦТС-36

С целью полного исключения межфазного взаимодействия из предварительно поляризованной пьезокерамики методом склеивания получали композиты со связностью 2-2 состава ν ЦТС-36 – $(1-\nu)$ ЖИГ ($\nu = 0.3-0.7$ с шагом 0.10 об.долей), как и композиты из модифицированного феррита никеля, описанные в разделе VII.2. Из предварительно синтезированных порошков ЦТС и ЖИГ прессовали прямоугольные блоки высотой 0.5-0.6 см, которые спекали на воздухе: феррит – при 1400°C, ЦТС – при 1200°C (в течение 2 часов). На пьезокерамику после спекания наносили электроды и поляризовали в импульсном режиме в среде хлороформа в течение 2-3 минут полем 2-2.5 кВ/мм при комнатной температуре. Подготовленные таким образом керамические блоки ЦТС и феррита резали на пластины, которые сошлифовывали до нужной толщины. Пьезокерамику резали вдоль полярного направления. Толщины пластин рассчитывали так, чтобы во всех композитах при изменении значения ν линейные размеры повторяющегося фрагмента l_{Σ} пьезоэлектрик - феррит составляли 1 мм. Электроды на композитах получали нанесением серебряносодержащей пасты, изготовленной на основе эпоксидной смолы. Измеряли электрофизические и МЭ свойства гетероструктур, как это описано в разделе V.

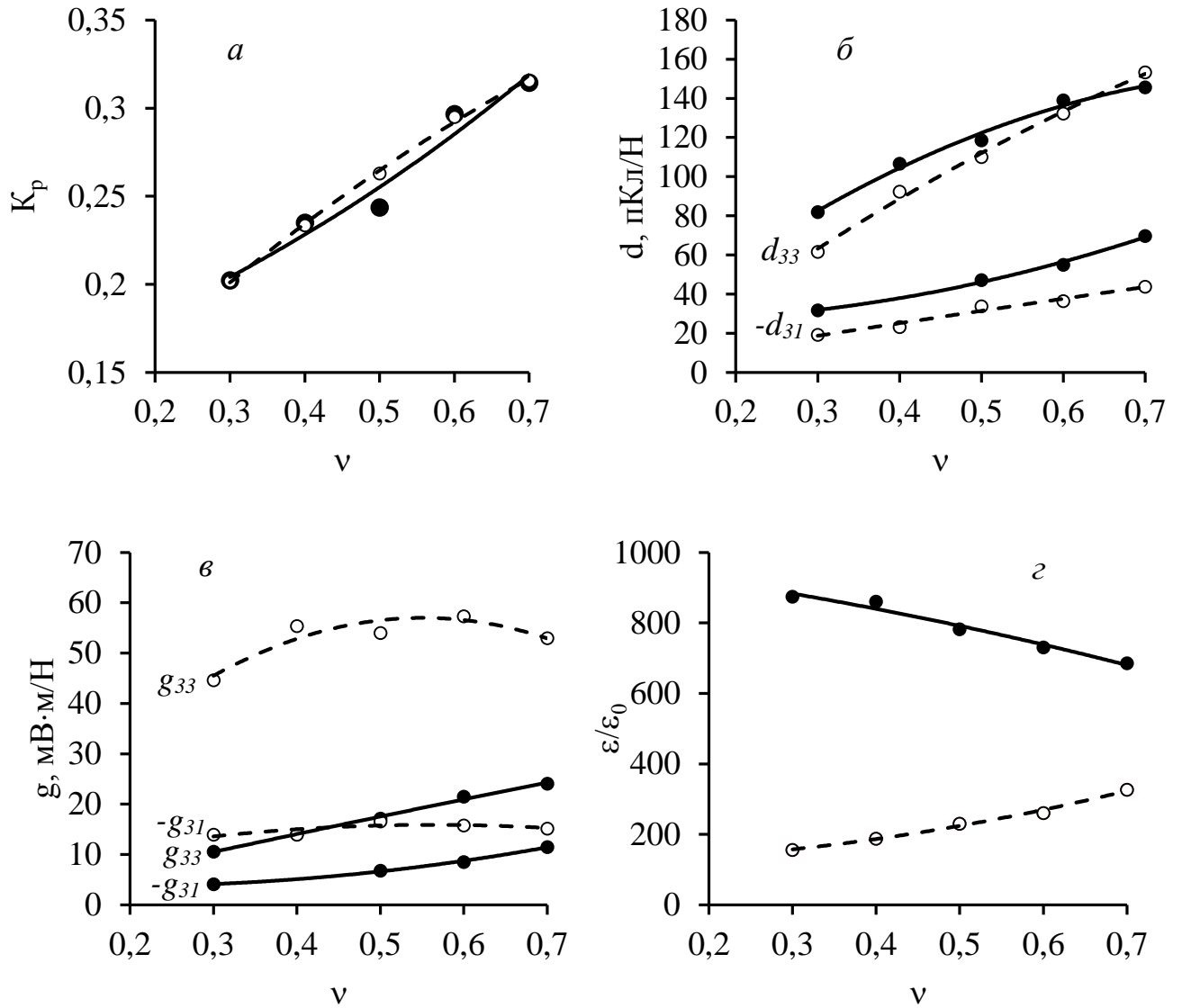


Рис. VIII.2.1. Концентрационные зависимости параметров слоистых композитов v ЦТС-36 – $(1-v)$ об.% ЖИГ (для сравнения штриховыми линиями показаны зависимости K_p , $-d_{31}$, $-g_{31}$ и g_{33} от объемной доли пьезокомпонента для слоистых композитов v ЦТС-36 – $(1-v)$ $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ (v – объемная доля пьезокомпонента))

На рис. IX.2.1, а-в представлены концентрационные зависимости пьезоэлектрических параметров слоистых гетероструктур v ЦТС-36 – $(1-v)$ ЖИГ и (для сравнения) композитов на основе модифицированного феррита никеля v ЦТС-36 – $(1-v)$ $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ со связностью 2-2 (пунктирные кривые). Для композитов обоих типов наблюдается улучшение коэффициентов электромеханической связи и пьезомодулей с увеличением содержания пьезокомпоненты, причем композиты на основе ЖИГ и феррита никеля при одном и том же содержании фаз демонстрируют близкие значения K_p , $-d_{31}$ и d_{33} .

Что касается пьезочувствительности $-g_{31}$ и g_{33} , то, как можно видеть из рис. IX.9, в, для композитов на основе ЖИГ и $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$ ход кривых $-g_{31}(v)$ довольно сильно

отличается. Это связано с различным характером концентрационных зависимостей диэлектрических проницаемостей для этих типов композитов (рис. IX.2.1, г). Если для ЖИГ-содержащих гетероструктур с ростом v наблюдается спад $\varepsilon/\varepsilon_0$, то для слоистых композитов на основе модифицированного феррита никеля имеет место обратная тенденция. Обращают на себя внимание также более высокие значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ для гетероструктур с ЖИГ. Столь нетипичный характер зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(x)$ для ЖИГ-содержащих гетероструктур связан с более высоким, чем у ЦТС-36, собственным значением относительной диэлектрической проницаемости ЖИГ, спеченного при 1400°C (для него $\varepsilon/\varepsilon_0 = 840$, $\text{tg}\delta=2.3$). Кроме того, пьезочувствительности g_{33} для композитов на основе феррита-шпинели существенно выше.

На рис. IX.2.2 представлены зависимости коэффициента МЭ преобразования от объемного содержания пьезокомпоненты для композитов v ЦТС-36 – $(1-v)$ ЖИГ. Как и следовало ожидать, по данному параметру они уступают аналогичным композитам на основе модифицированного феррита никеля v ЦТС-36 – $(1-v)$ $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ более чем на порядок, что связано с тем, что константы магнитострикции ЖИГ существенно ниже, чем у ферритов на основе NiFe_2O_4 . Вероятно, уменьшение толщин пластин пьезоэлектрика и феррита могло бы привести к увеличению МЭ коэффициентов, как это наблюдалось в случае стержневых и слоистых гетероструктур на основе модифицированного феррита никеля, однако это требует дальнейших исследований.

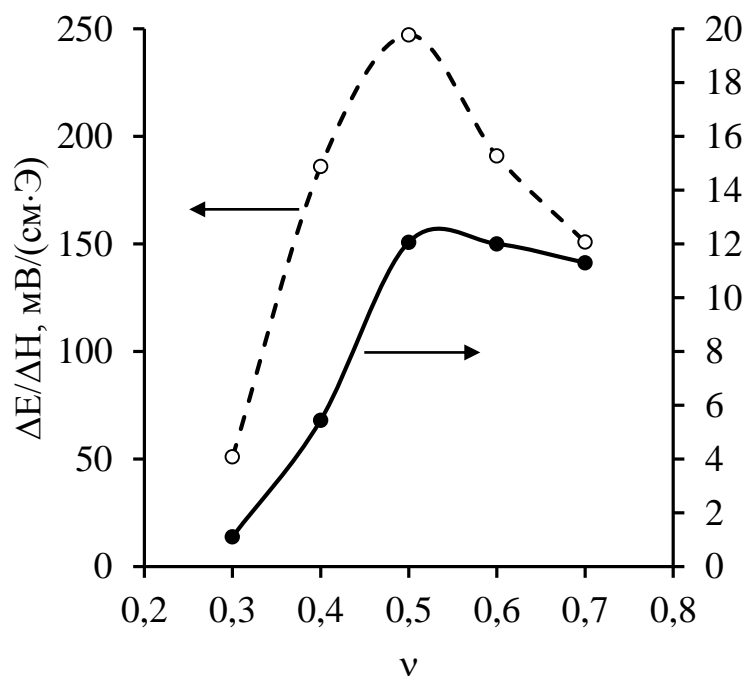


Рис. IX.2.2. Зависимость МЭ коэффициента от объемного содержания фаз слоистых композитов v ЦТС-36 – $(1-v)$ ЖИГ и (для сравнения) v ЦТС-36 – $(1-v)$ $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ (пунктирная линия)

IX.3. Межфазное взаимодействие и свойства смесевых композитов железо-иттриевый гранат – титанат бария-свинца

В данном разделе представлены результаты исследования возможностей использования $BaTiO_3$, $PbTiO_3$ и твердых растворов $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ($x = 0.1-0.7$) в качестве пьезоэлектрических составляющих смесевых композитов, содержащих железоиттриевый гранат (ЖИГ, $Y_3Fe_5O_{12}$).

Титанат свинца, титанат бария и твердые растворы $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ($x = 0.1; 0.2; 0.3; 0.35; 0.5; 0.7$) получали твердофазным способом из оксидов (PbO , TiO_2 , Y_2O_3 и Fe_2O_3) и карбоната ($BaCO_3$). Титанат бария, твердые растворы $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ и железоиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$ синтезировали при температуре $1000^\circ C$ (6-8 часов), окончательный обжиг осуществляли при температуре $1200^\circ C$ (2 часа). Титанат свинца $PbTiO_3$ синтезировали при температуре $900^\circ C$ в течение 6 часов с промежуточным помолом.

Для изготовления композитов кроме полученного вышеописанным способом феррита-граната (ЖИГ (твф)) использовали ЖИГ промышленной марки 10СЧ6. Его свойства представлены в таблице IX.3.1.

Таблица IX.3.1. Свойства ЖИГ марки 10СЧ6

$\mu_0 J_s$, Т	H_c , А/м	μ'	T_c , $^\circ C$	ϵ'	$tg\delta_e$, %	ρ , г/см ³	R, Ом·м
0.175	56	100	280	14.8	0.7	5.02	$1.2 \cdot 10^{10}$

$B_s = 1600$ Гс; $\Delta H = 4.8$ кА/м при $\lambda = 10$ см.

Таблица IX.3.2. Температуры спекания композиционных материалов (100-у) масс.% $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ + у масс.% 10СЧ6 (в $^\circ C$)

x	20	30	40	50	60	70
0	1200, 1300					
0.1	1260			1240	1220	
0.2	1260		1240			
0.3	1200					
0.35	1180					
0.5, 0.7, 1	1150					

Образцы МЭ керамики спекали на воздухе в течение 2 часов. Температуры спекания композиционной керамики приведены в таблице IX.3.2. Композиционную керамику после механической обработки и нанесения электродов поляризовали в силиконовом масле при температуре $130^\circ C$ под постоянным электрическим полем 1.8 – 4 кВ/мм в течение 20 минут, затем

охлаждали под полем до 30°C в течение 15 минут. В ряде случаев использовали метод импульсной поляризации теми же полями в среде четыреххлористого углерода при комнатной температуре в течение 2.5-3 минут. Оба метода давали идентичный результат.

Композиционную керамику исследовали методом РФА, измеряли электрофизические и МЭ свойства, как это описано в разделе V. Содержание примесной пироклорной фазы в композитах после спекания определяли с помощью калибровочной кривой. Для ее построения измеряли интенсивности рефлексов $\langle 420 \rangle$ ЖИГ и $\langle 222 \rangle$ $Y_2Ti_2O_7$ соответственно в предварительно приготовленных смесях $(100-x) Y_3Fe_5O_{12} + x Y_2Ti_2O_7$ с $x = 5 - 60$ масс. %.

Первоначально были изучены пьезоэлектрические свойства материалов на основе титаната бария-свинца. Расчет параметров элементарных ячеек $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ показывает, что с ростом концентрации свинца степень тетрагонального искажения растет (рис. IX.3.1, а), что доказывает отношение c/a (рис. IX.3.1, б). Увеличение тетрагонального искажения связано с тем, что ионы Pb^{2+} благодаря стереохимической активности $6s^2$ -электронной пары смещаются из своих равновесных положений, т.е. в отличие от ионов Ba^{2+} являются сегнетоактивными.

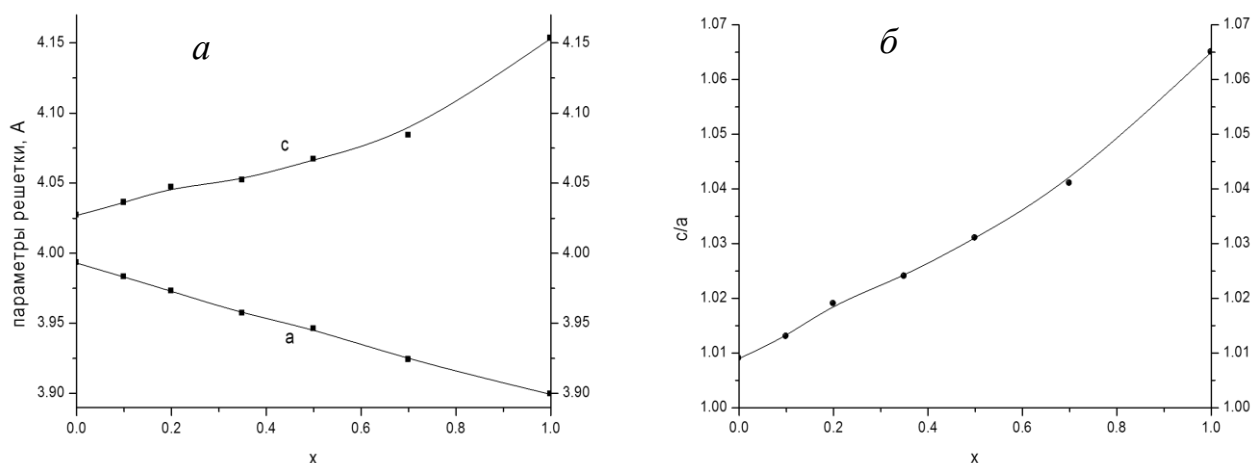


Рис. IX.3.1. Изменение параметров a и c тетрагонально искаженных элементарных ячеек (а) и соотношения c/a (б) от содержания свинца в системе $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$

Электрофизические свойства материалов $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ представлены в таблице IX.3.3. Видно, что при введении свинца значения диэлектрической проницаемости резко снижаются. Коэффициент электромеханической связи с ростом концентрации свинца в целом уменьшается, как и пьезомодуль $-d_{31}$. Все это свидетельствует об ухудшении пьезосвойств материалов и может быть связано с неполяризацией керамики в связи с ростом ее сегнетожесткости и увеличением электропроводности. В то же время следует отметить, что пьезочувствительность полученных материалов меняется слабо.

Таблица IX.3.3. Пьезоэлектрические и упругие свойства керамики $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$

x	ϵ_{33}/ϵ_0	K_p	d_{33} , пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$-d_{31}$, пКл/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н ^o	$Y_{31}^{10} \cdot 10^{-10}$, Па	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, м ² /Н
0	1900	0.35	190	11.3	79	4.5	-	8.6
0.2	405	0.21	76	21.1	21	5.9	12.5	3.8
0.3	330	0.15	41	13.9	13	4.9	12.5	3.8
0.5	100	-	49	55.0	-	-	-	-
0.7	110	-	16	15.7	-	-	-	-

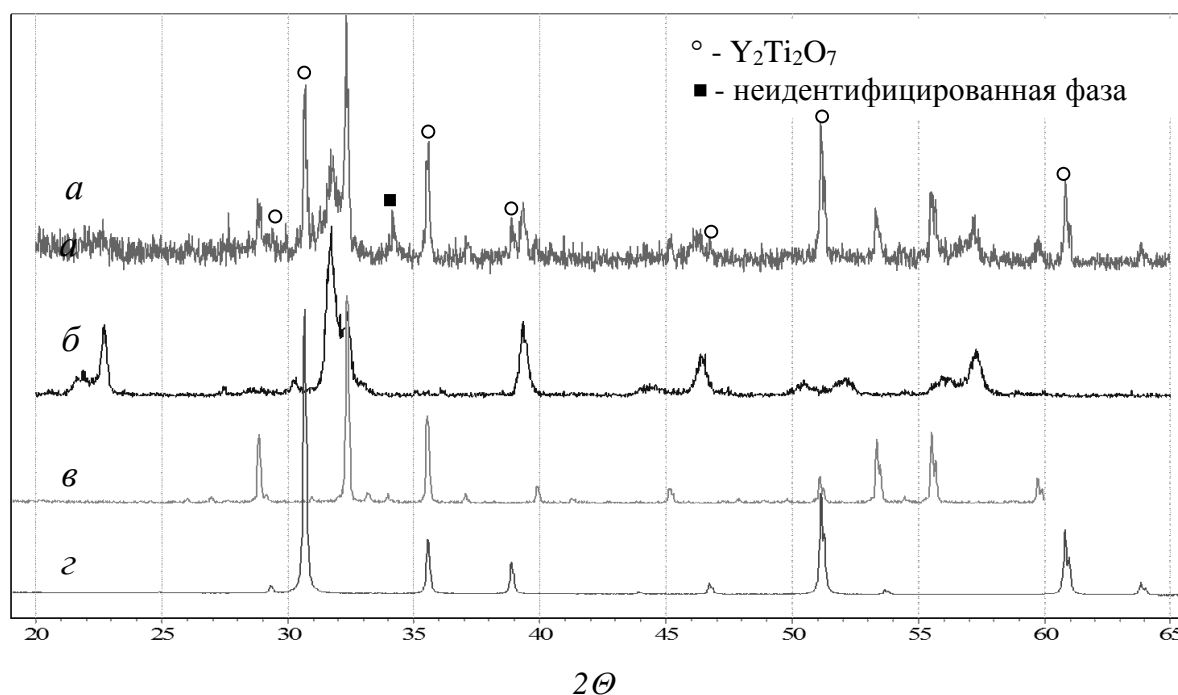
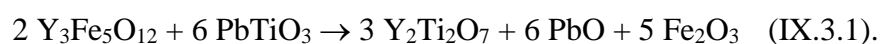


Рис. IX.3.2. Дифрактограммы а) композитов 50 масс.% $PbTiO_3$ + 50 масс.% $Y_3Fe_5O_{12}$, б) $PbTiO_3$, в) ЖИГ, г) $Y_2Ti_2O_7$ (данные ICSD, PDF#85-1584).

Рентгенофазовые исследования композиционной керамики (100-у) масс.% $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ + у масс.% $Y_3Fe_5O_{12}$ ($x = 0-1$) дали следующие результаты.

Было обнаружено, что в системе $PbTiO_3$ – ЖИГ в процессе спекания композитов имеет место глубокое межфазное взаимодействие с образованием больших количеств посторонней фазы со структурой пирохлора (рис. IX.3.2, а). По параметру решетки она близка к $Y_2Ti_2O_7$ (рис. IX.3.2, г), но, возможно, легирована оксидами свинца и железа, выделяющимися при ее образовании из ЖИГ и титаната свинца согласно уравнению:



По данным количественного РФА, в образцах 50 масс.% $PbTiO_3$ + 50 масс.% ЖИГ содержание этой фазы составляет не менее 40 масс.%. Оксиды свинца и железа, вероятно, также

взаимодействуют между собой (например, с образованием $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ либо других соединений свинца и железа), поэтому на дифрактограммах наблюдается выраженный рефлекс при $2\theta \approx 34.8$, по которому, однако, трудно однозначно сказать, что это за фаза. Межфазное взаимодействие в системе сопровождается вытеканием PbO в ходе высокотемпературного обжига и уменьшением массы образцов.

Что касается основных фаз МЭ керамики, то, как следует из сравнения дифрактограмм композита (рис. IX.3.2,а) и чистого граната (рис. IX.3.2,в), его рефлексы, несмотря на имеющее место взаимодействие, все равно остаются резкими, четко очерченными, что может свидетельствовать о хорошей окристаллизации данной фазы. В то же время рефлексы титаната свинца существенно размыты и их интенсивность заметно снижена по сравнению с ЖИГ, несмотря на присутствие в составе пьезоэлектрического компонента катионов свинца с высоким атомным фактором рассеяния (рис. IX.3.2,а и IX.3.2,б). Сказанное позволяет предположить, что пироклорная фаза получается за счет преимущественной диффузии ионов Y^{3+} в структуру PbTiO_3 . Этот процесс, очевидно, облегчается дефектностью титаната свинца, возникающей за счет испарения PbO в процессе термообработки. Бóльшая деградация пьезофазы по сравнению с ферритовой компонентой может быть обусловлена еще и тем, что синтез $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, как это следует из уравнения (IX.3.1), требует большего расходования титаната свинца, нежели $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Таким образом, глубокое химическое взаимодействие в системе $\text{PbTiO}_3 - \text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ не позволяет получать качественные смесевые композиты, так как приводит к частичному или полному видоизменению или разрушению фаз композита.

В системе титанат бария – ЖИГ признаки межфазного взаимодействия рентгенографически не регистрируются после спекания композиционной керамики при температурах вплоть до 1200°C во всем диапазоне составов композитов ($100-y$) масс.% $\text{BaTiO}_3 + y$ масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (рис. IX.3.3), однако плотность керамики при этом оказывается невысокой.

Для получения высокоплотной МЭ керамики, в которой обеспечивается прочный межфазный контакт, желательно повышение температуры спекания, но в этом случае происходит частичное разложение граната с образованием ортоферрита иттрия YFeO_3 . Так, на дифрактограммах композитов, спеченных при 1280°C , отчетливо прослеживаются рефлексы посторонней фазы YFeO_3 (рис. IX.3.4), а при дальнейшем повышении температуры их интенсивность увеличивается.

Поэтому представляет интерес исследование композитов, в которых в качестве пьезоэлектрической составляющей используются твердые растворы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$, так как частичная замена бария на свинец должна способствовать снижению температуры спекания МЭ керамики.

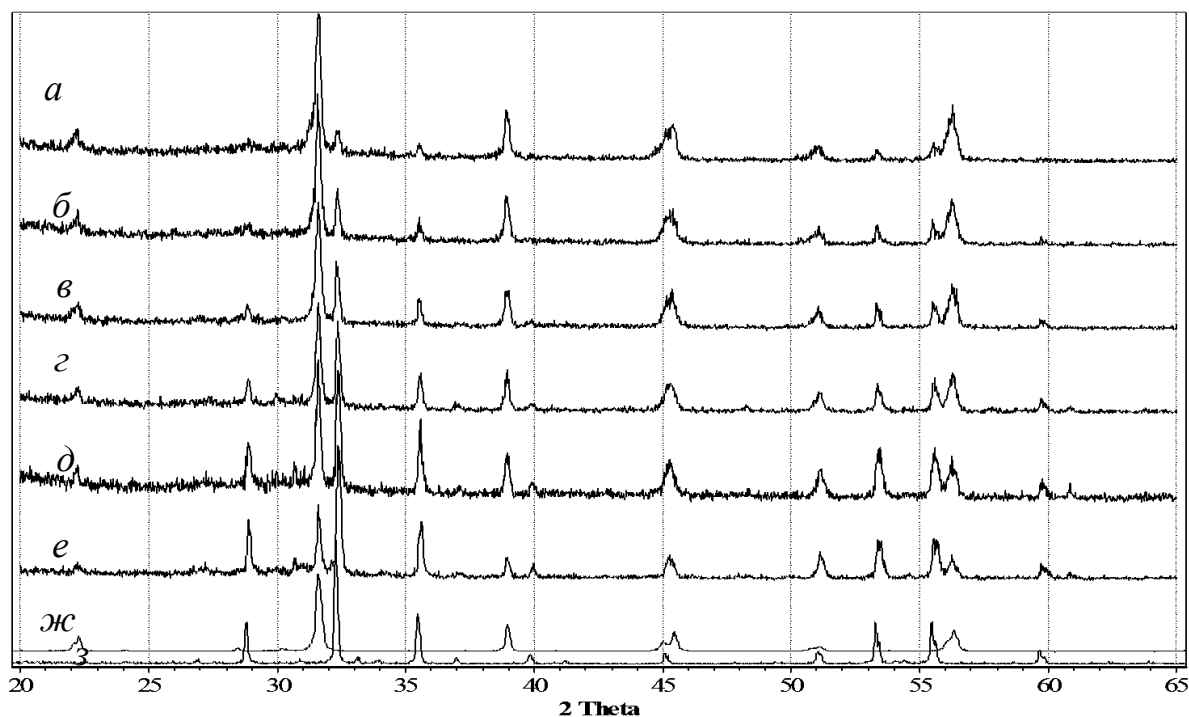


Рис. IX.3.3. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% BaTiO_3 + y масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а – $y=20$, б – $y=30$, в – $y=40$, г – $y=50$, д – $y=60$, е – $y=70$, ж – $y=0$, з – $y=100$.

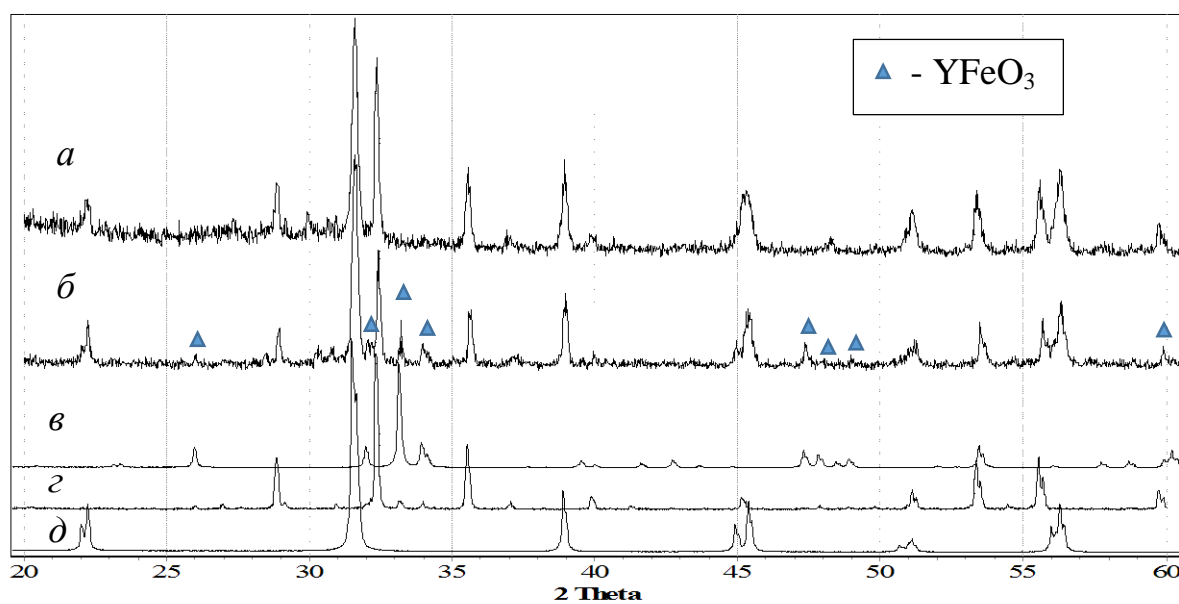


Рис. IX.3.4. Дифрактограммы композитов 50 масс.% BaTiO_3 + 50 масс.% ЖИГ (а) – после обжига при 1200 °С, (б) – после обжига при 1280 °С, (в) – YFeO_3 (данные ICSD, PDF#860170), (г) ЖИГ, (д) BaTiO_3 (данные ICSD, PDF#831880)

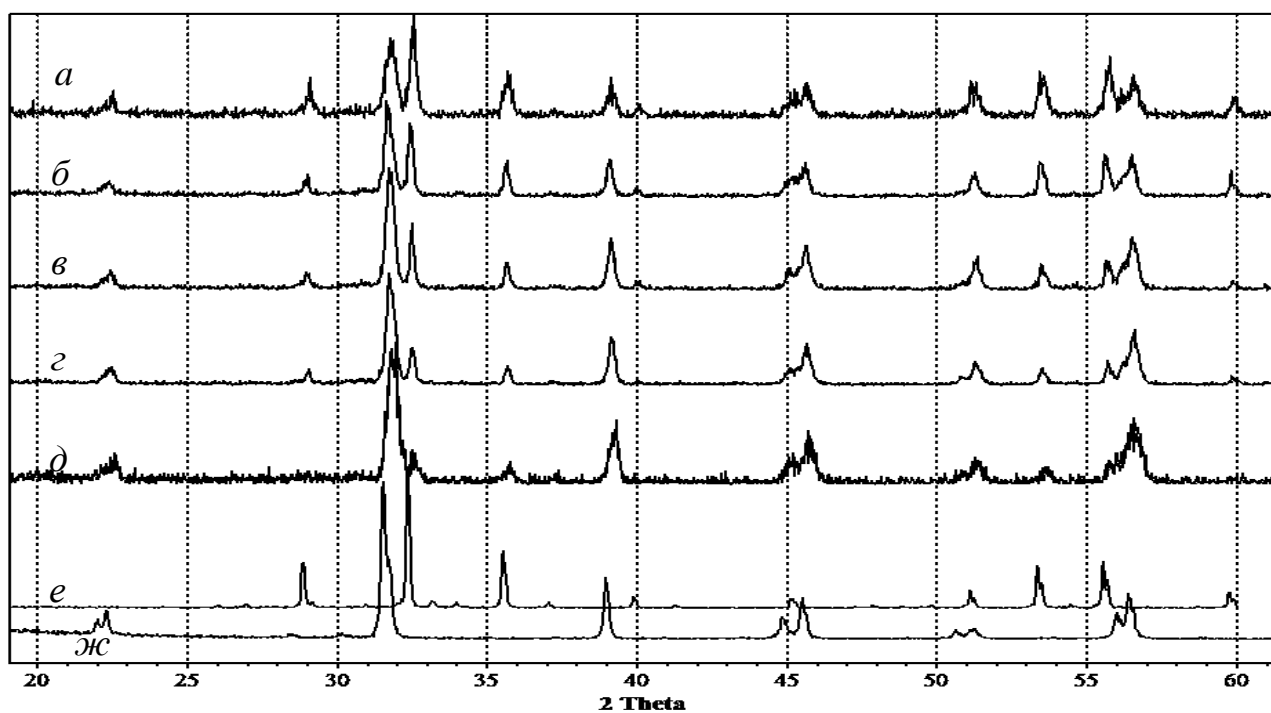


Рис. IX.3.5. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3 + y$ масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а - $y=60$, б - $y=50$, в - $y=40$, г - $y=30$, д - $y=20$, е - $y=0$, ж - $y=100$.

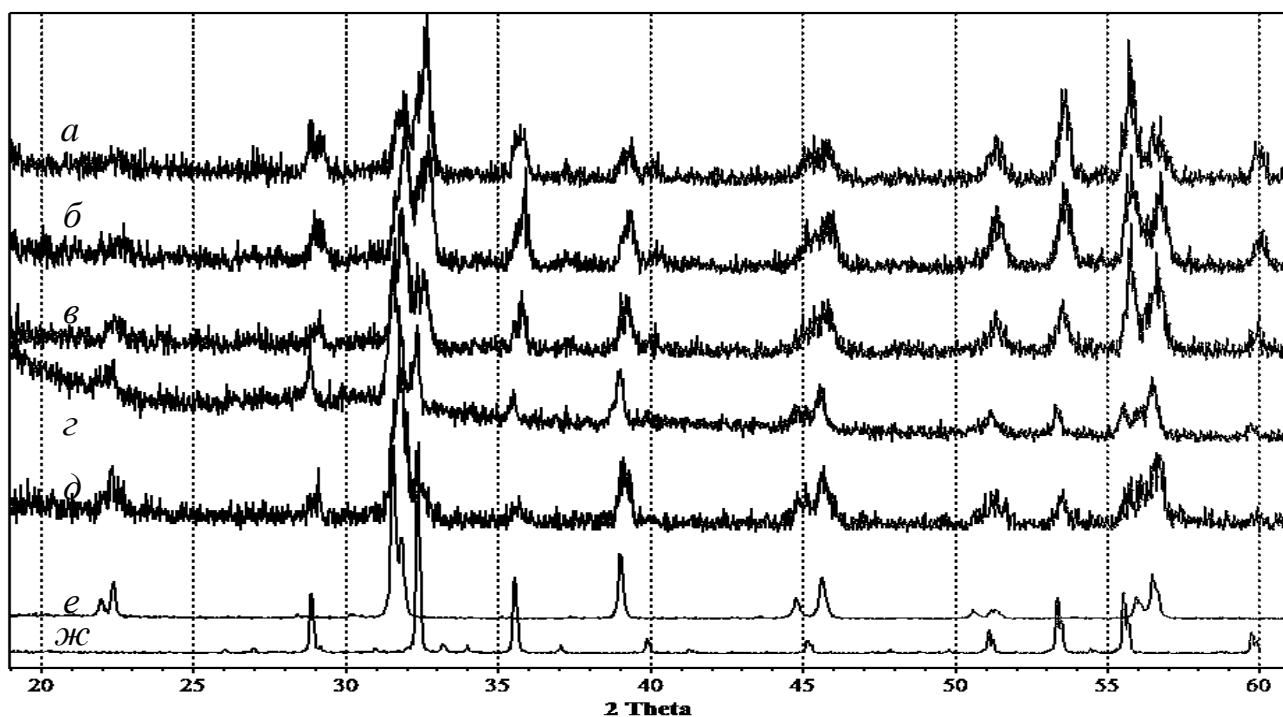


Рис. IX.3.6. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3 + y$ масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а - $y=70$, б - $y=60$, в - $y=50$, г - $y=40$, д - $y=30$, е - $y=0$, ж - $y=100$.

По данным РФА, в процессе спекания композиционной керамики $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 - y$ масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ при $x = 0.1-0.2$ посторонняя пироклорная фаза не образуется во всем интервале составов композитов (рис. IX.3.5-IX.3.6), при этом с изменением соотношения фаз

в композитах закономерно изменяется соотношение рефлексов ЖИГ и $Y_3Fe_5O_{12}$. Параметры элементарной ячейки фазы граната остаются равными таковым для чистого магнетика, а в случае пьезоэлектрической компоненты в результате слабого межфазного взаимодействия они претерпевают небольшие изменения. Так, наблюдается небольшое уменьшение тетрагонального искажения элементарной ячейки пьезоэлектрической фазы: для чистых $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ и $Ba_{0.8}Pb_{0.2}TiO_3$ отношение параметров тетрагональной элементарной ячейки c/a составляет 1.013 и 1.019, а в композитах на основе этих пьезоматериалов – 1.011 и 1.013 соответственно.

В композитах с $x = 0.3-0.5$ (рис. IX.3.7-IX.3.8) уже наблюдается присутствие посторонней фазы, но ее содержание невелико и составляет не более 5% от массы феррита в композите в наиболее богатых посторонней фазой образцах. Положение рефлексов исходных материалов меняется слабо, что говорит о том, что взаимодействие проходит преимущественно в местах контакта фаз, а в глубь зерен не распространяется. Отношение c/a по сравнению с чистым пьезоматериалом изменяется слабо. Так, для чистого пьезоматериала $Ba_{0.65}Pb_{0.35}TiO_3$ оно составляет 1.024, а для композитов на его основе – 1.019.

На рис. IX.3.9 представлены дифрактограммы композитов на основе $Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO_3$. В них взаимодействие настолько глубокое, что пьезоэлектрическая фаза практически утрачивает свое тетрагональное искажение, и параметры решетки сильно изменяются. Если для $Ba_{0.3}Pb_{0.7}TiO_3$ $a=3,924 \text{ \AA}$, $c=4,084 \text{ \AA}$ и отношение c/a велико (1,041), то у пьезофазы в композите $a=c=3,964 \text{ \AA}$ и $c/a=1$.

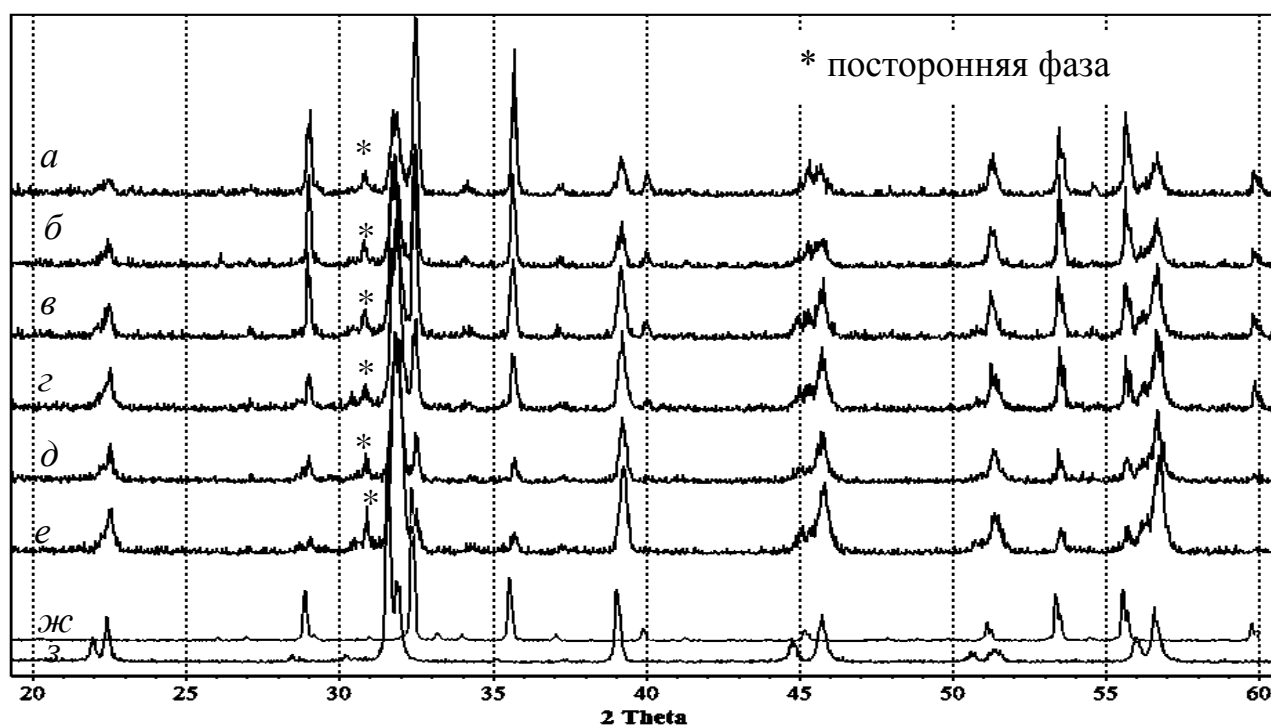


Рис. IX.3.7. Дифрактограммы образцов системы (100- y) масс.% $Ba_{0.7}Pb_{0.3}TiO_3$ + y масс.% $Y_3Fe_5O_{12}$, а - $y=70$, б - $y=60$, в - $y=50$, г - $y=40$, д - $y=30$, е - $y=0$, жс - $y=100$.

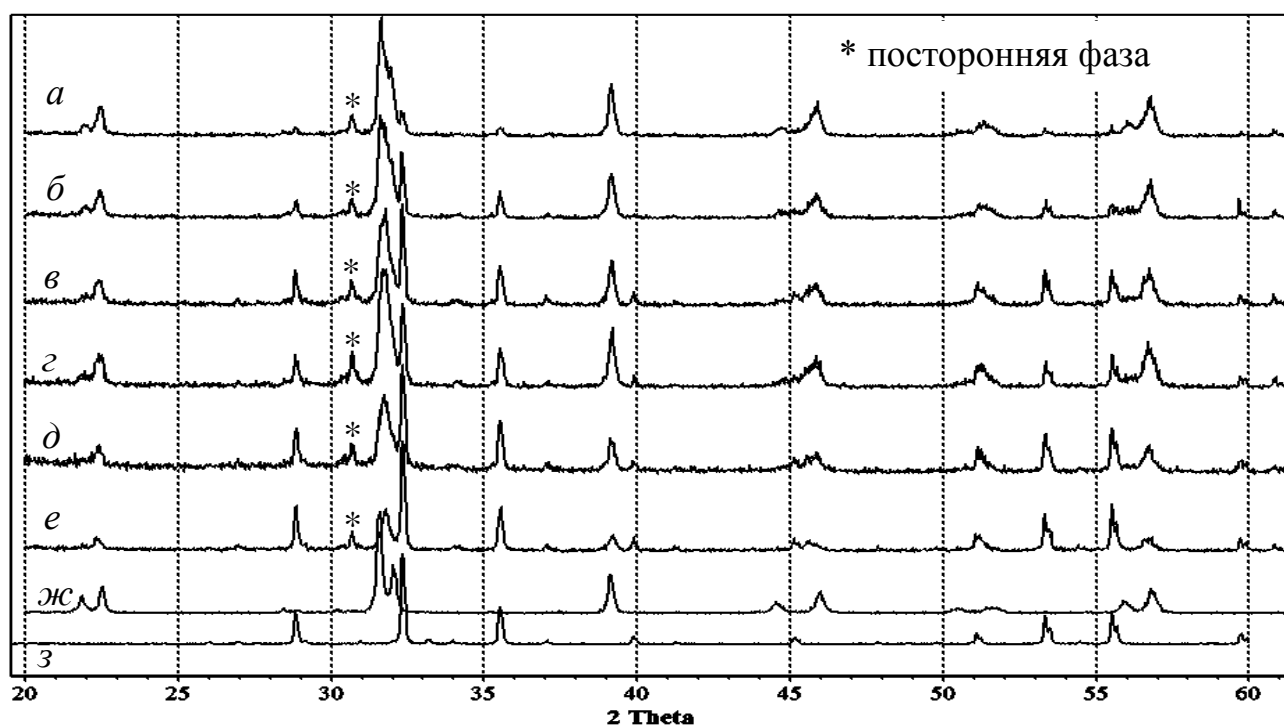


Рис. IX.3.8. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{TiO}_3$ + y масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а - $y=20$, б - $y=30$, в - $y=40$, г - $y=50$, д - $y=60$, е - $y=70$, ж - $y=0$, з - $y=100$.

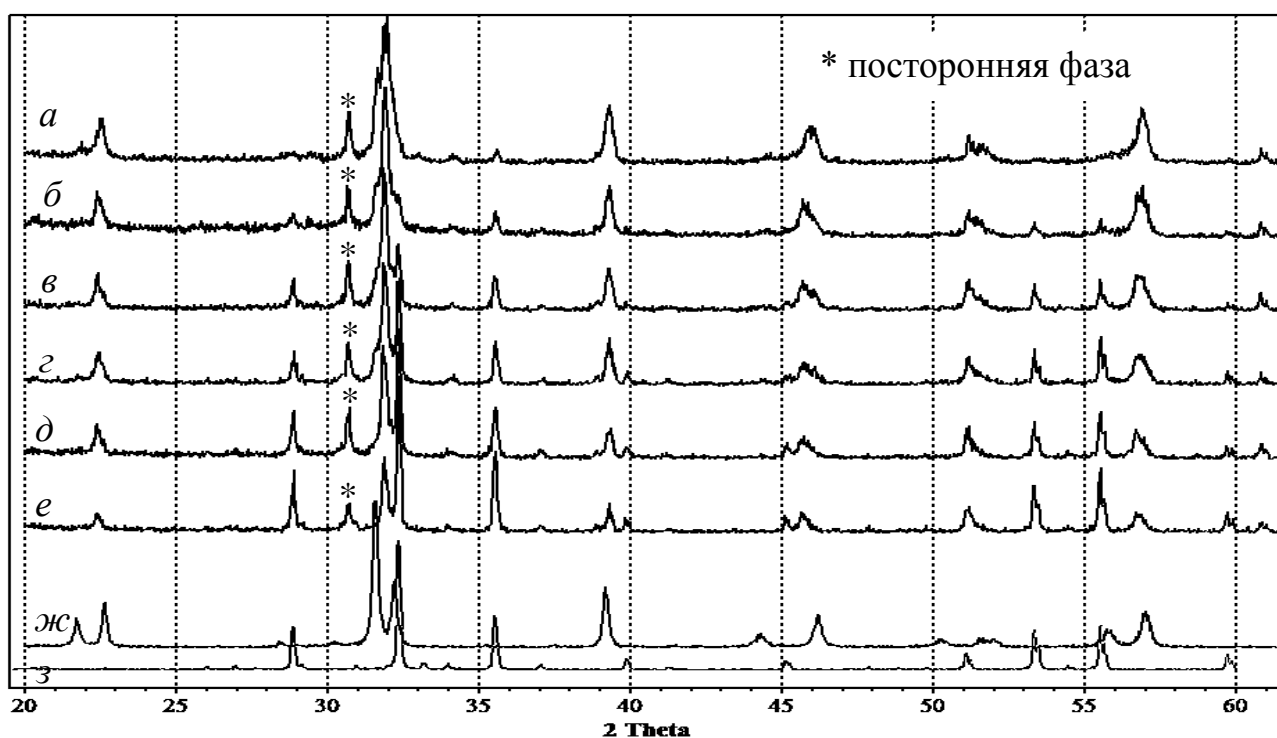


Рис. IX.3.9. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% $\text{Ba}_{0.3}\text{Pb}_{0.7}\text{TiO}_3$ + y масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, а - $y=20$, б - $y=30$, в - $y=40$, г - $y=50$, д - $y=60$, е - $y=70$, ж - $y=0$, з - $y=100$.

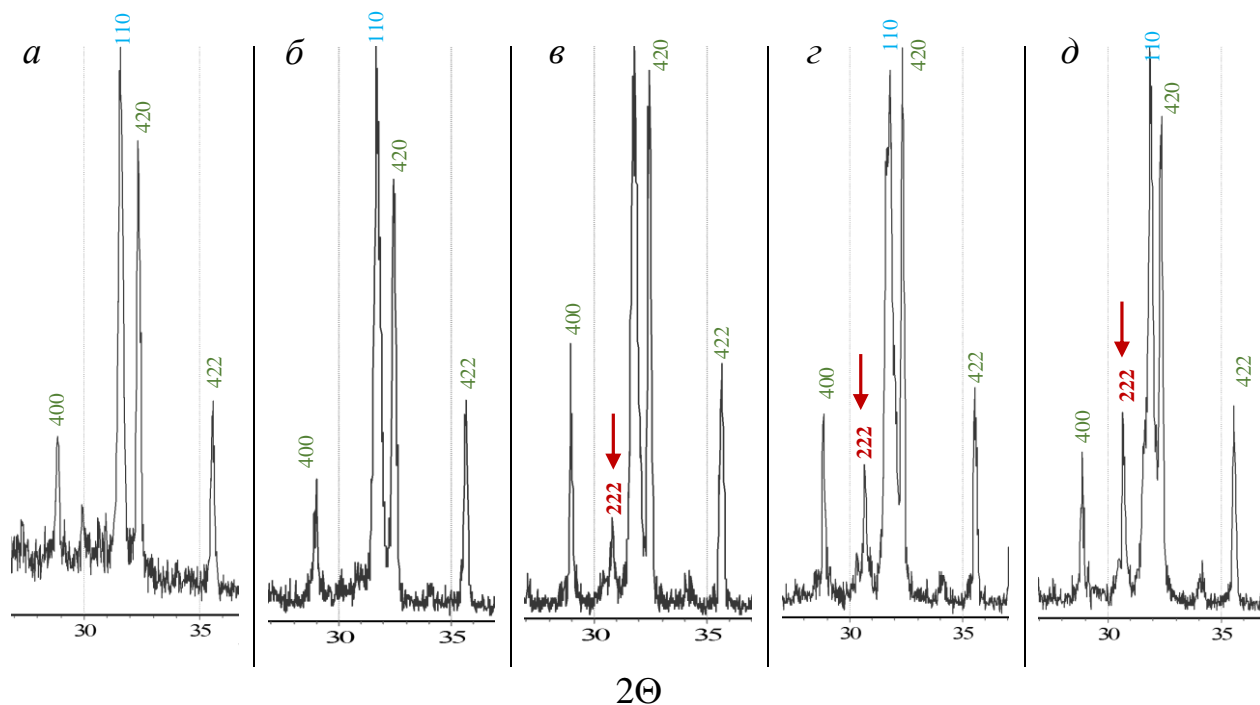


Рис. IX.3.10. Фрагменты рентгенограмм композитов 50 масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ + 50 масс.% YIG , где наблюдается наиболее яркий рефлекс ($\langle 222 \rangle$) посторонней фазы со структурой пирохлора (показан стрелкой); а – $x=0$, б – $x=0.1$, в – $x=0.3$, г – $x=0.5$, д – $x=0.7$

На рис. IX.3.10 для удобства сравнения представлены фрагменты рентгенограмм образцов 50 масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ + 50 масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ в интервале углов $2\Theta = 27-37^\circ$, где наблюдается наиболее интенсивный рефлекс $\langle 222 \rangle$ посторонней фазы. Можно видеть, что его интенсивность с ростом x заметно увеличивается.

Вследствие имеющих место процессов легирования пьезофаз катионами, входящими в состав ЖИГ, происходит смещение точек Кюри на температурных зависимостях диэлектрических проницаемостей относительно чистых пьезофаз, как это показано на рис. IX.3.11 на примере композитов с равным массовым содержанием фаз на основе различных пьезоматериалов системы $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$. Кроме смещения температуры максимума, а также снижения значений диэлектрической проницаемости можно видеть, что максимум диэлектрической проницаемости во всех случаях становится размытым.

В результате межфазного взаимодействия, а также в связи с увеличением сегнетожесткости пьезоэлектрической компоненты МЭ керамику на основе $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x > 0.35$ поляризовать не удалось. Невысокими пьезосвойствами обладали и МЭ композиты и на основе BaTiO_3 , что предположительно связано прежде всего с их пониженной плотностью.

Электрофизические свойства композитов (100-у) масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ + у масс.% 10СЧ6 с $x = 0.1-0.35$ представлены на рис. IX.3.12.

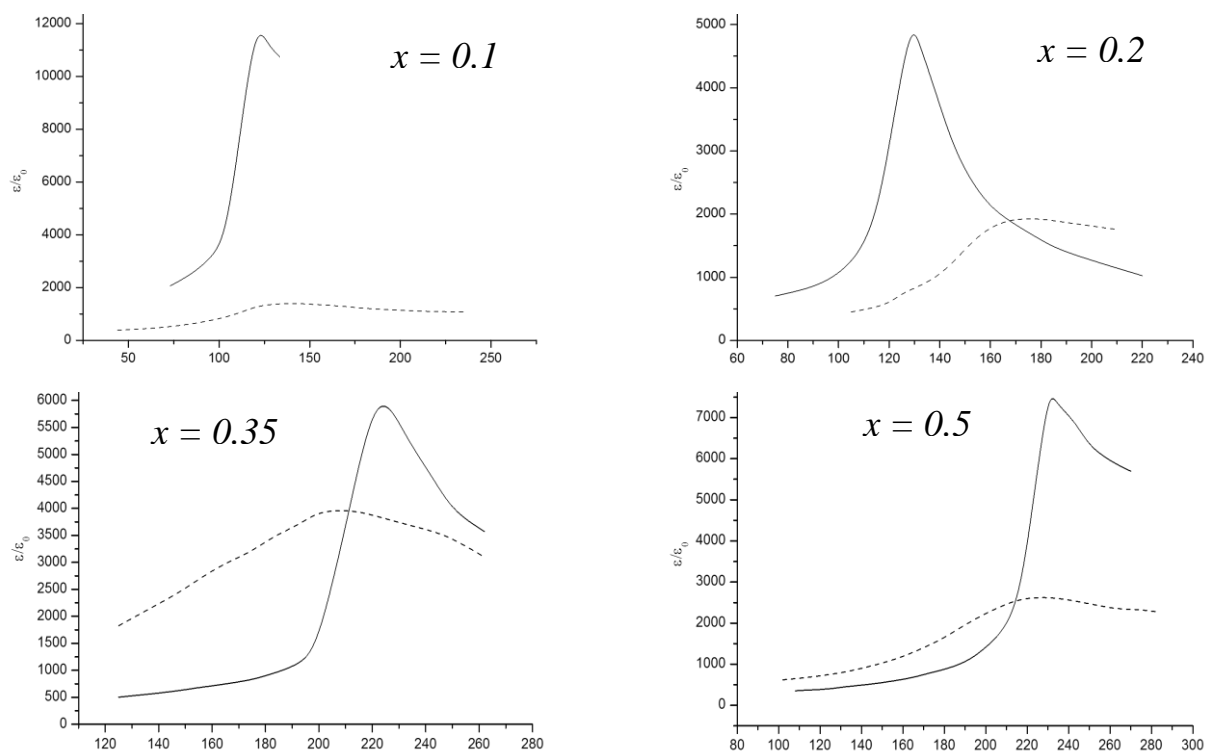


Рис. IX.3.11. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости композитов 50 масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + 50$ масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ и соответствующих чистых пьезоматериалов (сплошная линия – чистый пьезоэлектрик, пунктирная линия – композит)

Зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ от состава композитов показана на рис. IX.3.12,а. Для составов с $x = 0.1; 0.2; 0.35$ наблюдается снижение значений диэлектрической проницаемости с уменьшением концентрации соответствующих пьезоматериалов в композитах. Такой характер изменения можно объяснить тем, что у ЖИГ марки 10СЧ6 собственная диэлектрическая проницаемость существенно меньше, чем у использованных в данной работе пьезоматериалов.

Коэффициент электромеханической связи K_p (рис. IX.3.12,б), как и следовало ожидать, в целом уменьшается для всех составов с увеличением концентрации ЖИГ. Наибольшие значения коэффициента связи получены у композитов на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$. Кроме того, наблюдается следующая тенденция: чем выше содержание свинца в пьезофазе, тем ниже K_p композита. Возможно, это происходит от того, что в связи с возрастающей сегнетожесткостью пьезоматериалов (при увеличении концентрации свинца в них) удается все менее качественно поляризовать композиционную керамику. К тому же удельное электрическое сопротивление МЭ композитов уменьшается с увеличением количества свинца в пьезофазе, и это также затрудняет процесс электрической поляризации МЭ керамики. Так, у композитов на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ удельное сопротивление составляет $10^{10}\text{-}10^{11}$ Ом·см, а у МЭ материалов на основе $\text{Ba}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{TiO}_3$ в среднем на два порядка ниже.

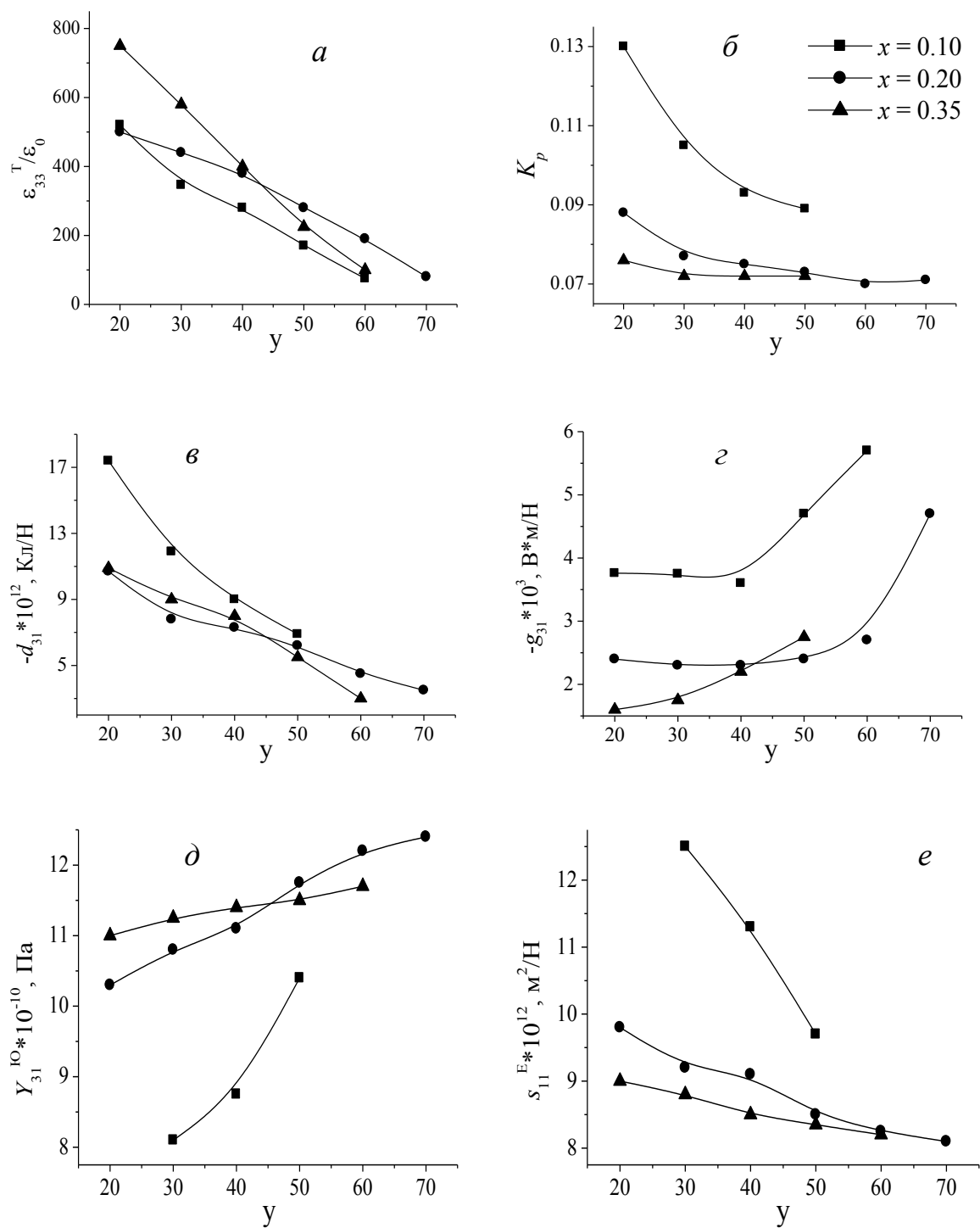


Рис. IX.3.12. Концентрационные зависимости пьезоэлектрических и упругих свойств композитов $(100-y)$ масс. % $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ + y масс. % 10СЧ6: а – диэлектрической проницаемости $\epsilon_{33}^T / \epsilon_0$, б – коэффициента электромеханической связи K_p , в – продольного пьезомодуля $-d_{31}$, г – пьезочувствительности $-g_{31}$, д – модуля Юнга Y_{31}^{10} , е – упругой податливости s_{11}^E .

Пьезомодуль $-d_{31}$ уменьшается для всех композитов с увеличением концентрации 10СЧ6 (рис. IX.3.12, в). Здесь вновь наиболее высокие значения $-d_{31}$ наблюдаются у составов на основе

$\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ по вышеописанным причинам. Пьезоэлектрическая чувствительность $-g_{31}$ (рис. IX.3.12, з), пропорциональная пьезомодулю и обратнопропорциональная диэлектрической проницаемости, практически для всех составов сравнительно мало меняется в широком диапазоне концентраций, т.к. и пьезомодуль, и диэлектрическая проницаемость уменьшаются с увеличением содержания ЖИГ. По данному параметру, как и по двум предыдущим, МЭ композиты на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ вновь оказались наиболее эффективными.

Упругие характеристики композиционных материалов - модуль Юнга Y_{31}^{10} и упругая податливость s_{11}^E - для составов $x = 0.2$ и 0.35 плавно изменяются с ростом концентрации ЖИГ (рис. IX.3.12, д-е), резкие изменения наблюдаются только у образцов на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$. Такой характер изменения этих свойств композитов свидетельствует о большей упругой жесткости ЖИГ по сравнению со всеми использованными пьезоматериалами. Обращает на себя внимание то, что упругая податливость композитов на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ существенно выше, чем на основе пьезоматериалов с большим содержанием свинца, что может быть полезным, если учесть, что МЭ эффект в композитах имеет механическую природу.

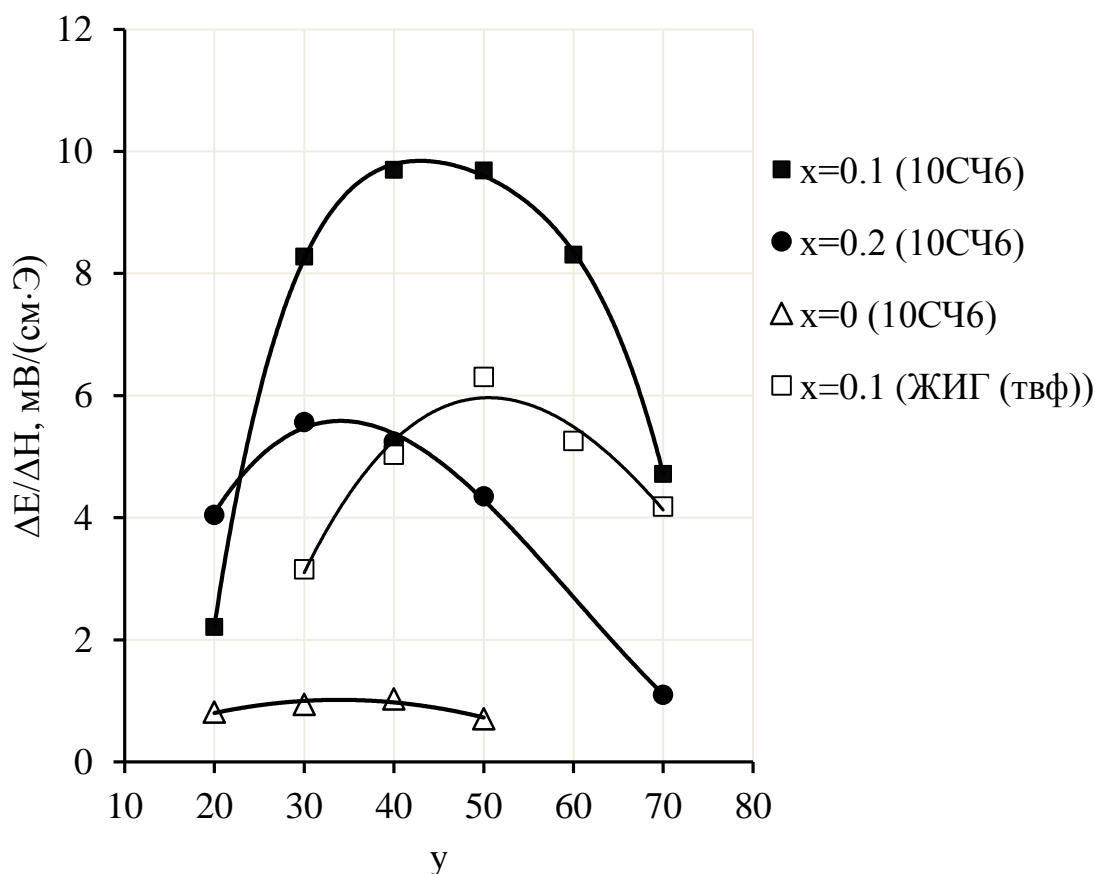


Рис. IX.3.13. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ смешанных МЭ композитов (100-у) масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ + у масс.% ЖИГ.

Итак, из рис. IX.3.12, б-г следует, что наибольшими значениями пьезопараметров обладает МЭ керамика на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$. Как следствие, композиты (100-у) масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + y$ масс.% 10СЧ6 с $x=0.1$ демонстрируют наиболее высокую МЭ активность. Вероятно, этому способствует также повышенная упругая податливость МЭ керамики $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3 - 10\text{СЧ6}$. На рис. IX.3.13 показаны зависимости МЭ коэффициента от содержания ЖИГ в композитах (100-у) масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + y$ масс.% ЖИГ с $x=0-0.2$. Можно видеть, что для $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ -содержащей керамики на основе 10СЧ6 коэффициенты $\Delta E/\Delta H$ в диапазоне концентраций 30-60 масс.% феррита составляют ~ 10 мВ/(см·Э), что в 1.5-2 раза больше, чем для композитов $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3 - 10\text{СЧ6}$. Замена 10СЧ6 на ЖИГ (твф) в МЭ керамике на основе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$, к сожалению, приводит к заметному снижению эффективности МЭ преобразования практически до уровня композитов $\text{Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3 - 10\text{СЧ6}$. На этом же рисунке показана зависимость МЭ коэффициента от состава для МЭ керамики на основе титаната бария. Можно видеть, что по данному параметру композиты (100-у) масс.% $\text{BaTiO}_3 + y$ масс.% 10СЧ6 существенно уступают свинецсодержащим двухфазным материалам и для них значения $\Delta E/\Delta H$ не превышают ~ 1 мВ/(см·Э). Это в первую очередь может быть связано с недостаточной плотностью полученной МЭ керамики и невозможностью повышения температуры спекания вследствие частичного разложения фазы граната. Что касается керамик (100-у) масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + y$ масс.% ЖИГ с $x > 0.2$, то их МЭ активность зарегистрировать не удалось.

В таблице IX.3.4 для удобства сравнения представлены параметры МЭ композитов 60 масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + 40$ масс.% 10СЧ6.

Таблица IX.3.4. Диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства композитов 60 масс.% $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 + 40$ масс.% 10СЧ6

x	ϵ/ϵ_0	$\text{tg}\delta$, %	K_p	d_{33} , пКл/Н	$-d_{31}$, пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)
0	518	8	0.078	3.5	-	0.75	-	1
0.1	238	31	0.10	5.5	7	2.85	4.5	~ 10
0.2	130	25	0.065	3	3.5	2.65	3.1	5

В разделе VII.3 на примере композитов ЦТС – модифицированный феррит никеля, а также в разделе IX.1 на примере композитов ЖИГ – ЦТС было показано, что МЭ характеристики смесевых композитов удастся улучшить при переходе к композитам со связностью 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита). В связи с этим была предпринята попытка получения МЭ керамики (100-у) масс.% $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3 + y$ масс.% ЖИГ с преимущественным типом

связности 0-3 с использованием тонкодисперсного порошка феррограната, полученным из ПВС-содержащего геля, как описано в разделе VI.1.2.

Как и при получении МЭ керамики на основе модифицированного феррита никеля, применение мелкокристаллического порошка феррита позволило снизить температуру спекания композиционной керамики $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – ЖИГ (золь-гель) не менее чем на 200° по сравнению с МЭ композитами $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – 10СЧ6, изготовленными традиционным твердофазным путем. Для сравнения была получена МЭ керамика $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – ЖИГ (твф) на основе ЖИГ, изготовленного твердофазным способом и предварительно прокаленного при температуре $1400^\circ C$.

На рис. IX.3.14 приведены дифрактограммы композитов $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – ЖИГ (золь-гель), изготовленных с использованием феррита, полученного золь-гель-методом. В отличие от МЭ керамики того же состава, изготовленной из 10СЧ6 (рис. IX.3.3, а-г), здесь пьезоэлектрическая фаза не претерпевает ни малейших изменений, сохраняя присущее ей выраженное тетрагональное искажение.

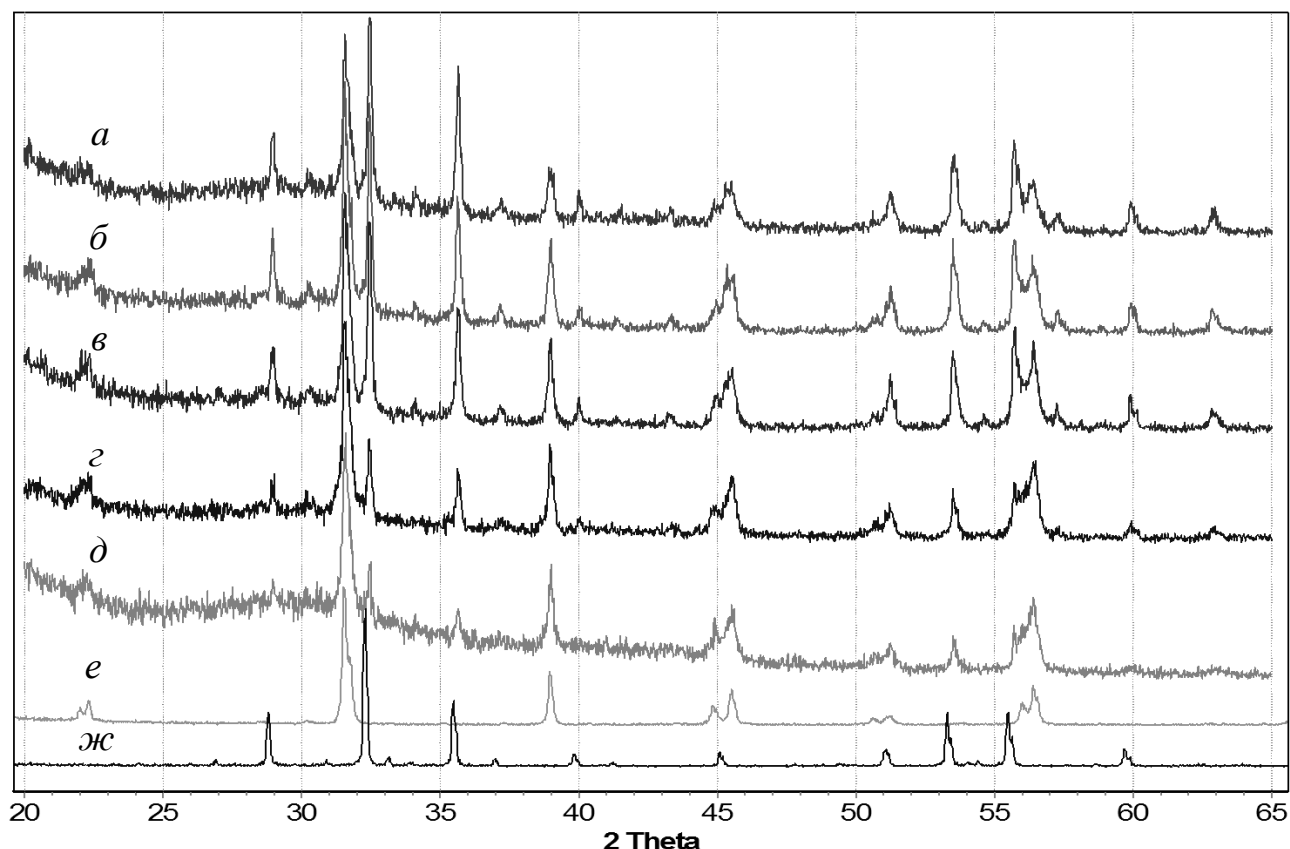


Рис. IX.3.14. Дифрактограммы образцов системы $(100-y)$ масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + y масс.% $ZrFe_5O_{12}$ (золь-гель), а – $y=60$, б – $y=50$, в – $y=40$, г – $y=30$, д – $y=20$, е – $y=0$, ж – $y=100$.

На рис. IX.3.15 представлены микрофотографии МЭ керамики состава 50 масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + 50 масс.% ЖИГ, иллюстрирующие типы связности в композитах, изготовленных

с использованием порошка феррита марки 10СЧ6, полученного твердофазным способом (рис. IX.3.15,а) и золь-гель-методом (ЖИГ (золь-гель), рис. IX.3.15,б). Видно, что при равном массовом соотношении пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент наблюдается смешанный тип связности, но судя по количеству мелкой фракции граната в композитах, изготовленных из тонкодисперсного порошка ЖИГ (золь-гель), можно утверждать, что ожидаемые типы связности все же преобладают, т.е. 3-3 для МЭ керамики, изготовленной из феррита 10СЧ6, и 3-0 для образцов, полученных на основе ЖИГ (золь-гель).

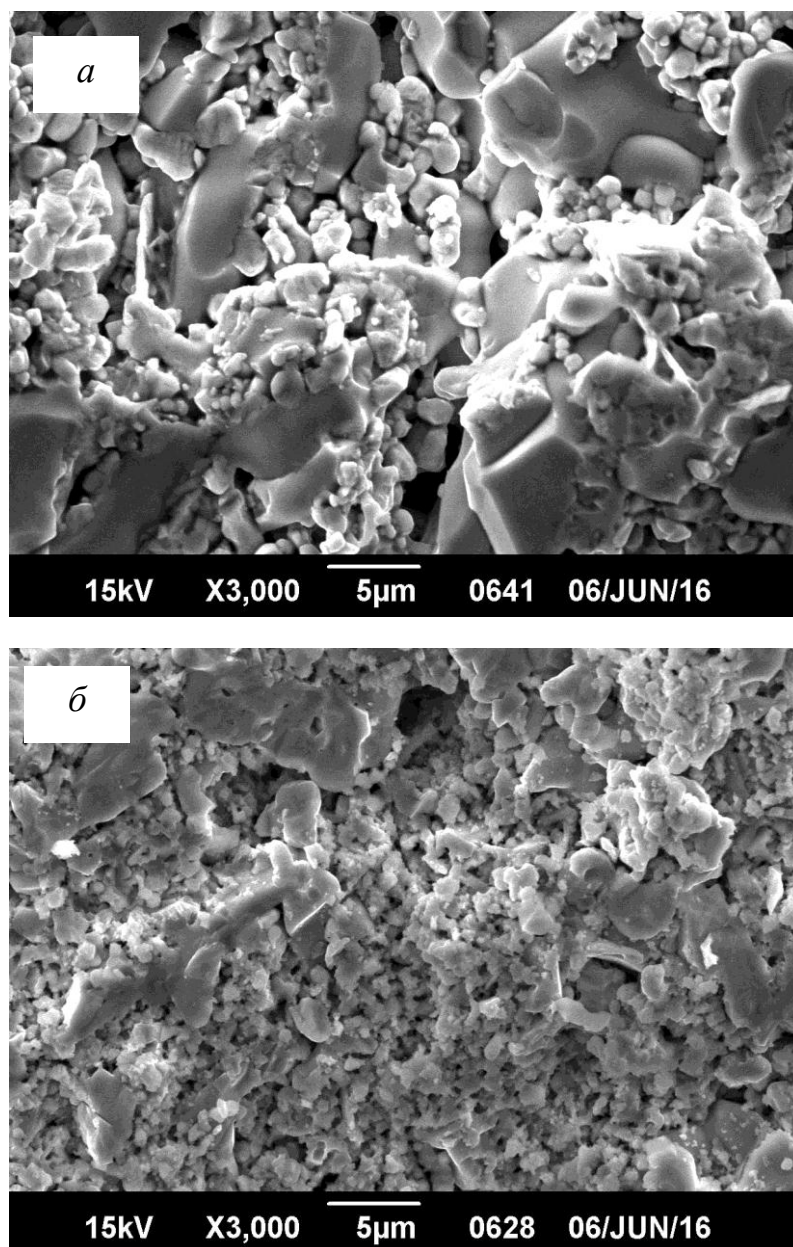


Рис. IX.3.15. Микрофотографии МЭ композиционной керамики
50 масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + 50 масс.% ЖИГ,
изготовленной способами 1 (а) и 2 (б).

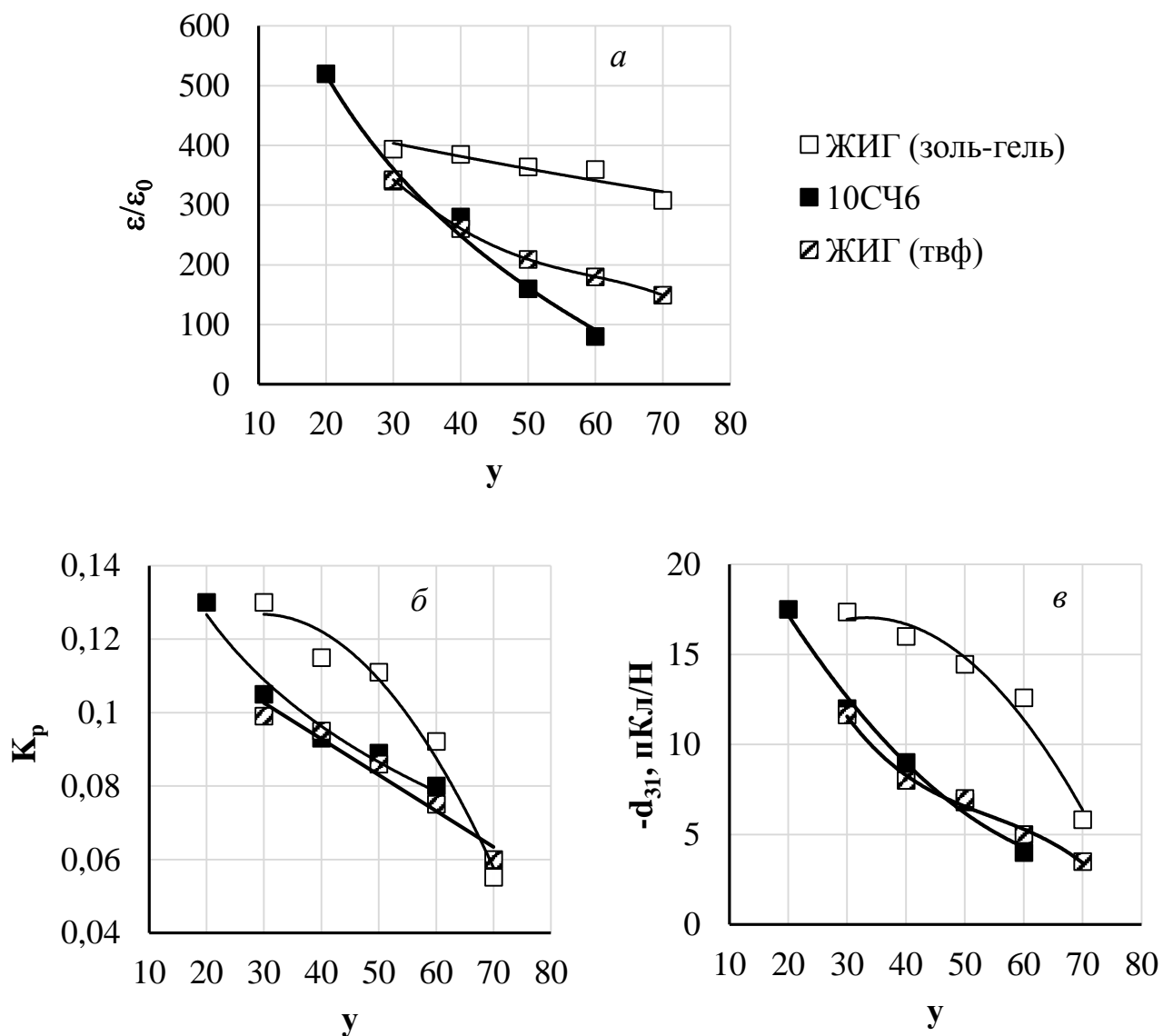


Рис. IX.3.16. Концентрационные зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств смесевых композитов $(100-y)$ масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + y масс.% ЖИГ

Концентрационные зависимости диэлектрических и пьезоэлектрических свойств композитов на основе $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ и 10СЧ6, ЖИГ (твф) и ЖИГ (золь-гель) представлены на рис. IX.3.16. Зависимость диэлектрической проницаемости от состава композитов показана рис. IX.3.16, а. Можно видеть, что в диапазоне $y > 40$ масс.% граната диэлектрические проницаемости композитов, изготовленных способами 1 и 2, существенно отличаются, что предположительно связано с различными типами связности и, возможно, различными собственными диэлектрическими проницаемостями 10СЧ6 и ЖИГ, изготовленных золь-гель-методом и твердофазным способом. Коэффициент электромеханической связи K_p (рис. IX.3.16, б) и пьезомодуль $-d_{31}$ (рис. IX.3.16, в), как и следовало ожидать, уменьшаются с

увеличением концентрации граната. При этом пьезопараметры композитов на основе 10СЧ6 и феррита, полученного твердофазным способом ЖИГ (твф), практически совпадают.

Обращает на себя внимание существенное улучшение пьезопараметров композитов, изготовленных с использованием тонкодисперсного порошка ЖИГ (золь-гель), по сравнению с образцами того же состава, полученными из ЖИГ, синтезированных твердофазным способом. Это согласуется с данными, полученными для композиционной МЭ керамики ЦТС - модифицированный феррит никеля (раздел VII.3) и ЦТС – ЖИГ (раздел IX.1). Несмотря на это МЭ керамика $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – ЖИГ (золь-гель), к сожалению, обладает более низкими значениями МЭ коэффициентов по сравнению с композитами аналогичных составов на основе 10СЧ6 и ЖИГ (твф) (рис.IX.3.17). Вероятно, это связано с ухудшением магнитоэлектрических свойств ЖИГ в мелкокристаллическом состоянии, однако это требует дальнейшего уточнения.

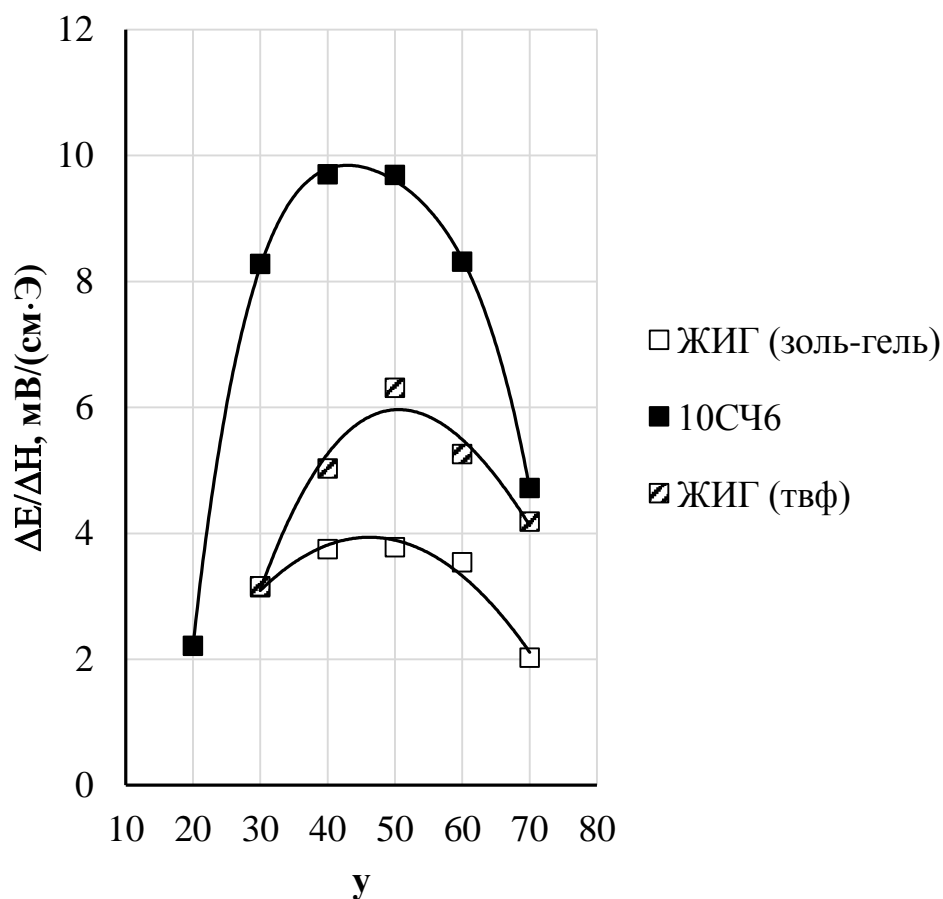


Рис.IX.3.17. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ смешанных МЭ композитов $(100-y)$ масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + y масс.% ЖИГ.

В таблице IX.3.5 для удобства сопоставления представлены диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ параметры композитов $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ – ЖИГ с равным массовым соотношением фаз на основе ферритов, изготовленных различными способами.

Таблица IX.3.5. Диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ свойства композитов 50 масс.% $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$ + 50 масс.% ЖИГ

ЖИГ	ϵ/ϵ_0	$tg\delta$, %	K_p	d_{33} , пКл/Н	$-d_{31}$, пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$, м ² /Н	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)
10СЧ6	195	30	0.09	6	5	3.5	3.5	6	~10
(ТВФ)	210	15	0.09	6	6	3.5	3.8	5	~6
(золь-гель)	365	80	0.11	19	14.5	1.5	4.5	10	~4

ВЫВОДЫ к главе IX

1. РФА композиционной керамики ЖИГ - ЦТС (ЦТС-36, ЦТСТБС-2, ЦТСНВ-1 и др.), полученной при высокотемпературном спекании (1200°C), однозначно указывает на наличие посторонней фазы, которая представляет собой твердый раствор на основе кубической модификации ZrO_2 , стабилизирующейся в присутствии оксида иттрия. Явные признаки наличия новой фазы обнаруживаются методом РФА в образцах, полученных при температуре 1050°C и выше. Выход ионов циркония (более крупных по сравнению с ионами титана) из кристаллической решетки перовскита сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки перовскита. Таким образом, химическое взаимодействие в системе ЖИГ - ЦТС приводит к весьма существенному нарушению состава исходной пьезоэлектрической фазы, при этом неконтролируемо изменяются ее свойства. На примере ЦТСНВ-1 показано, что его легирование даже малыми добавками компонентов, входящих в состав граната, способствует извлечению оксида циркония в состав флюоритоподобной фазы и, как следствие, нарушению состава пьезоматериала, увеличению степени тетрагонального искажения, резкому снижению пьезопараметров.

2. Показано, что в случае МЭ керамики (100-х) масс.% ЦТСНВ-1 + х масс.% ЖИГ, изготовленной с использованием порошков пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, полученных золь-гель-методами, удастся существенно снизить содержание посторонней флюоритоподобной фазы на основе оксида циркония за счет существенного снижения температур спекания композитов. На величину МЭ коэффициента оказывает существенное влияние тип связности. Наибольшие значения $\Delta E/\Delta H$ получены на образцах со связностью 0-3, несколько ниже – у композитов со связностью 3-3 и наименьшие значения – у МЭ керамики со связностью 3-0, что в последнем случае предположительно объясняется

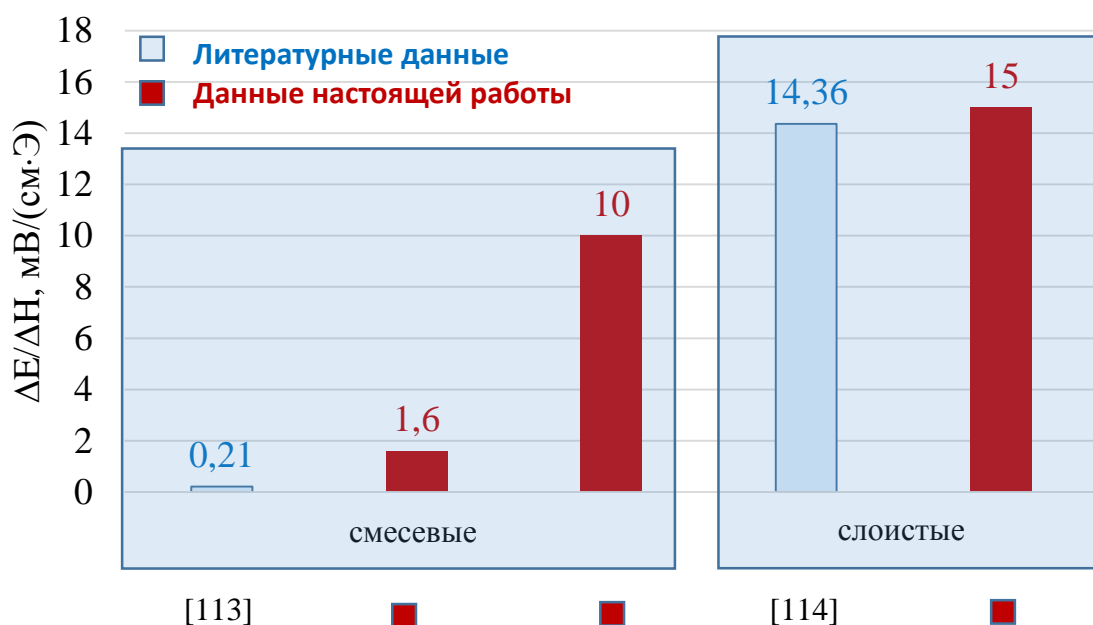
эффектом зажатия зерен феррита в матрице ЦТС. Величина $\Delta E/\Delta H$ композитов с $x = 40-60$ масс.% со связностью 0-3 составляет ~ 1.6 мВ/(см·Э), что почти на порядок больше, чем у описанных в литературе смесевых композитов системы $\text{BaTiO}_3 - \text{BiY}_2\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (для них $\Delta E/\Delta H = 0.21$ мВ/(см·Э)). Изучение влияния природы пьезоматериала на эффективность МЭ преобразования показало, что для композитов на основе ЦТСНВ-1, ЦТС-36 и ЦТСтБС-2 величина МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ в $\sim 1.5-2$ раза выше, чем для композитов на основе других пьезоматериалов. Корреляции МЭ коэффициента с какими-либо пьезопараметрами чистых пьезоматериалов, равно как и самих композитов, не обнаружено, что связано с имеющими место в системах ЖИГ - ЦТС межфазными взаимодействиями.

3. В слоистых гетероструктурах со связностью 2-2 v ЦТС-36 – (1-v) ЖИГ, полученных методом склеивания из предварительно поляризованной пьезокерамики, за счет полного исключения межфазного взаимодействия и анизотропного расположения фаз композита удается существенно повысить эффективность МЭ преобразования. Величины $\Delta E/\Delta H$ данного типа композитов достигают 12, а на отдельных образцах 15 мВ/(см·Э), при этом гетероструктуры демонстрируют в 4-5 раз более высокие пьезосвойства по сравнению с смесевыми аналогами. Переход к слоистым композитам с меньшей толщиной пластин, возможно, приведет к дальнейшему увеличению МЭ коэффициента, однако это требует дальнейших исследований.

4. В мультиферроичных системах $\text{PbTiO}_3 - \text{ЖИГ}$ и $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 - \text{ЖИГ}$ при $x = 0.3-1$ имеет место химическое межфазное взаимодействие, приводящее к образованию посторонней фазы $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора, что не позволяет получать высокоэффективные смесевые композиционные материалы. В системе титанат бария - ЖИГ химическое взаимодействие отсутствует в широком диапазоне температур (до 1200°C), однако керамика получается недостаточно плотной. Как следствие, образцы обладают слабой пьезоэлектрической активностью и значения их МЭ коэффициентов не превышают 1 мВ/(см·Э). Повышение температуры спекания композиционной керамики $\text{BaTiO}_3 - \text{ЖИГ}$ (до 1300°C) способствует разложению фазы граната до ортоферрита иттрия YFeO_3 . Плотная керамика, в которой отсутствуют посторонние фазы, получена в системах $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3 - \text{ЖИГ}$ с $x = 0.1$ и 0.2 . Наиболее высокими пьезоэлектрическими свойствами, как следствие, коэффициентами МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 10$ мВ/(см·Э), обладают композиты на основе пьезоматериала $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3$ и феррита-граната промышленной марки 10СЧ6, так как в силу невысокой сегнетожесткости пьезоматериала и высокого удельного электрического сопротивления их лучше всего удается наполяризовать. Таким образом, в системе $\text{Ba}_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{TiO}_3 - 10\text{СЧ6}$ достигнуты рекордные значения эффективности МЭ преобразования среди смесевых композитов на основе ЖИГ, полученных в настоящей работе и известных из литературных данных. Замена

феррита марки 10СЧ6 на тонкодисперсный порошок ЖИГ, полученный гель-методом, равно как и на феррит-гранат иттрия, синтезированный в лабораторных условиях, не приводит к улучшению эффективности МЭ преобразования, в этом случае значения $\Delta E/\Delta H$ не превышают 4 и 6 мВ/(см·Э) соответственно, при этом композиты на основе нанокристаллического ЖИГ обладают улучшенными пьезосвойствами. Требуется дополнительные исследования МЭ керамики на основе титаната бария-свинца и ЖИГ со связностью 0-3.

5. В рамках настоящей работы удалось существенно улучшить эффективность МЭ преобразования смесевых композитов на основе ЖИГ по сравнению с литературными данными. Как показано на нижеприведенной гистограмме, в системе $Ba_{0,9}Pb_{0,1}TiO_3 - 10СЧ6$, достигнуты рекордные значения эффективности МЭ преобразования среди смесевых ЖИГ-содержащих композитов, полученных в настоящей работе и описанных в литературе. Слоистые гетероструктуры, полученные в настоящей работе, демонстрируют коэффициенты $\Delta E/\Delta H$ примерно того же порядка, что и известные из литературы.



Сравнение МЭ коэффициентов слоистых и стержневых гетероструктур на основе железиттриевого граната

X. МЕЖФАЗНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОГЕННЫХ МУЛЬТИФЕРРОИЧНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНСОДЕРЖАЩИХ МАНГАНИТОВ

В данном разделе исследованы возможности использования лантансодержащих манганитов $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ в качестве магнитострикционных фаз МЭ композиционных материалов $(100-x)$ масс.% $\text{BaTiO}_3 + x$ масс.% $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (BT+BLM) и $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ (ЦТСНВ-1+PLM). Сложность поставленной задачи заключалась в том, что и манганиты, и пьезоэлектрики имеют структуру перовскита, следовательно, возможны процессы сильного взаимного легирования фаз вплоть до их полного растворения друг в друге в ходе высокотемпературного обжига двухфазных смесей. С целью снижения последствий межфазного взаимодействия при подборе составляющих композитов применен известный принцип [38], заключающийся в том, что фазы композитов должны иметь как можно больше общих катионов. Кроме того, манганиты имеют низкое удельное электрическое сопротивление, что априори является препятствием для эффективной поляризации МЭ керамики, поэтому интерес представляли, прежде всего, композиты со связностью 3-0 (зерна манганита в матрице пьезоматериала). С целью их изготовления были использованы тонкодисперсные порошки пьезоэлектриков BaTiO_3 и ЦТСНВ-1, изготовленные золь-гель-методами в соответствии с методиками, изложенными в разделе VI.2, а также путем механического истирания этих материалов, синтезированных твердофазным способом, в шаровой мельнице в среде гексана циркониевыми шарами в течение 10 часов.

Композиционные образцы системы $(100-x)$ масс.% $\text{BaTiO}_3 + x$ масс.% $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ (BT+BLM) с $x = 10-90$ с шагом 10 масс.% получали следующими способами:

- из порошков BaTiO_3 и $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученных твердофазным способом при температуре 1100°C , при этом композиционную керамику спекали на воздухе при температуре 1300°C в течение 2 часов (*способ 1*);

- из порошка $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$, полученного, как и в способе 1, твердофазным способом, и порошка BaTiO_3 , синтезированного золь-гель-методом при температуре $700-800^\circ\text{C}$, как описано в разделе VI.2.1, композиционную керамику спекали на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов (*способ 2*);

- из порошка $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и тонкоистертого порошка BaTiO_3 , полученных твердофазным способом; спекание композиционной керамики на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов (*способ 3*).

В системе $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ (ЦТСНВ-1+PLM) получение композиционных материалов с $x = 10-90$ с шагом 10 масс.% проводилось следующими способами:

- из порошков ЦТСНВ-1 и $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$, полученных при температуре 900°C твердофазным способом; спекание композиционной керамики на воздухе при температуре 1200°C в течение 2 часов (*способ 1*);

- из порошка $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$, полученного твердофазным способом, и порошка ЦТСНВ-1, синтезированного в золь-гель-методом при температуре 700°C , как описано в разделе VI.2.2; спекание композиционной керамики на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов (*способ 2*);

- из порошка ЦТСНВ-1, полученного твердофазным способом, и порошка $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$, синтезированного золь-гель-методом при температуре 600°C , как описано в разделе VI.1.3; спекание композиционной керамики на воздухе при температуре 1100°C в течение 2 часов (*способ 3*).

Подбор этих способов позволял использовать для получения МЭ композитов пьезо- и магнитоактивные фазы не только с различным размером зерна, но и с разным уровнем их активации: от синтезированных золь-гель-методом до термостабилизированных выдержкой при высокой температуре. Тем самым создавались различные условия для формирования керамической матрицы композита и типа его связности.

С целью изучения влияния составляющих манганитов на электрофизические свойства пьезоматериалов ЦТСНВ-1 и титаната бария из оксидов и карбонатов синтезировали порошки BaTiO_3 и ЦТСНВ-1 ($\text{Pb}_{0.813}\text{Sr}_{0.044}(\text{Na}_{0.419}\text{Bi}_{0.527})_{0.143}\text{Zr}_{0.5636}\text{Ti}_{0.4364}\text{O}_3$) с добавками 1, 2, 3 и 5 мол.% $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$, вводимых не в виде предварительно синтезированных порошков, а в виде добавок необходимых количеств соответствующих оксидов и карбонатов La_2O_3 , BaCO_3 , PbO и MnO_2 . Pb- и Ba-содержащую керамику $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ и $(1-y)$ BaTiO_3 + y $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($y = 0,01, 0,02, 0,03$ и $0,05$) синтезировали соответственно при 900°C и 1000°C в течение 7-8 часов (с промежуточным помолом) и спекали соответственно при 1200°C и 1280°C в течение 2 часов.

Полученную после спекания МЭ керамику ВТ+ВЛМ и ЦТСНВ-1+PLM и легированные образцы пьезоэлектриков $(1-y)$ BaTiO_3 + y $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ и $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ после механической обработки и нанесения электродов поляризовали в среде хлороформа в импульсном режиме в течение 3 минут в максимально возможных полях, которые керамика могла выдержать. При этом образцы ЦТСНВ-1 и BaTiO_3 , легированные малыми добавками оксидов La_2O_3 , BaCO_3 , PbO и MnO_2 , а также МЭ керамика $(100-x)$ масс.% пьезоэлектрика +

x масс.% манганита с $x < 20$ масс.% держала поле 2-3 кВ/мм, но по мере увеличения x происходил резкий спад напряжений поляризации, которые могли выдерживать образцы.

Материалы исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА), уточнение параметров элементарных ячеек проводили при помощи компьютерной программы CELREF [392], проводили диэлектрические, пьезоэлектрические и МЭ измерения, как это описано в разделе V.

На рис.Х.1,а-г представлены рентгенограммы ряда образцов системы ВТ+ВЛМ, изготовленных способом 1. Можно видеть, что высокотемпературный обжиг приводит к полному взаимному растворению пьезоэлектрической и магнестрикционной компонент, при этом с ростом содержания манганита закономерно уменьшаются параметры элементарных ячеек (рис.Х.2,а) и их объемы (рис.Х.2,б, кривая 1). Интересно отметить, что в интервале $x = 10-30$ тетрагональное искажение элементарных ячеек полученных твердых растворов не меньше, чем у чистого титаната бария, что может быть связано с появлением в подрешетке В перовскита ян-теллеровских катионов Mn^{3+} . При значениях $x > 40$ тетрагональное искажение практически исчезает и перовскитные фазы становятся псевдокубическими. Кроме того, на рентгенограммах образцов с $x = 10-50$ можно увидеть небольшие по интенсивности дополнительные рефлексy, принадлежащие гексагональным фазам на основе $BaTiO_3$. Их параметры с изменением x также изменяются.

Снижение температуры спекания в случае керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способом 2, за счет применения тонкодисперсного порошка титаната бария, изготовленного золь-гель-методом, приводит к тому, что удается сохранить двухфазность образцов, в чем можно убедиться, сопоставив приведенную на рис.Х.1,д дифрактограмму образца ВТ+ВЛМ с $x = 50$ с рентгенограммами чистых пьезоэлектрика и манганита (рис.Х.1,е-ж). Во всем диапазоне x обе фазы композита практически сохраняют объемы элементарных ячеек, характерные для чистых фаз, (рис.Х.2,б, кривые 2' и 2''), однако почти полностью исчезает тетрагональное искажение фазы титаната бария.

Образцы, изготовленные способом 3, хотя они и спечены при той же температуре, что и полученные способом 2, помимо пиков исходных фаз демонстрируют присутствие продуктов их взаимодействия (рис.Х.1,з). При этом, как и в композитах, полученных способом 1, можно заметить присутствие гексагональных фаз на основе титаната бария.

В отличие от композитов на основе $BaTiO_3$ применение всех трех способов изготовления образцов системы ЦТСНВ-1+PLM позволяет получить двухфазные композиты, что подтверждается данными РФА. На рис.Х.3 в качестве примера представлены дифрактограммы композитов на основе ЦТСНВ-1, изготовленных способом 1. Дифракционная картина

МЭ керамики ЦТСНВ-1+PLM, изготовленной способами 2-3, имеет принципиально тот же вид. Детальный анализ рентгеновских спектров образцов, полученных способом 1, позволяет увидеть сдвиг рефлексов ЦТС и манганита относительно пиков чистых фаз. На рис.Х.2,б, кривые 3' и 3'', представлены графики изменения объемов элементарных ячеек фаз в составе композитов, полученных этим способом. Судя по этим данным, в процессе спекания МЭ керамики происходит взаимное межфазное легирование пьезо- и магнитоактивной фаз композита.

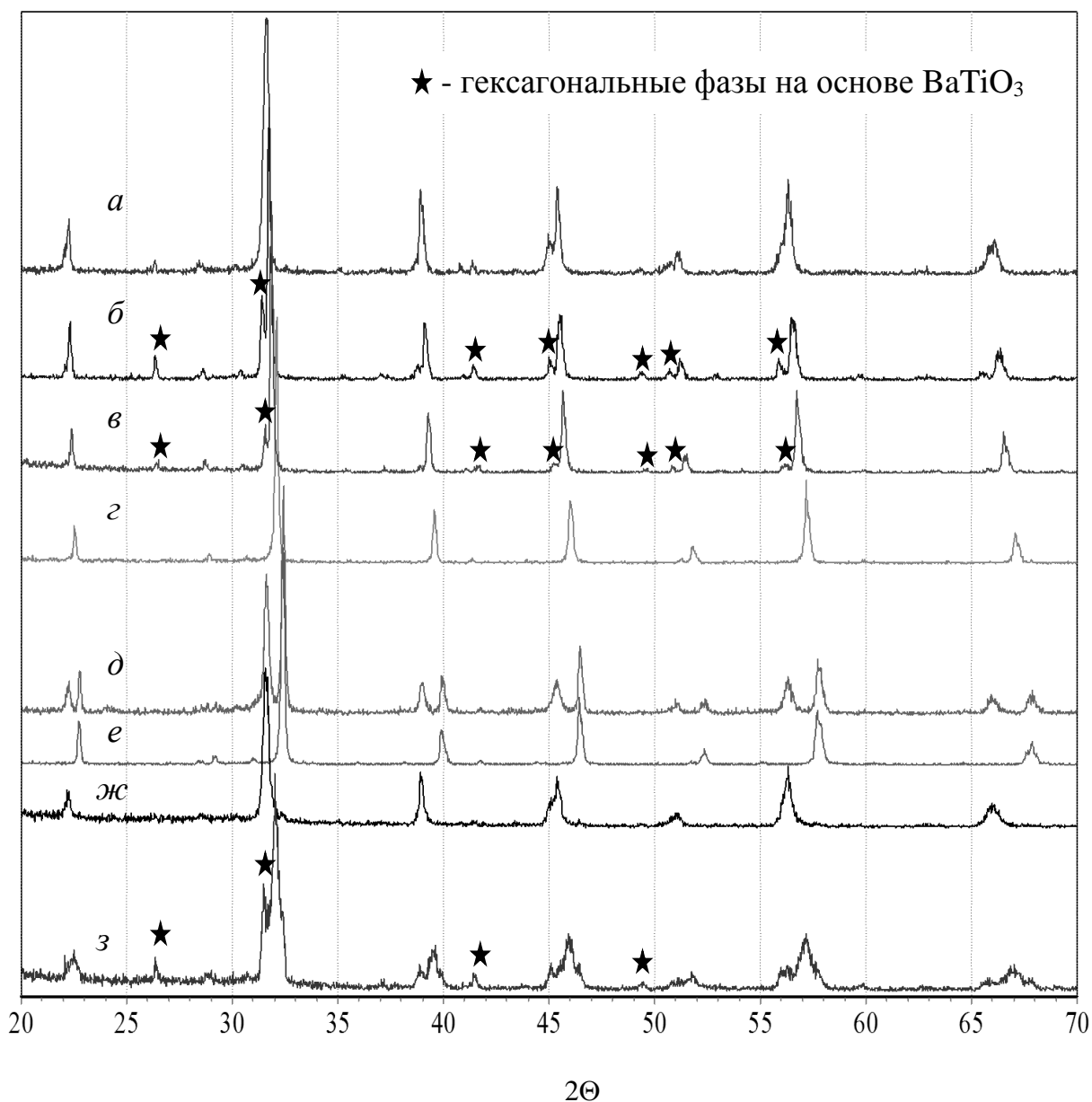


Рис.Х.1. Дифрактограммы образцов системы BT+BLM, изготовленных способами 1-3: а - $x = 10$, способ 1, б - $x = 30$, способ 1, в - $x = 50$, способ 1, г - $x = 70$, способ 1; д - $x = 50$, способ 2; е - $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$; ж - BaTiO_3 ; з - $x = 50$, способ 3.

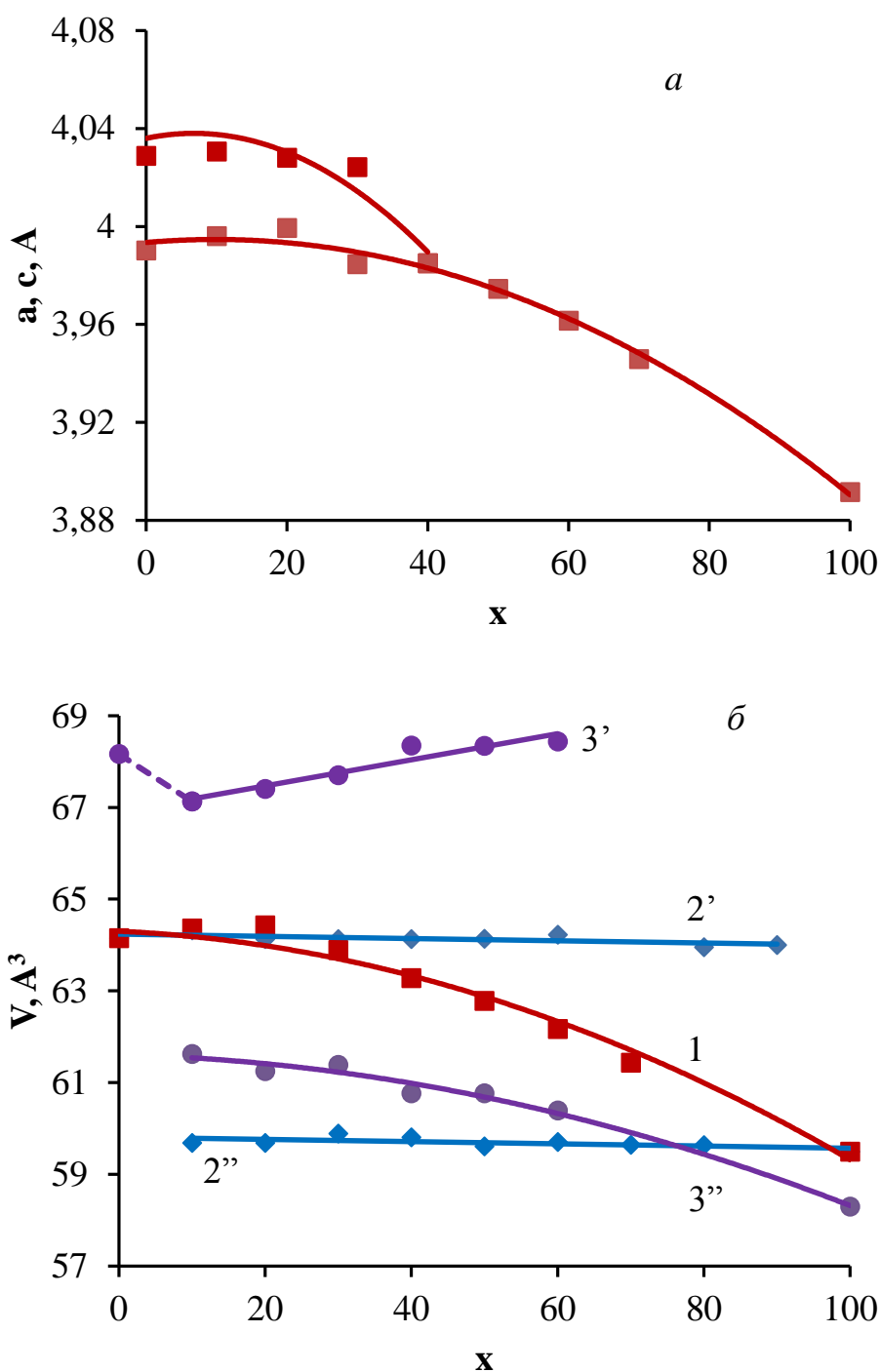


Рис.Х.2. Изменение параметров и объемов элементарных ячеек МЭ композитов, изготовленных различными способами:

a – система ВТ+ВЛМ, способ 1; *б*, кривые 1-2 – та же система, способы 1-2 соответственно;

б, кривые 3' и 3'' – система ЦТСНВ-1+PLM, способ 1.

2' и 3', 2'' и 3'' – изменение объемов фаз на основе соответственно пьезоэлектриков и манганитов.

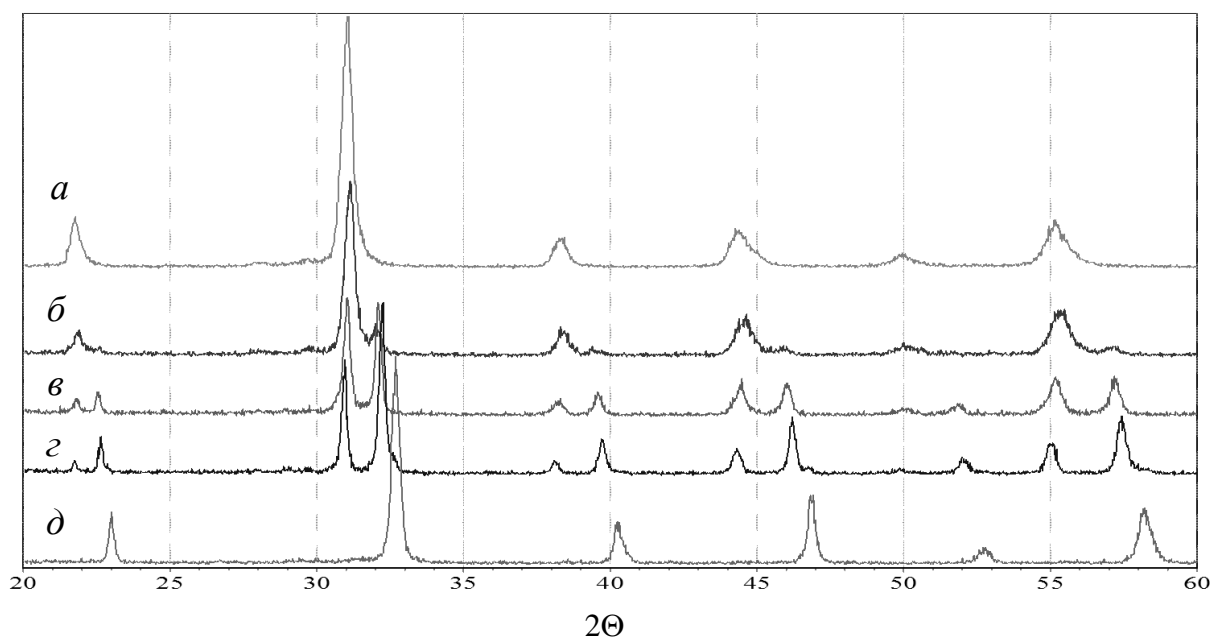


Рис.Х.3. Дифрактограммы образцов системы ЦТСНВ-1+PLM, изготовленных способом 1:

$a - x = 0$, $б - x = 10$, $в - x = 30$, $г - x = 50$, $д - x = 100$.

Удельное электрическое сопротивление (R) МЭ керамики ВТ+ВЛМ даже при малых значениях x оказалось крайне низким. На рис.Х.4,а представлены концентрационные зависимости $\lg R$. Можно видеть, что с ростом x сопротивление всех образцов резко снижается, что препятствует эффективной поляризации МЭ керамики, содержащей даже небольшие количества манганита. Однако у образцов, изготовленных способом 2, в широком диапазоне x удельное сопротивление на 2-3 порядка выше, что, вероятно, связано с уменьшением химического взаимодействия в системе вследствие снижения температуры спекания композитов за счет применения тонкодисперсного порошка $BaTiO_3$, полученного золь-гель-методом, а также реализуемым типом связности композита 3-0, при котором частицы фазы манганита, обладающей низким электрическим сопротивлением, оказываются блокированными пьезофазой с более высоким сопротивлением. В отличие от композитов на основе титаната бария способ изготовления не оказывает существенного влияния на удельное электрическое сопротивление образцов системы ЦТСНВ-1+PLM (рис.Х.4,б).

Несмотря на то, что МЭ керамика ВТ+ВЛМ и ЦТСНВ-1+PLM в большинстве случаев остается двухфазной, она обладает невысокими пьезосвойствами даже при малом содержании манганитов. На рис.Х.4,в-г представлены концентрационные зависимости ее пьезоэлектрических параметров (в большинстве случаев образцы с $x > 30$ неполяризовать не удалось в связи с крайне низким удельным электрическим сопротивлением МЭ керамики). Можно видеть, что в обеих системах уже при $x = 10$ масс.% наблюдается падение пьезомодуля d_{33} в $\sim 3-4$ раза по сравнению с исходной пьезофазой.

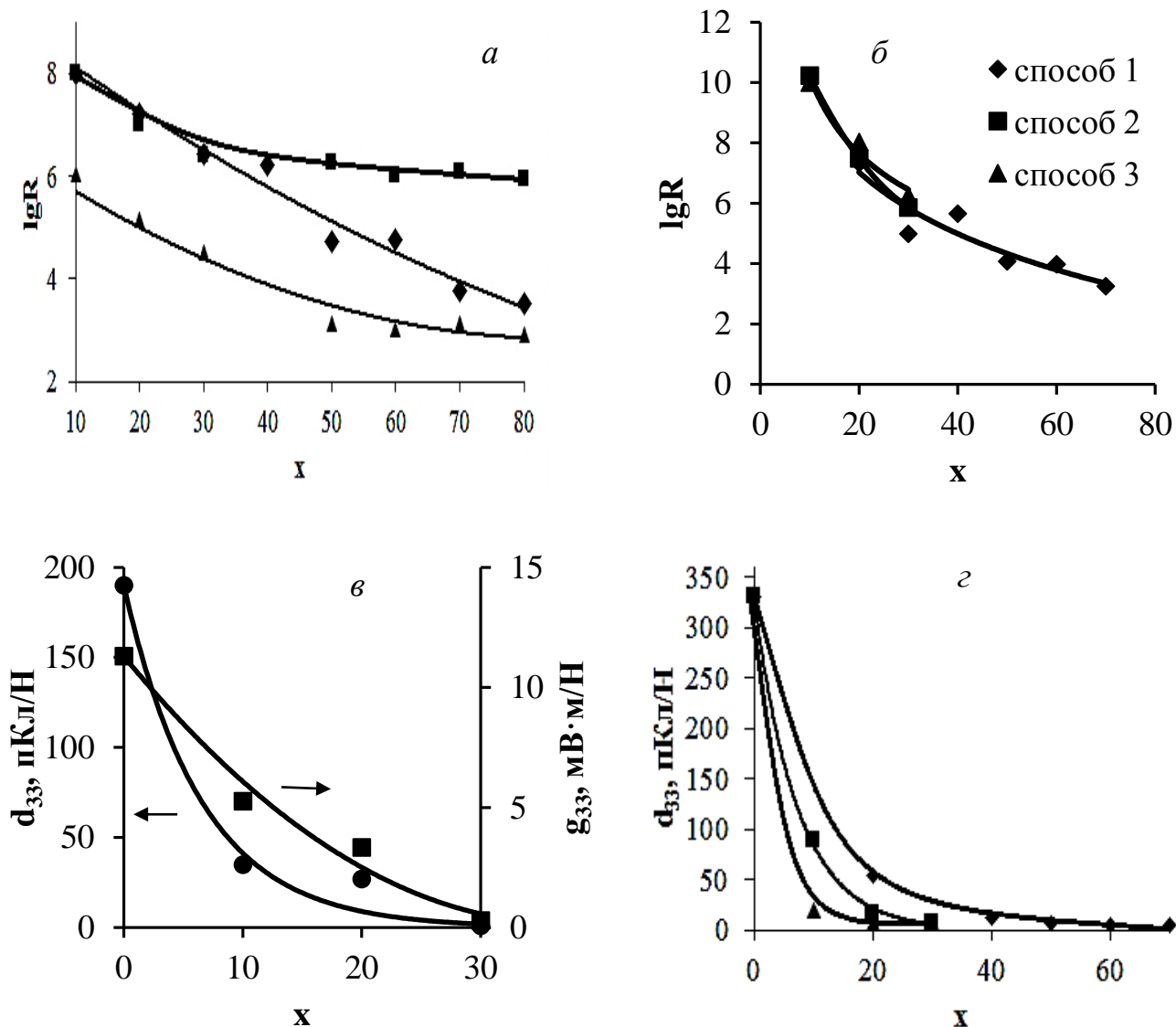


Рис.Х.4. Концентрационные зависимости логарифма удельного электрического сопротивления МЭ керамики ВТ+ВЛМ (а), ЦТСНВ-1+ПЛМ (б), пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} МЭ керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способом 2 (в), и ЦТСНВ-1+ПЛМ (г), изготовленной способами 1-3.

Столь резкое ослабление пьезосвойств может быть связано с сильной чувствительностью электрофизических параметров BaTiO_3 и ЦТСНВ-1 к их легированию составляющими манганитов. С целью выяснения этого влияния были проведены рентгенофазовые и электрофизические исследования керамических образцов составов $(1-y)\text{ЦТСНВ-1} + y\text{La}_{0.65}\text{Ba}_{0.35}\text{MnO}_3$ и $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ с $y = 0.01-0.05$. Согласно данным РФА, введение в состав BaTiO_3 малых добавок оксидов, входящих в состав манганита бария-лантана, приводит к тому, что в системе $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ стабилизируется гексагональная фаза на основе BaTiO_3 (рис.Х.6). Она фиксируется в качестве примеси к продуктам со структурой перовскита, у которых при этом во всем диапазоне y сохраняется

выраженное тетрагональное искажение. Это коррелирует с рентгенофазовыми исследованиями МЭ керамики ВТ+ВЛМ, изготовленной способом 1, описанными выше. В свинецсодержащей системе (1- y) ЦТСНВ-1 + y $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ во всем диапазоне y образцы практически не содержат примесных фаз (рис.Х.7).

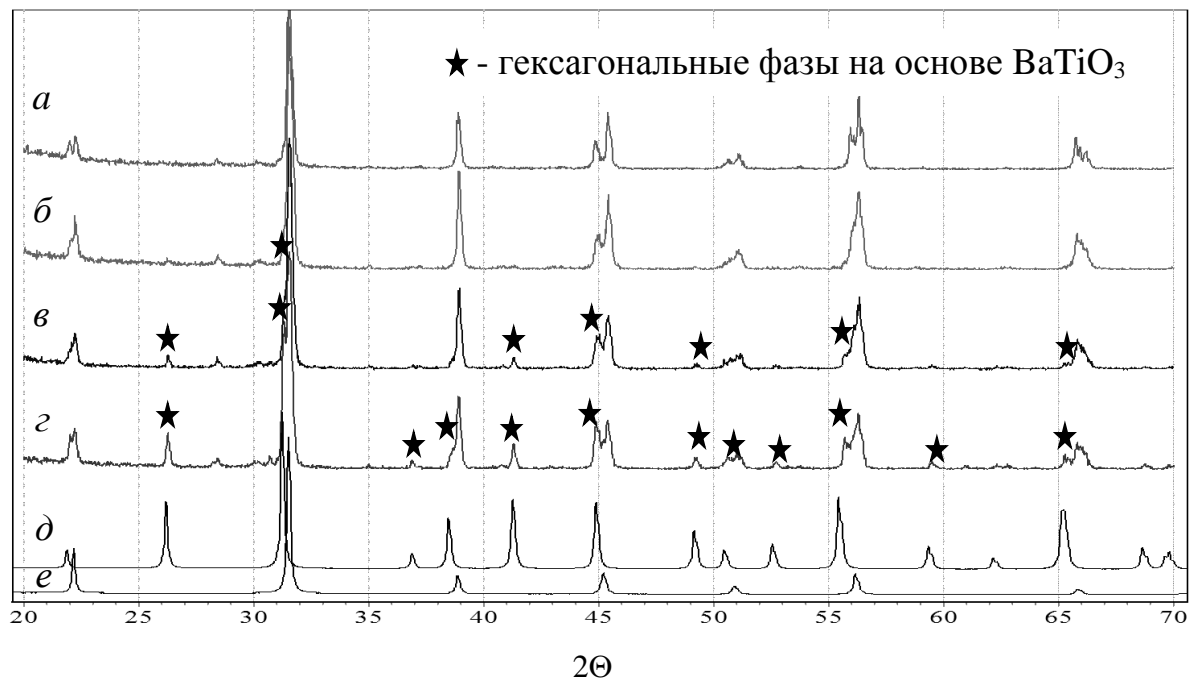


Рис.Х.6. Дифрактограммы керамики (1- y) BaTiO_3 + y $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($a - y=0.01$, $b - y=0.02$, $в - y=0.03$, $г - y=0.05$) и BaTiO_3 с гексагональной (δ) и перовкитоподобной (e) структурами (данные ICSD, PDF#821175 и PDF#891428 соответственно).

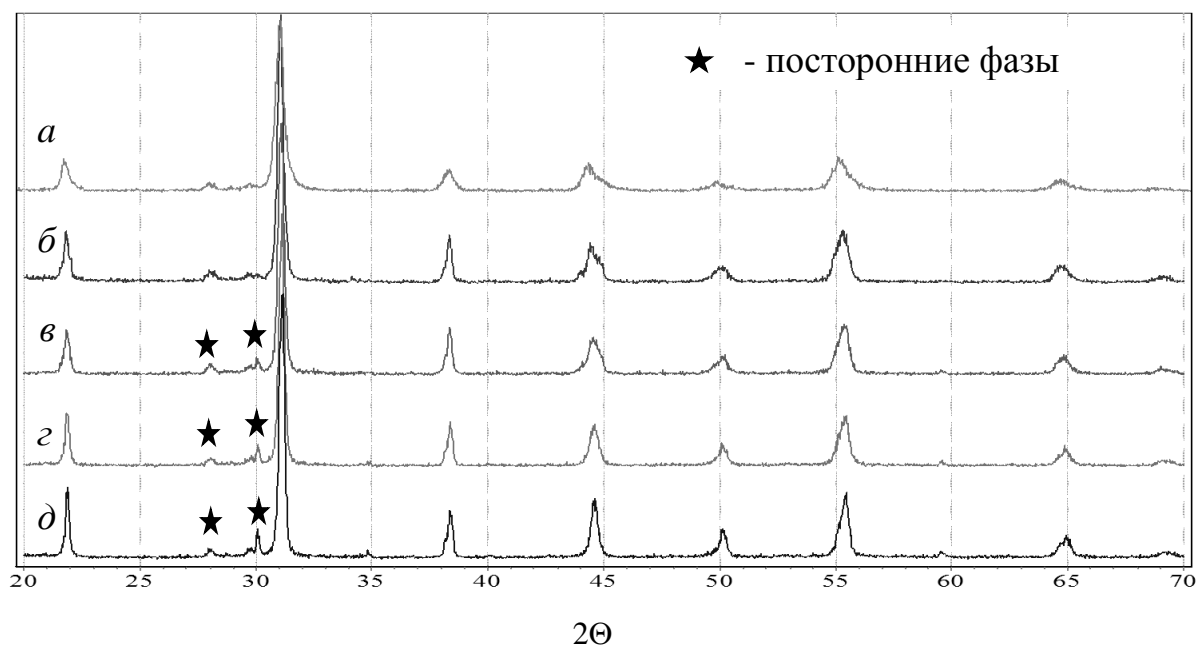


Рис.Х.7. Дифрактограммы керамики (1- y) ЦТСНВ-1 + y $\text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ ($a - y=0$, $b - y=0.01$, $в - y=0.02$, $г - y=0.03$, $\delta - y=0.05$)

С увеличением содержания составляющих манганита в Ва-содержащей системе усложняются температурные зависимости диэлектрической проницаемости, снижаются ее значения как в максимуме, так и при комнатной температуре, а также растут диэлектрические потери (рис.Х.8,а-б). В Рb-содержащей системе, напротив, значения диэлектрической проницаемости в максимуме возрастают, а диэлектрические потери снижаются (рис.Х.9,а-б). Но в обеих системах в результате легирования резко снижаются пьезосвойства (рис.Х.8,в и 9,в). Таким образом, легирование пьезофаз композитов, в состав которых в качестве магнитострикционных компонент входят лантансодержащие манганиты, является одной из причин снижения пьезохарактеристик МЭ керамики в процессе ее высокотемпературного обжига. Как следствие, у керамических материалов, принадлежащих системам ВТ+BLM и ЦТСНВ-1+PLM, не удается зарегистрировать какую-либо МЭ активность.

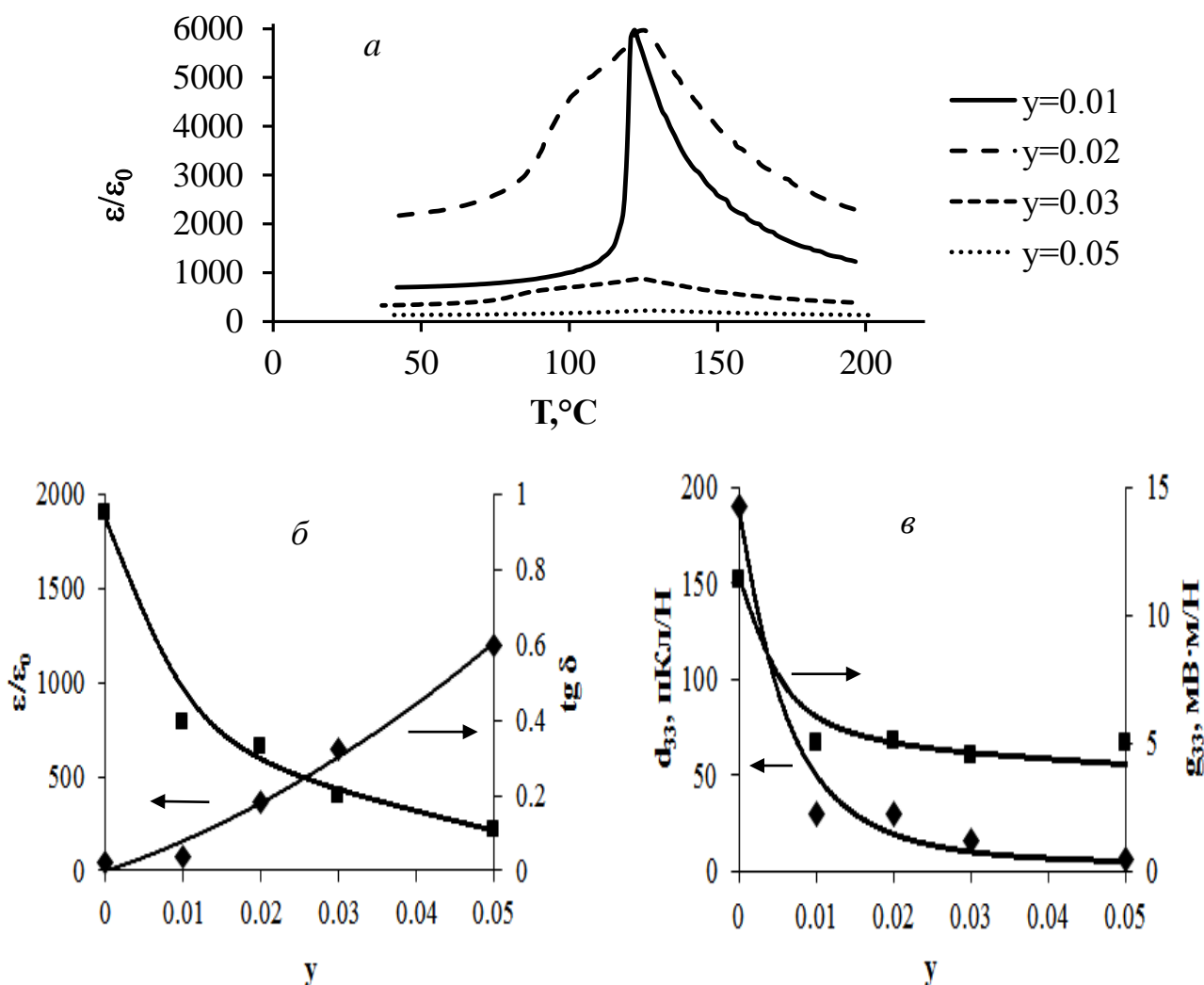


Рис.Х.8. Температурные (а) и концентрационные (б-в) зависимости диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} керамики $(1-y)\text{BaTiO}_3 + y\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$

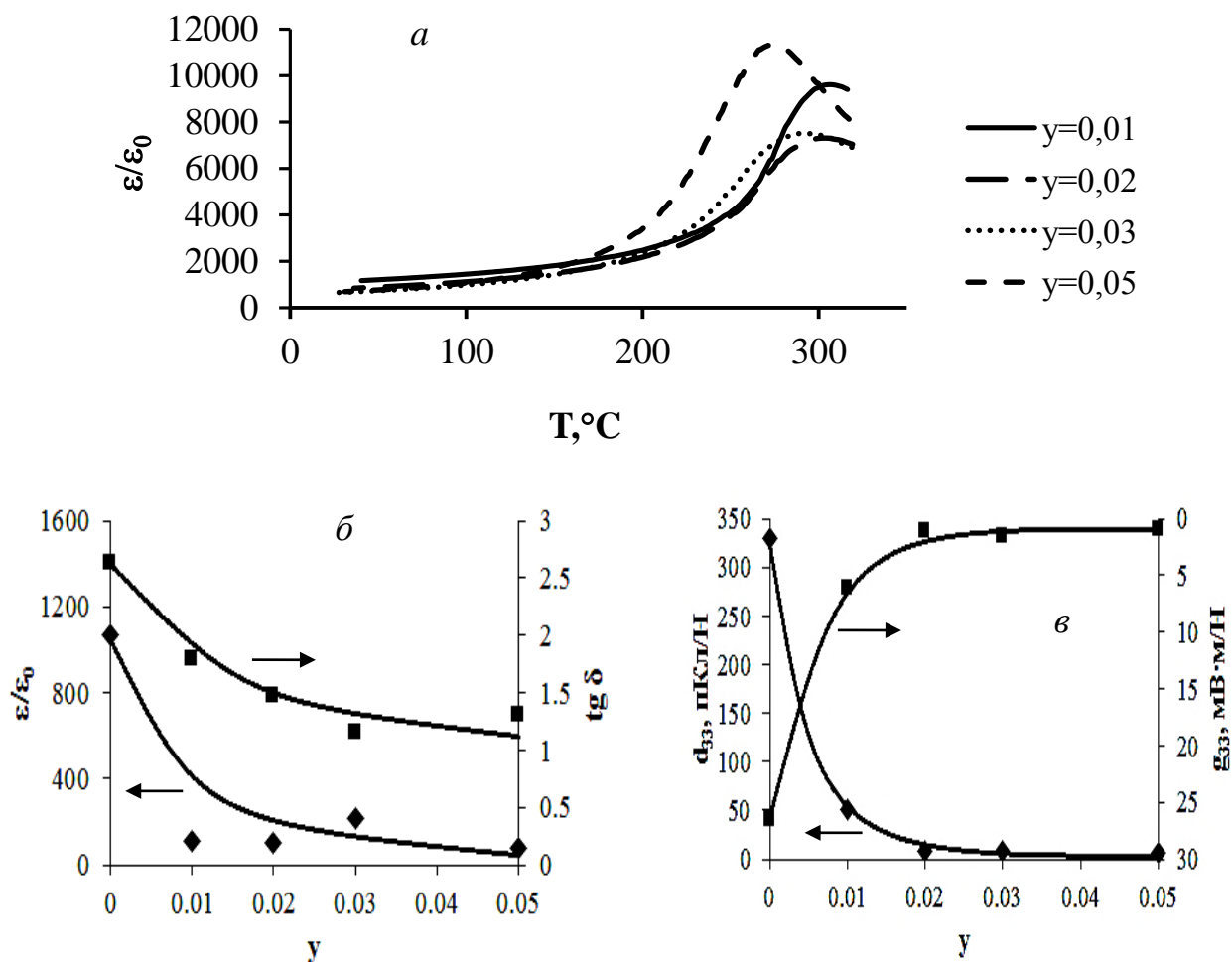


Рис.Х.9. Температурные (а) и концентрационные (б-в) зависимости диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} керамики $(1-y)$ ЦТСНВ-1 + y $\text{La}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{MnO}_3$

ВЫВОДЫ к главе X

Исследование влияния способа изготовления на состав МЭ керамики двух систем $(100-x)$ масс.% BaTiO_3 + x масс.% $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ (ВТ+ВЛМ) и $(100-x)$ масс.% ЦТСНВ-1 + x масс.% $\text{La}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{MnO}_3$ (ЦТСНВ-1+PLM) в широком диапазоне x показало, что практически во всех случаях в процессе термообработки происходит глубокое межфазное взаимодействие пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент композитов вплоть до их полного взаимного растворения. МЭ керамика ВТ+ВЛМ и ЦТСНВ-1+PLM, содержащая даже небольшие количества манганитов (10-20 масс.%), обладает невысокими пьезохарактеристиками, а при большем содержании магнитострикционной компоненты возникают дополнительные проблемы с электрической поляризацией образцов, связанные с высокой собственной электропроводностью $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$ и $\text{La}_{0,65}\text{Pb}_{0,35}\text{MnO}_3$. Как следствие, у керамических

материалов, принадлежащих системам ВТ+ВЛМ и ЦТСНВ-1+PLM, не удастся зарегистрировать какую-либо МЭ активность. Легирование титаната бария и ЦТСНВ-1 малыми добавками составляющих манганитов приводит к тому, что в системе $(1-y) \text{BaTiO}_3 + y \text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_3$ ($y = 0.01-0.05$) образуется примесная фаза на основе гексагонального титаната бария, в то время как образцы системы $(1-y) \text{ЦТСНВ-1} + y \text{La}_{0.65}\text{Pb}_{0.35}\text{MnO}_3$ остаются практически однофазными. Но в обоих случаях наблюдается резкое ухудшение пьезоэлектрических параметров, что препятствует получению высокоэффективной МЭ керамики.

XI. ОДНОФАЗНЫЕ МУЛЬТИФЕРРОИКИ СО СТРУКТУРАМИ ПЕРОВСКИТА И АУРИВИЛЛИУСА

XI.1. Проблемы синтеза мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$

Целью данной части работы являлся поиск новых висмутсодержащих мультиферроиков со структурой перовскита состава $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$, перспективных, в частности, для проведения ЯГР-исследований, аналогичных проведенным в [415], где на примере феррониобата свинца $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$ показано, что имеется возможность использования ядерной гамма-резонансной (ЯГР) спектроскопии для получения информации об особенностях диэлектрических свойств этого и подобных ему соединений.

Известно, что температура Кюри T_c и степень размытия сегнетоэлектрического фазового перехода в перовскитах типа $\text{PbV}'_{0.5}\text{V}''_{0.5}\text{O}_3$ сильно зависят от степени упорядочения (S) катионов V' и V'' : при $S \approx 1$ наблюдается четкий сегнетоэлектрический переход, в то время как при $S \approx 0$ максимум диэлектрической проницаемости сильно размыт, а его температура зависит от частоты, иными словами, материал приобретает релаксорные свойства. Сильно зависит от S и температура антиферромагнитного перехода T_N , так как при упорядочении изменяется характер распределения магнитоактивных катионов по позициям V . В случае феррониобата свинца, по данным [415], экспериментальные значения антиферромагнитной температуры Нееля T_N расположены приблизительно посередине между расчетными значениями для $S \approx 1$ и $S \approx 0$, что может свидетельствовать о частичном упорядочении катионов Fe^{3+} и Nb^{5+} .

В отличие от Pb -содержащих перовскитов большинство индивидуальных соединений BiVO_3 кристаллизуется в структурном типе перовскита только в результате синтезов под высоким давлением порядка 4-7 ГПа [134], в противном случае образуются структуры пирохлора. Ортоферрит висмута BiFeO_3 – единственный представитель семейства BiVO_3 , для получения которого не требуется применение высоких давлений, но, как показано в разделе VI.1.4, и его сложно синтезировать в чистом виде.

С учетом этого предприняты попытки синтеза твердых растворов $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ как при обычном, так и при повышенном давлении (20 МПа). Твердые растворы $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$, где $\text{V}^{3+} = \text{Y}, \text{Cr}, \text{Sc}, \text{Mn}, [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]$, синтезировали твердофазным способом из соответствующих оксидов марки «чда». После тщательной гомогенизации необходимых количеств реагентов образцы подвергали двухстадийному синтезу двумя способами: а) при температуре 800-900°C в течение 6-7 часов при обычном давлении и б) при температуре 600-700°C в течение 1.5 часов при повышенном

давлении (20 МПа). $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ синтезировали как без, так и с добавлением избыточного количества оксида висмута (5 масс. %).

Фазовый состав и структурные особенности продуктов обжига смесей оксидов контролировали методом РФА. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили при помощи компьютерной программы CELREF3 [392].

Для интерпретации полученных результатов использовали известные из литературы критерии оценки устойчивости структуры перовскита, рассчитанные в рамках полуэмпирической модели [177, 396], изложенной в разделе V.

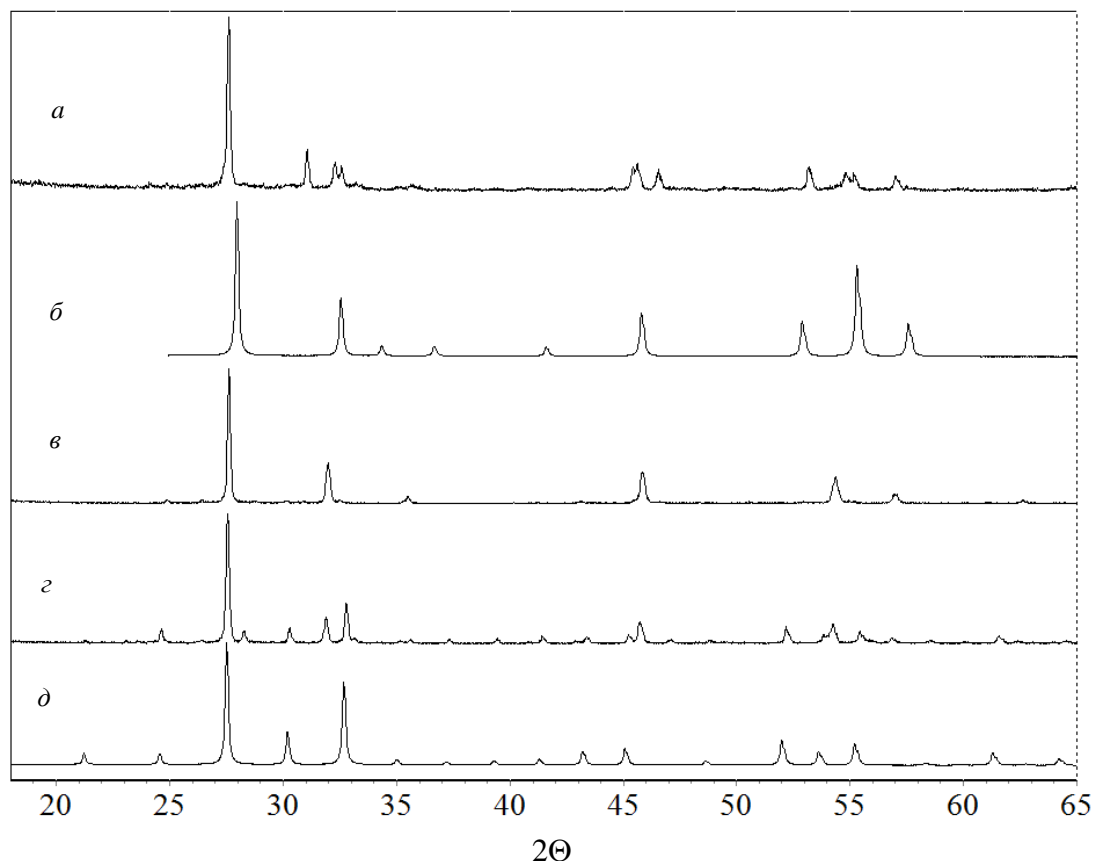


Рис.XI.1.1. Дифрактограммы $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ (а), BiCrO_3 (б, PDF#040570), $\text{BiFe}_{0.5}[\text{W}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}]_{0.5}\text{O}_3$, полученного твердофазным способом без применения давления (в) и после обжига под давлением 20 МПа (г), $\text{Bi}_{18}\text{Mg}_8\text{O}_{36}$ (д, PDF#360914).

По результатам РФА все изученные в настоящей работе системы $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$, полученные после твердофазного синтеза, можно разбить на две группы. Более многочисленная – составы $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ с $\text{B} = \text{Y}, \text{Cr}, [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}]$ – представляет собой твердые растворы с флюоритоподобными структурами без примесных фаз или с небольшим их содержанием. Почти все из них имеют кубические элементарные ячейки, однако в случае $\text{BiFe}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_3$ наблюдается ярковыраженное орторомбическое искажение. На рис.XI.1.1,а представлена дифрактограмма феррохромита висмута. Примечательно, что

описанный в литературе не содержащий железа BiCrO_3 имеет тетрагонально искаженную элементарную ячейку, что подтверждается данными порошковой дифракции, заимствованными из базы данных ICSD (рис.XI.1.1,б). Далее на рис.XI.1.1,в в качестве примера флюоритоподобных фаз с кубическими ячейками представлена дифрактограмма $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}]_{0.5}\text{O}_3$, а таблице XI.1.1 приведены параметры элементарных ячеек всех изученных составов этой группы, которые в целом удовлетворительно коррелируют с радиусами катионов в подрешетке В [416].

Таблица XI.1.1. Параметры элементарных ячеек $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ с флюоритоподобными структурами и ионные радиусы катионов В

Катион B^{3+}	¹ Радиус катиона B^{3+} , Å,	Параметры элементарных ячеек, Å
Y	1.04	$a = 5.598(3)$
$[\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$	² 0.833	$a = 5.512(2)$
$[\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}]$	² 0.830	$a = 5.508(5)$
$[\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$	² 0.813	$a = 5.474(3)$
$[\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}]$	² 0.808	$a = 5.465(3)$
Cr	0.755	$a = 5.7598(8)$, $b = 5.539(1)$, $c = 5.496(1)$

¹ - приведены значения ионных радиусов при $kч=6$ (октаэдрическая координация) в слабом поле лигандов по данным [416].

² - приводится усредненный радиус смешанного катиона В.

Для всех обсуждаемых составов были проведены твердофазные синтезы с повышенным давлением (20 МПа), однако добиться даже незначительного появления перовскитных фаз не удалось ни в одном случае. Более того, после обжигов под давлением наблюдается частичный распад флюоритоподобных соединений с выделением кубических фаз на основе оксида висмута, которые, как известно, Bi_2O_3 образует со многими оксидами в широком концентрационном диапазоне. На рис.XI.1.1,г приведена дифрактограмма $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}]_{0.5}\text{O}_3$ после обжига с применением давления. Сравнение дифрактограмм на рис.XI.1.1,в и XI.1.1,г подтверждает сказанное, при этом состав кубической фазы на основе Bi_2O_3 может быть близок к $\text{Bi}_{18}\text{Mg}_8\text{O}_{36}$, в чем можно убедиться, сопоставив относящиеся к ней рефлексы на рис.XI.1.1,г с литературными данными по $\text{Bi}_{18}\text{Mg}_8\text{O}_{36}$, приведенными на рис.XI.1.1,д.

Вторая группа представлена четырьмя композициями - $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$. Это составы, содержащие в том или ином количестве фазы со структурами перовскита. Однако наряду с перовскитными рефлексами на

дифрактограммах в большинстве случаев присутствуют достаточно яркие пики, вновь относящиеся к кубическим фазам на основе оксида висмута. В ряде случаев образцы содержат небольшие количества и других примесных фаз, которые не удается идентифицировать в связи с малой интенсивностью соответствующих им рефлексов.

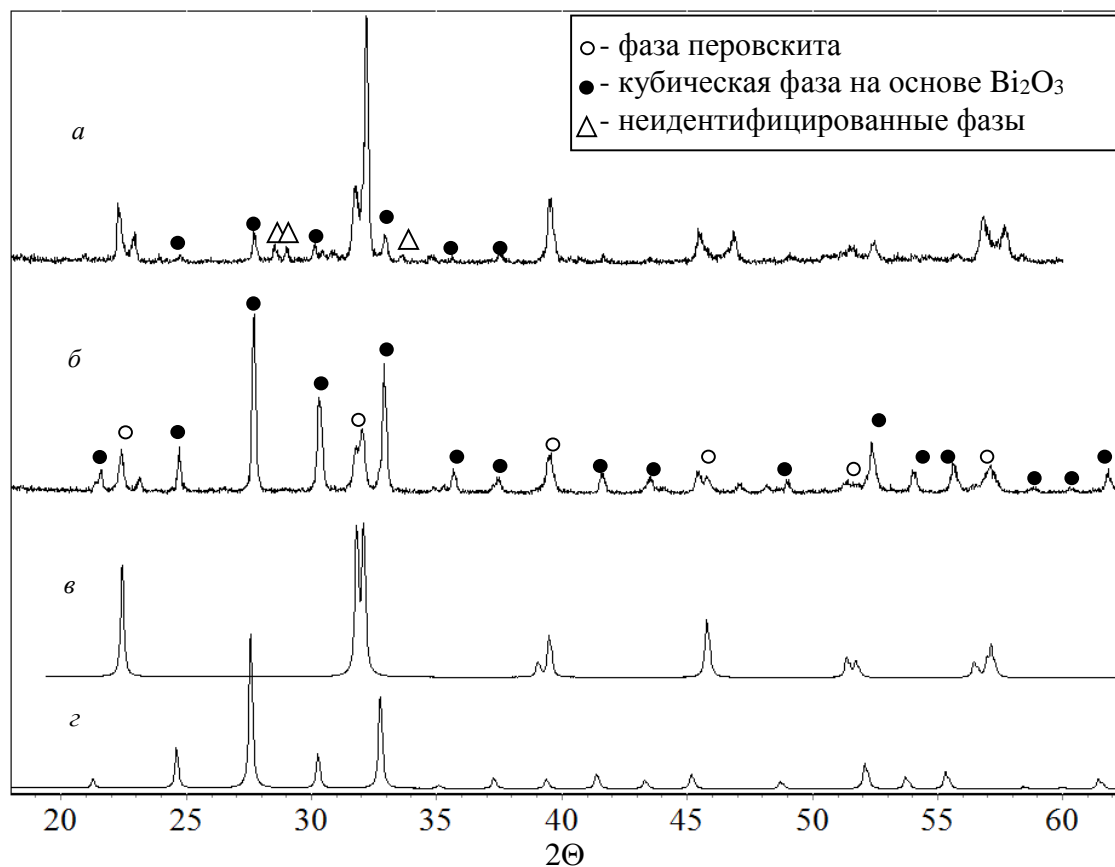


Рис. XI.1.2. Дифрактограммы $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (а), $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$ (б), BiFeO_3 (в, PDF#140181) и $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ (г, PDF#391105).

На рис. XI.1.2 в качестве примера представлены дифрактограммы $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (рис. XI.1.2, а) и $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$ (рис. XI.1.2, б), а также заимствованные из базы данных ICSD данные порошковой дифракции ромбоэдрически искаженного BiFeO_3 (рис. XI.1.2, в) и $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ как одного из представителей кубических фаз на основе Bi_2O_3 (рис. XI.1.2, г). Аналогичную $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$ структуру имеют, например, $\text{Bi}_{24}\text{Ti}_2\text{O}_{40}$ (PDF#340097), $\text{Bi}_{18}\text{Ni}_8\text{O}_{36}$ (PDF#360915) и многие другие обогащенные висмутом соединения. Можно предположить, что именно они или твердые растворы на их основе присутствуют в системе $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$ после обжига смеси соответствующих оксидов (рис. XI.1.2, б). Для всех составов этой группы, как и в предыдущем случае, были предприняты попытки синтезов с применением давления, но и здесь оно оказалось недостаточным для получения чистых перовскитных фаз или хотя бы повышения их содержания и также способствовало стабилизации кубических фаз на основе Bi_2O_3 .

По сравнению с $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$, $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ именно $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, как это видно из рис. XI.1.2,а, содержит наименьшее количество посторонних фаз. Но и в этом случае применение многочасовых изотермических выдержек (850°C , ~ 40 часов) и синтез $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ с избытком Bi_2O_3 не приводят к заметному уменьшению их количества, а при даже небольшом повышении температуры (до 900°C) реакционная смесь плавится.

В отличие от ромбоэдрически искаженной элементарной ячейки BiFeO_3 структура $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ имеет явно выраженное тетрагональное искажение, что, очевидно, связано с присутствием в его составе ян-теллеровского катиона Mn^{3+} . Уточненные параметры элементарной ячейки $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ $a = 3.985(2)$, $c = 3.8793(4)$ Å.

Тот факт, что именно $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ удается синтезировать с преимущественно перовскитной структурой и малым содержанием примесных фаз, можно объяснить абсолютной идентичностью ионных радиусов Fe^{3+} и Mn^{3+} в октаэдрическом окружении лигандов слабого поля ($r = 0.785$ Å, [416]). В то же время замена Fe^{3+} на Mn^{3+} , несмотря на совпадение ионных радиусов, как показали результаты настоящей работы, приводит к более выраженным проблемам при синтезе $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, чем это характерно для BiFeO_3 .

Чтобы обосновать данный факт, а также результаты синтеза всех твердых растворов $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$, исследованных в данной работе, был проведен теоретический анализ их структур с учетом геометрических критериев устойчивости структуры перовскита, а также характеристик химических связей – их направленности (ν) и напряженности (μ) с использованием модели [177, 396], изложенной в разделе V (методы исследования).

Расчет толеранц-фактора показывает, что для изученных в настоящей работе композиций $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ он меняется в довольно широких пределах – от 0.876 до 1.000, тем не менее, все они укладываются в поле устойчивости перовскита. На рис. XI.1.3 представлена диаграмма, на которой по данным работ [177, 396] показаны установленные эмпирическим путем границы устойчивости структурного типа перовскита и нанесены точки, соответствующие составам $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$, изученным в настоящей работе. Из приведенной диаграммы наглядно видно, что геометрический критерий не является решающим фактором, определяющим успех синтеза изучаемых твердых растворов в структурном типе перовскита.

Дальнейшие расчеты в рамках модели [177, 396] показали, что именно характеристики химических связей, а именно их направленность и напряженность, препятствуют формированию структуры перовскита. На рис. XI.1.4 изображена диаграмма, на которой по данным [177, 396] показано экспериментально найденное поле устойчивости структуры перовскита с нанесенными на него расчетными параметрами напряженности (μ) и направленности (ν) связей как для BiFeO_3 ,

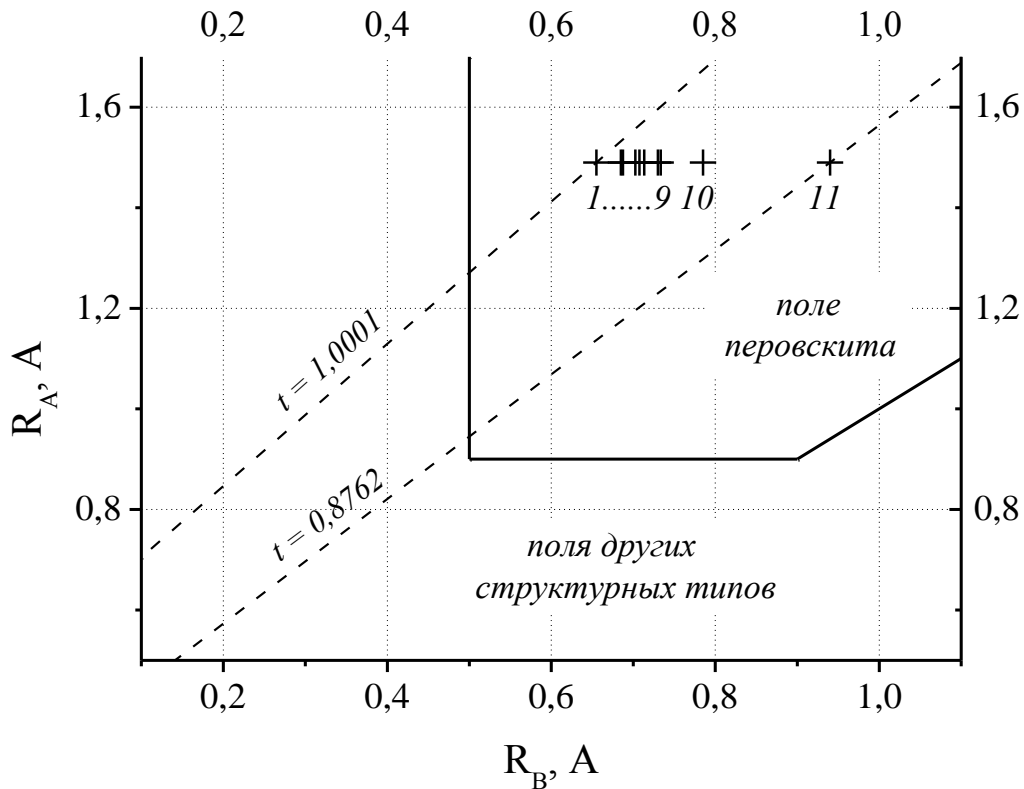


Рис. XI.1.3. Диаграмма устойчивости перовскита и других структурных типов (по данным [177, 396]) и расположение на ней твердых растворов $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}^{3+}\text{O}_3$, где B^{3+} : 1 - Cr, 2 - Fe, 3 - Mn, 4 - $[\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]$, 5 - $[\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}]$, 6 - $[\text{W}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}]$, 7 - $[\text{W}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}]$, 8 - $[\text{Nb}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}]$, 9 - $[\text{Nb}_{0.33}\text{Mg}_{0.67}]$, 10 - Sc, 11 - Y.

так и для всех прочих висмутсодержащих перовскитов BiVO_3 , использованных в настоящей работе в качестве легирующих компонентов. Можно видеть, что:

1) В приведенном координатном пространстве как BiFeO_3 , так и все прочие BiVO_3 лежат вне поля устойчивости перовскитной структуры. Это согласуется с литературными данными, так как даже BiFeO_3 , лежащий в непосредственной близости от поля устойчивости структуры перовскита, проблематично синтезировать в чистом виде [338, 339, 405, 406], все остальные висмутсодержащие перовскиты можно синтезировать только с применением высоких давлений [134].

2) Координата BiMnO_3 лежит в непосредственной близости от точки, соответствующей BiFeO_3 , поэтому именно $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ удастся синтезировать с минимальным содержанием посторонних фаз. В то же время BiMnO_3 несколько более удален от области устойчивости перовскита, чем BiFeO_3 , вероятно, этим можно объяснить, почему $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ получается с большим количеством примесей, чем BiFeO_3 .

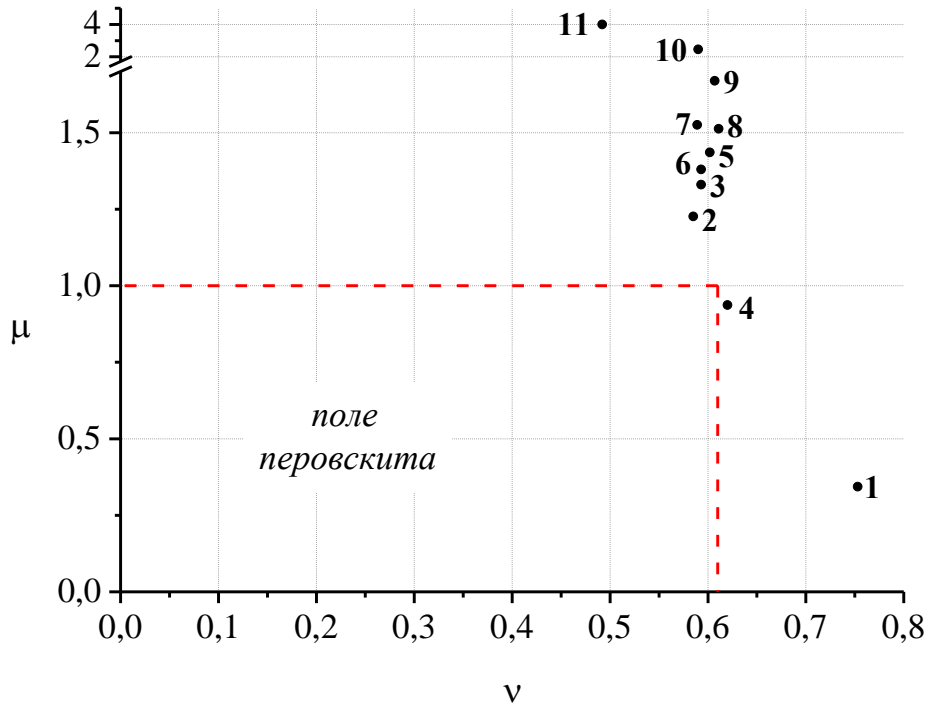


Рис. XI.1.4. Диаграмма параметров направленности (ν) и напряженности (μ) связей (по данным [177, 396]) и расположение на ней соединений $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3$ относительно области устойчивости структуры перовскита (ограничена пунктирными линиями), B^{3+} : 1 - Cr, 2 - Fe, 3 - Mn, 4 - $[\text{Ti}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}]$, 5 - $[\text{Ti}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}]$, 6 - $[\text{W}_{0.25}\text{Ni}_{0.75}]$, 7 - $[\text{W}_{0.25}\text{Mg}_{0.75}]$, 8 - $[\text{Nb}_{0.33}\text{Ni}_{0.67}]$, 9 - $[\text{Nb}_{0.33}\text{Mg}_{0.67}]$, 10 - Sc, 11 - Y.

3) Точки, соответствующие висмутсодержащим перовскитам $\text{BiNi}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BiMg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3$, согласно расчетам, также лежат недалеко от поля устойчивости перовскита, поэтому в твердых растворах $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$ и $\text{BiFe}_{0.5}[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]_{0.5}\text{O}_3$ в значительных количествах присутствует фаза перовскита. Исключение составляет $\text{BiFe}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_3$ – также состав с значительным содержанием перовскитной фазы, которому соответствует BiScO_3 , существенно удаленный от области устойчивости перовскита (этому факту не найдено удовлетворительного объяснения).

4) Координаты остальных висмутсодержащих составов BiBO_3 значительно выпадают из поля устойчивости перовскита либо по причине чрезмерной напряженности, либо чрезмерной направленности связей, как следствие, твердые растворы $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ на их основе не содержат перовскитоподобных фаз даже в небольших количествах.

С целью снижения содержания посторонних фаз в $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ была предпринята попытка низкотемпературного синтеза данного твердого раствора из геля на основе поливинилового спирта (ПВС) в присутствии нитрата аммония и без него, но, как показано в разделе VI.1.4, она оказалась безуспешной.

XI.2. Фазы Ауривиллиуса с магнитоактивными катионами

В данной части работы представлены результаты исследования потенциальных мультиферроиков со структурами Ауривиллиуса:

1. $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$, $x = 0-1$
2. $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$, $m = 3-12$, $\delta = 0-0.2$
3. $\text{Bi}_4\text{Ti}_3-2.5x(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$, $x = 0-0.4$
4. $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$, $x = 0-0.3$
5. $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$, $x = 0-0.3$

В качестве исходных компонентов для изготовления твердых растворов использовали оксиды Bi_2O_3 , Nb_2O_5 , NiO , Fe_2O_3 , TiO_2 , а для образцов системы (5) также $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и NaHCO_3 . Материалы синтезировали твердофазным способом - образцы, принадлежащие системам (1)-(4) при температуре 800°C , материалы системы (5) при $800-900^\circ\text{C}$ в течение 8 часов с промежуточной перешихтовкой. Керамику систем (1)-(4) спекали при 900°C в течение 2 часов. Температура спекания керамики системы (5) уменьшалась с ростом x от 1080 при $x = 0$ до 930°C при $x = 0.3$.

Для контроля фазового состава образцов, расчёта параметров элементарных ячеек использовали метод РФА. Уточнение параметров элементарных ячеек проводили при помощи компьютерной программы CELREF. Температурные и частотные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в постоянном магнитном поле ~ 1 Тл и без него для отдельных образцов изучали на оборудовании НИИ Физики ЮФУ. Метод ДСК применяли для определения точек Кюри (Нееля) в исследуемых составах.

XI.2.1. Фазообразование и области существования однофазных продуктов

Система $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$. На рис. XI.2.1 приведены дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ с $x=0.2-1$, а также дифракционные профили ортоферрита висмута BiFeO_3 и слоистых фаз Ауривиллиуса с числом слоев в перовскитовых блоках $m=4$ и $m=3$, заимствованные из базы данных ICSD. Сопоставление полученных экспериментальных данных с литературными показывает, что растворение смешанного катиона $(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})^{3.5+}$ в В-подрешетке четырехслойного ферротитаната висмута $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ путем замены $(\text{Fe}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})^{3.5+}$ при $x \geq 0.2$ не происходит, уже при $x = 0.2$ появляются пики посторонней фазы, представляющей собой трехслойную фазу Ауривиллиуса на основе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, возможно, легированную катионами железа, никеля и ниобия. Также в образцах с $x = 0.2$ присутствует посторонняя фаза, которую не удается идентифицировать, так как она представлена на дифрактограмме только одним ярким пиком. При больших значениях x также не наблюдается образование однофазного продукта. При

$x=0.4$ дифракционная картина напоминает наблюдаемую при $x=0.2$. Далее при $x=0.6$ кроме трехслойной фазы, присутствуют пики посторонней фазы, соответствующей двухслойному соединению $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ со структурой Ауривиллиуса или твердым растворам на его основе. При $x=0.8$ количество двухслойной фазы увеличивается, а при $x=1$ она преобладает. Таким образом, легирование четырехслойной структуры Ауривиллиуса $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ большими добавками смешанного катиона $(\text{Ni}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})^{3.5+}$ приводит к ее дестабилизации и распаду преимущественно на двух- и трехслойные продукты.

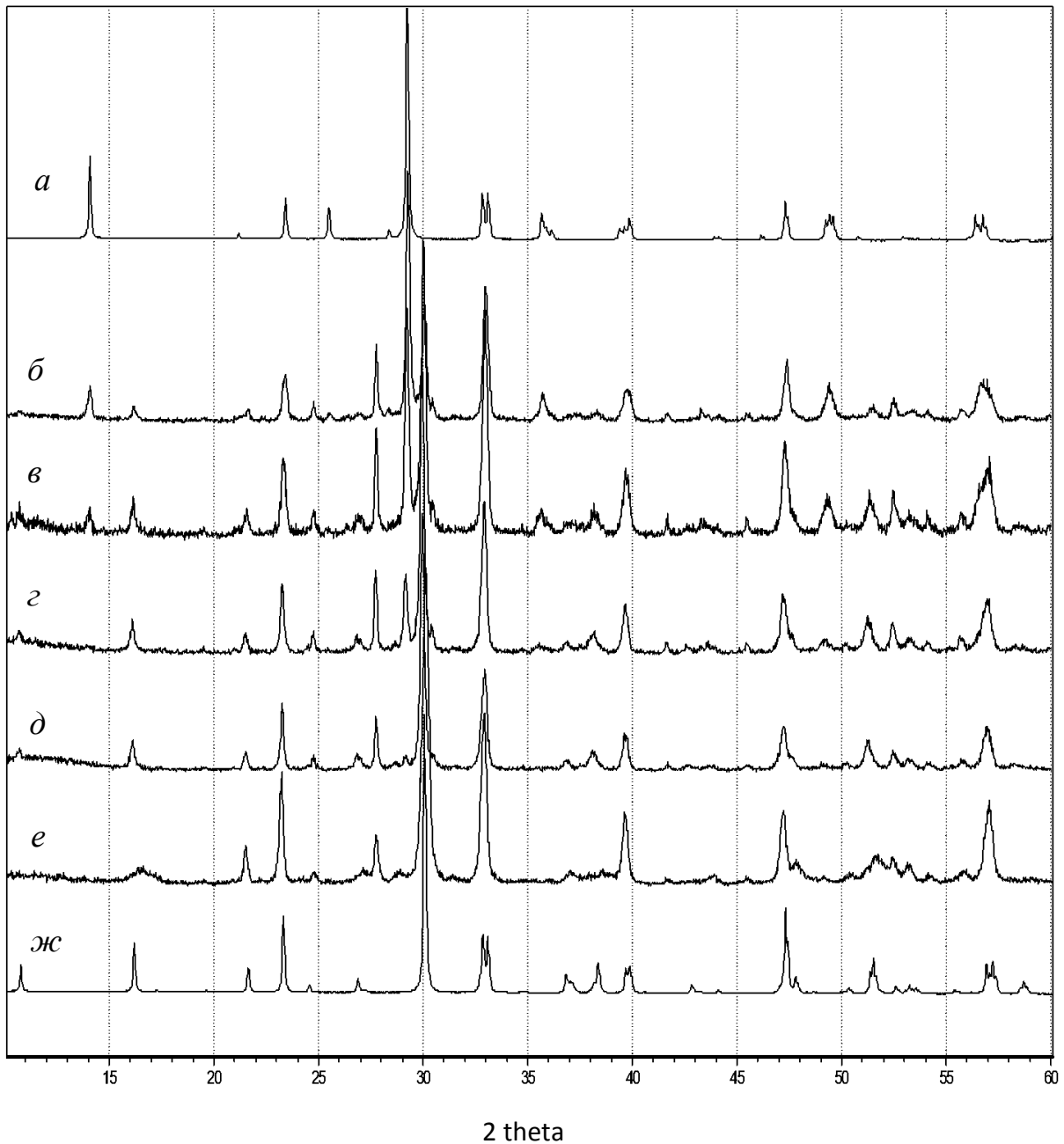


Рис. XI.2.1. Дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ ($\text{б} - x = 0.9$, $\text{в} - x = 0.8$, $\text{г} - x = 0.6$, $\text{д} - x = 0.4$, $\text{е} - 0.2$) и рентгеновские профили $\text{Bi}_3\text{NiNbO}_9$ (а , ICSD, PDF#820063) и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (ж , ICSD, PDF#732181)

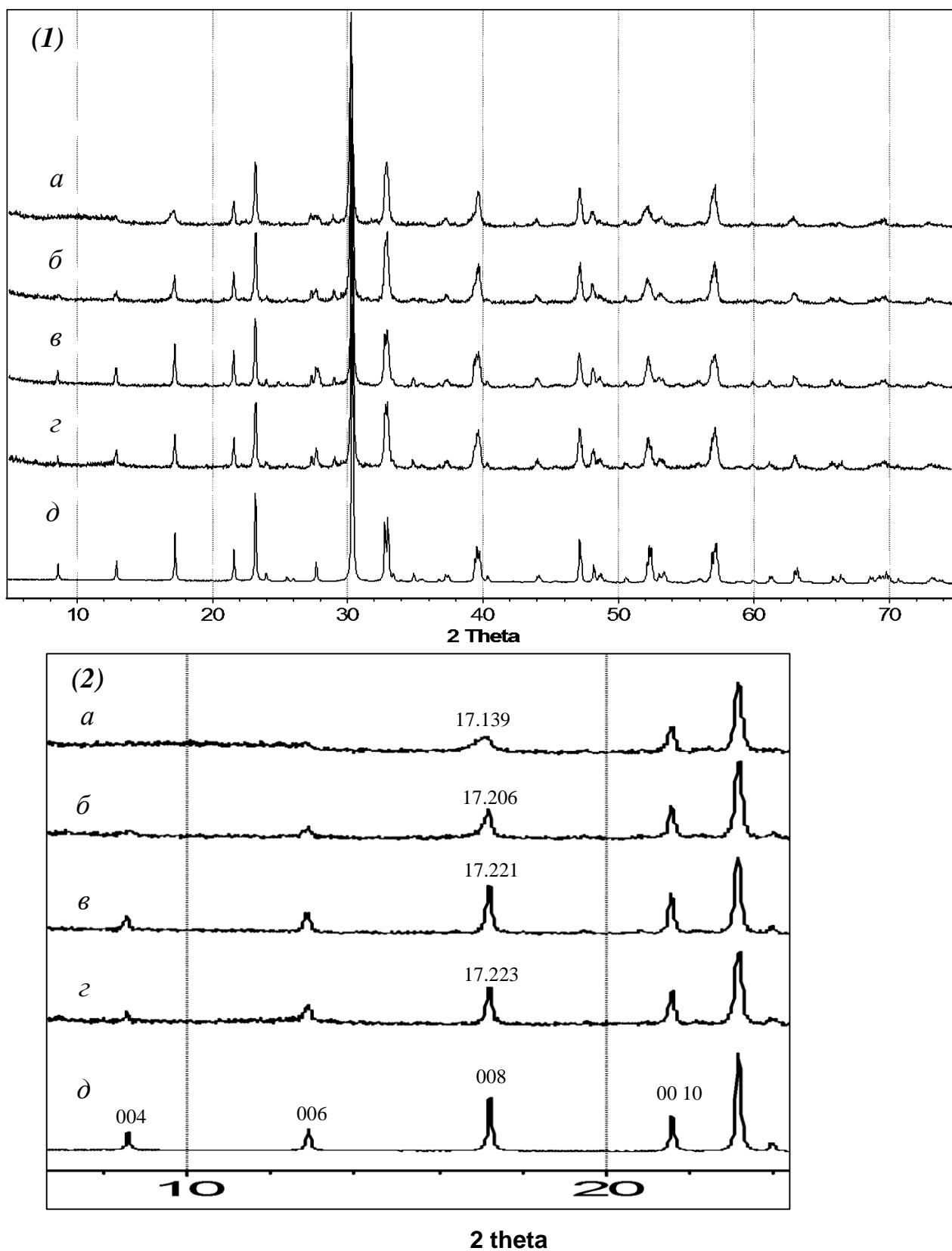


Рис. XI.2.2. (1) Дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$, a - $г$ - $x = 0.09, 0.07, 0.04$ и 0.02 соответственно, рентгеновский профиль при $x = 0$ (*д*) – ICSD, PDF#820063; (2) смещение рефлексов $0k0$ в малоугловую область с увеличением x .

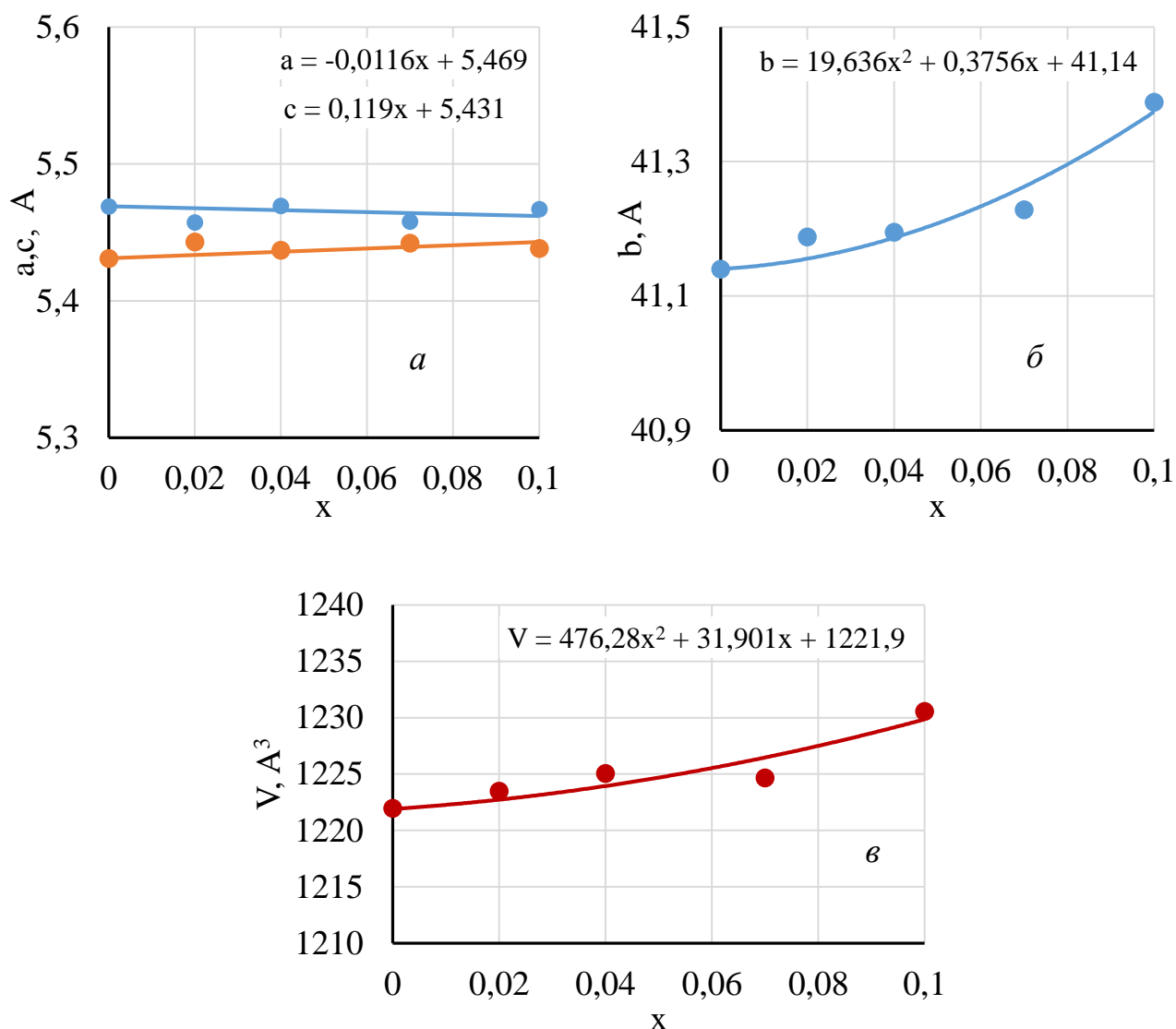


Рис. XI.2.3. Изменение параметров (а-б) и объемов (в) элементарных ячеек твердых растворов системы $Bi_5Ti_2(TiFe)_{1-x}(NiNb)_xO_{15}$

В той же системе установлена возможность образования твердых растворов при малых значениях $x \leq 0,1$, в чем можно убедиться, рассмотрев дифрактограммы на рис. XI.2.2, а-б. Особенно отчетливо видно смещение пиков с индексами $00l$ (рефлексы в районе $2\theta \approx 8-22^\circ$) в область меньших углов с увеличением x , что свидетельствует о вхождении крупного катиона Nb^{+5} в В-подрешетку фаз Ауривиллиуса.

На рис. XI.2.3, а-б приведены графики изменения параметров орторомбической элементарной ячейки твердых растворов $Bi_5Ti_2(TiFe)_{1-x}(NiNb)_xO_{15}$ в диапазоне $x = 0-0,1$. Наблюдается существенный рост параметра b , а параметры a и c меняются слабо, сохраняясь практически на уровне нелегированного материала, но имея слабую тенденцию к сближению. Как следствие, объем элементарной ячейки увеличивается, что согласуется с вхождением в подрешетку В крупных катионов ниобия (рис. XI.2.3, в).

Системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$.

Эксперименты с четырехслойной системой $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ позволили сделать предположение, что, возможно, фазы Ауривиллиуса с меньшим числом слоев в перовскитоподобных блоках более устойчивы к легированию смешанными катионами, поэтому были исследованы возможности легирования соединений $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ магнитоактивными катионами согласно формулам $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$ диапазоне $x=0-0.4$.

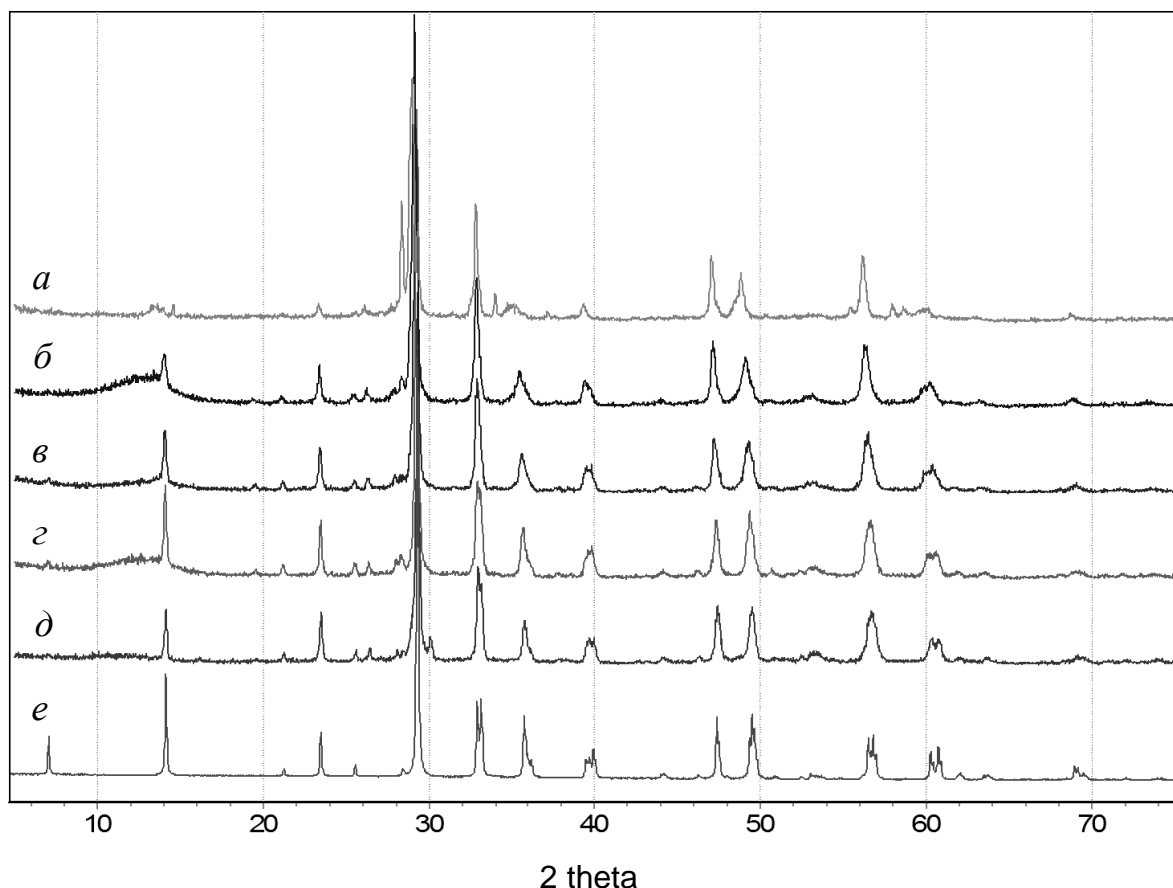


Рис.XI.2.4. Дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$: a-d - $x = 0.4, 0.3, 0.2, 0.1$ и 0 соответственно, e - рентгеновский профиль $\text{Bi}_3\text{NiNbO}_9$ - ICSD, PDF#820063.

На рис.XI.2.4 приведены дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$ с $x=0-0.4$ на основе двухслойного соединения со структурой Ауривиллиуса. Из полученных экспериментальных данных видно, что в диапазоне от $x=0$ до $x=0.3$ наблюдается образование твердых растворов. Таким образом, двухслойный слоистый перовскит $\text{Bi}_3\text{TiNbO}_9$ по сравнению с $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ действительно оказался более устойчив к легированию смешанным катионом. При $x=0.4$ появляются пики посторонней фазы, предположительно со структурой пирохлора.

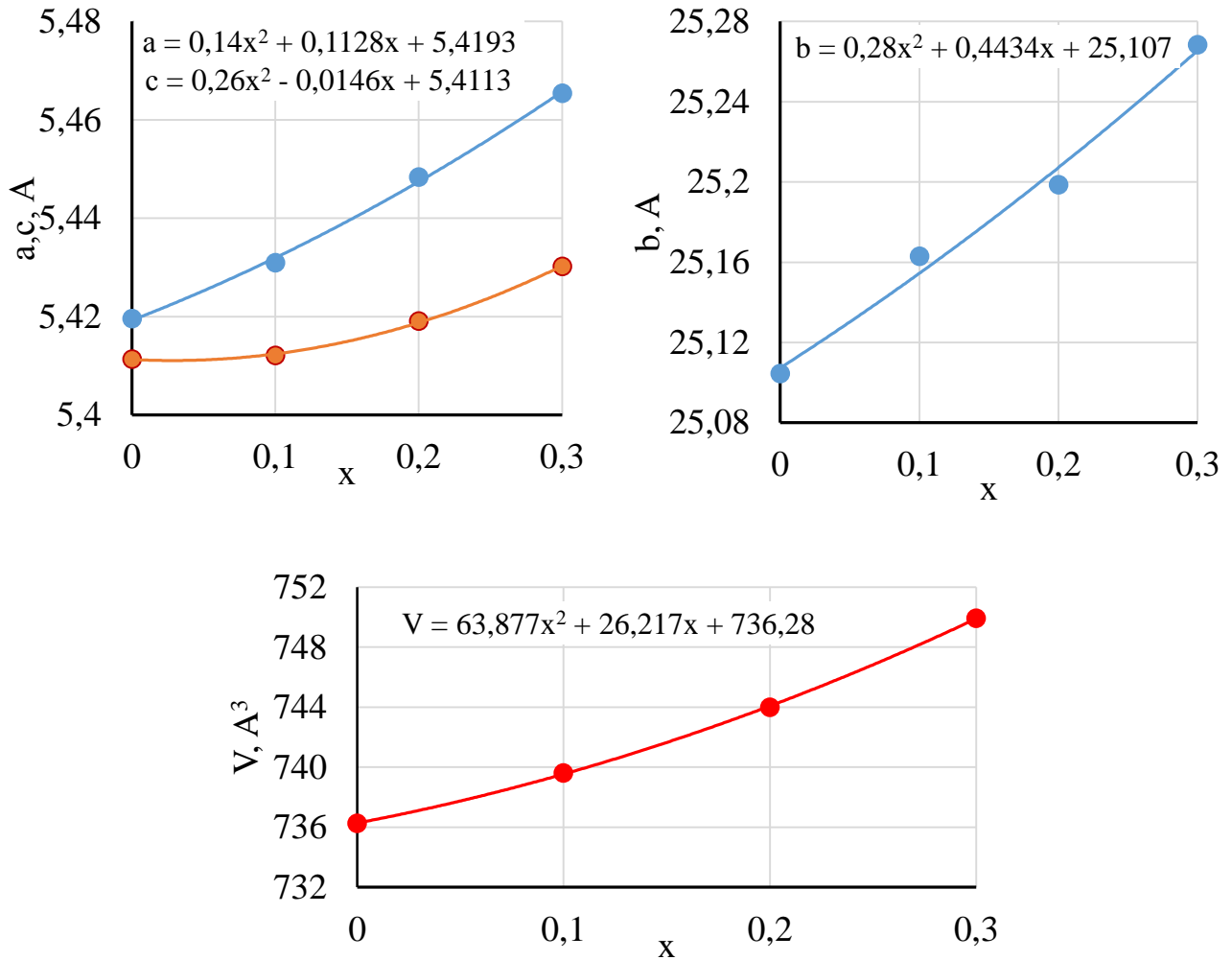


Рис. XI.2.5. Изменение параметров (а) и объемов (б) элементарных ячеек твердых растворов $Bi_3Ti_{1-2.5x}Nb_{1+1.5x}(Fe_{1/2}Ni_{1/2})_xO_9$

Для однофазных продуктов системы $Bi_3Ti_{1-2.5x}Nb_{1+1.5x}(Fe_{1/2}Ni_{1/2})_xO_9$ уточнены параметры элементарных ячеек, на рис. XI.2.5, а-б приводятся графики их изменения. Отчетливо наблюдается увеличение всех параметров в связи с ростом концентрации крупного катиона ниобия в подрешетке В, что приводит к росту объема элементарных ячеек (рис. XI.2.5, в).

Далее на рис. XI.2.6 приведены дифрактограммы образцов системы $Bi_4Ti_{3-2.5x}(Nb_{1/2}Fe_{1/2})_x(Nb_{2/3}Ni_{1/3})_{1.5x}O_{12}$ на основе трехслойного соединения $Bi_4Ti_3O_{12}$ с $x=0-0.1$, а также слоистой фазы Ауривилиуса с $m=3$ из базы данных ICSD. По дифрактограммам видно, что и здесь наблюдается образование твердых растворов в диапазоне x от 0 до 0.075. При $x \geq 0.1$ появляются пики посторонней фазы. Для однофазных продуктов данной системы уточнены параметры элементарных ячеек и построены графики (рис. XI.2.7, а-б). Как и в четырехслойной системе, здесь параметры a и b практически не изменяются, демонстрируя слабую тенденцию к сближению, но за счет заметного роста параметра c наблюдается увеличение объемов элементарных ячеек вследствие вхождения в подрешетку В катионов ниобия (рис. XI.2.7, в).

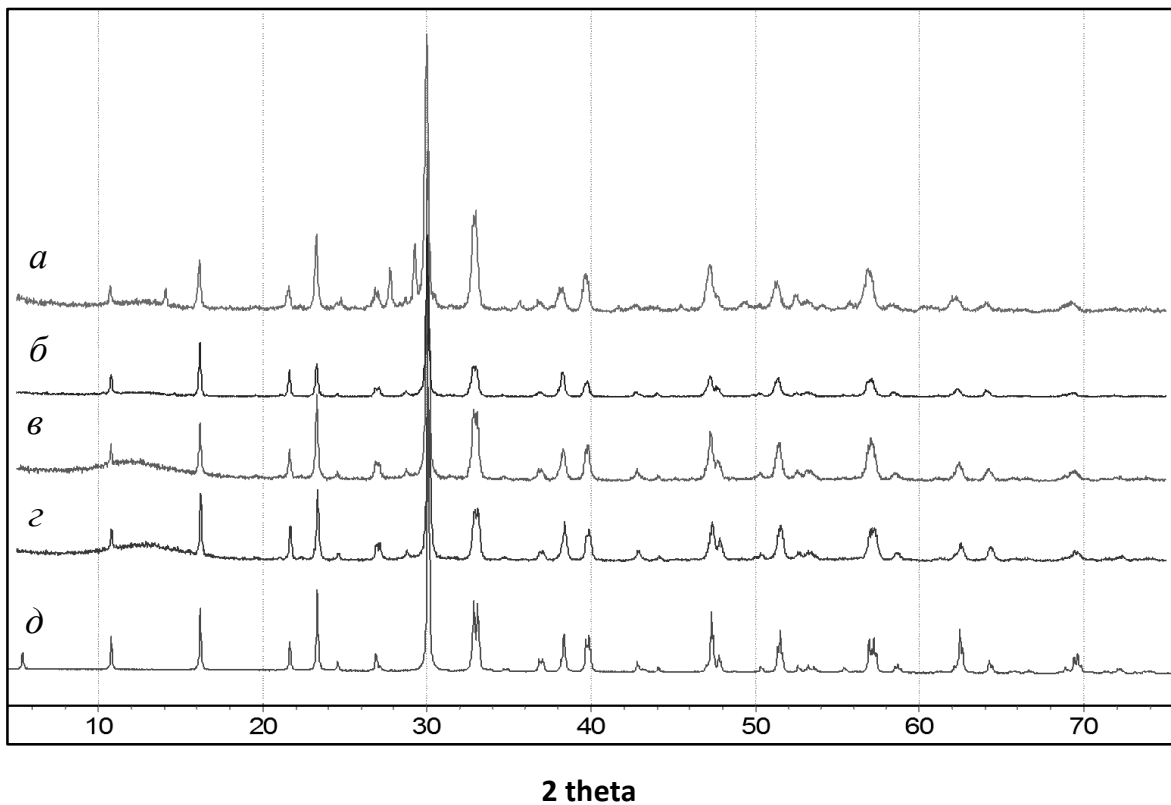


Рис. XI.2.6. Дифрактограммы образцов системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$: *a-г* - $x = 0, 0.025, 0.05, 0.075$ соответственно, *д* - рентгеновский профиль $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - PDF#732181.

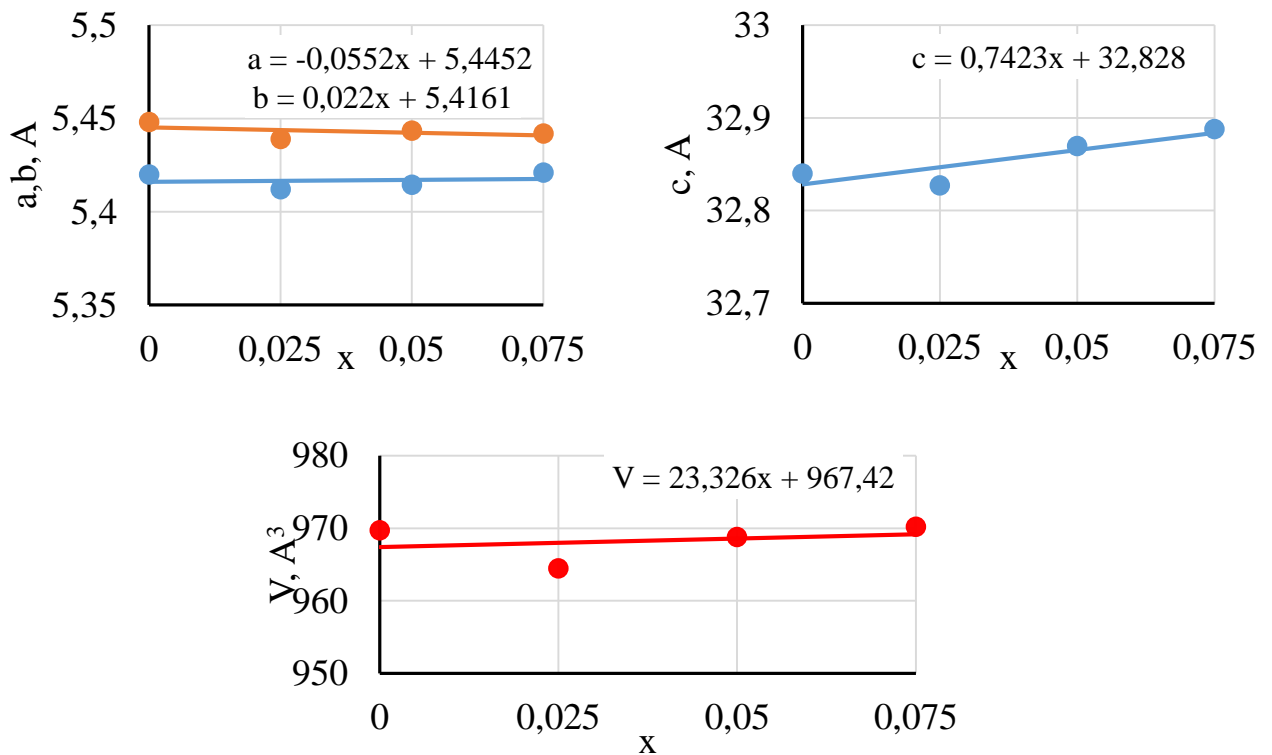


Рис. XI.2.7. Изменение параметров (*a*) и объемов (*б*) элементарных ячеек твердых растворов $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$

Системы

 $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$.

В

системах

$\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$, родственных описанным выше $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$, но с изменением числа слоев в перовскитовых блоках m и с несколько иным вариантом легирования смешанным катионом, получены следующие результаты. При $\delta=0.05$ и $m \leq 7$ образцы однофазны, в них практически отсутствуют примесные компоненты. При $m > 7$ в образцах появляются примесные фазы. При $m=8-9$ их не удается идентифицировать ввиду небольшой интенсивности рефлексов. При $m > 10$ отчетливо прослеживаются пики BiFeO_3 , не встроившегося в перовскитоподобные пакеты фаз Ауривиллиуса. Аналогично, однофазными являются образцы с $\delta=0.03$ и 0.07 вплоть до $m \leq 7$. Анализ литературных данных показывает, что в отсутствие добавки $[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]^{4+}$ в системе $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ без примесных фаз удастся синтезировать составы вплоть до $m=8$. Таким образом, введение добавки лишь слегка снижает устойчивость фаз со структурой Ауривиллиуса.

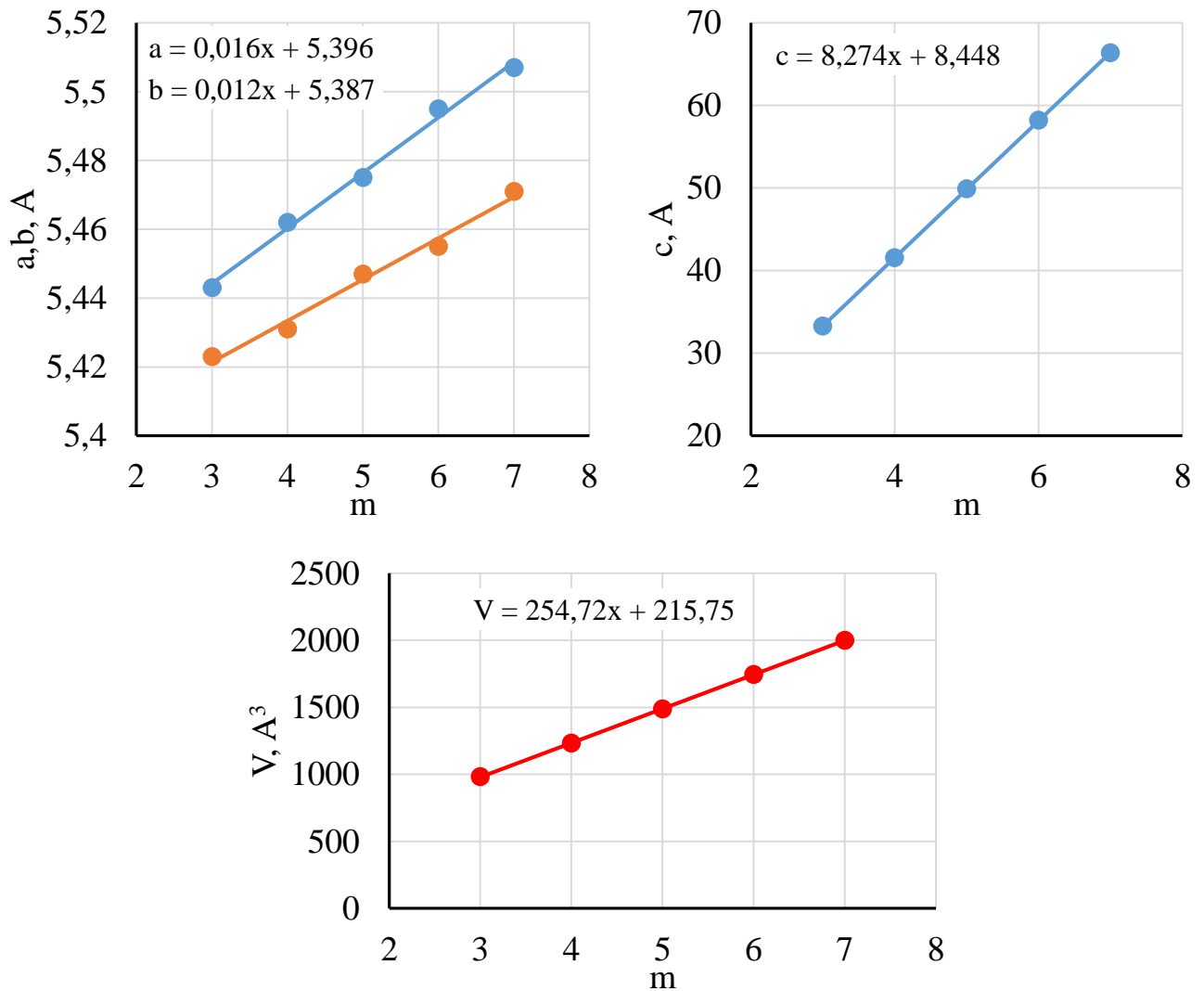


Рис. XI.2.8. Параметры и объемы элементарных ячеек в системе



Элементарные ячейки фаз Ауривиллиуса однофазных продуктов имеют орторомбическое искажение. На рис. XI.2.8 приведены графики изменения параметров и объемов элементарных ячеек $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ в зависимости от m при $\delta=0.05$, а в таблицах XI.2.1- XI.2.2 – те же данные для $\delta=0.03$ и 0.07 . Из графиков и из данных таблиц видно, что с ростом m наблюдается практически линейное увеличение параметров a , b , c элементарных ячеек. Сопоставление данных таблиц XI.2.1 и XI.2.2 показывает, что увеличение концентрации добавки $\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$ (δ) приводит к слабому росту всех параметров элементарных ячеек $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ во всем диапазоне m . Этого и следовало ожидать, исходя из ионных радиусов замещаемого и замещающих катионов: согласно [254, 255], при координационном числе 6 $r(\text{Ti}^{4+})=0.745$ А, $r(\text{Ni}^{2+})=0.83$ А, $r(\text{Nb}^{5+})=0.78$ А, т.е. $r((\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+})=0.797$ А и $r((\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})^{4+})>r(\text{Ti}^{4+})$.

Таблица XI.2.1. Параметры и объемы элементарных ячеек в системе



m	a	b	c	V
3	5.438(4)	5.450(1)	32.924(2)	976
4	5.453(2)	5.474(3)	41.339(1)	1234
5	5.470(3)	5.484(2)	50.550(2)	1517
6	5.498(3)	5.503(4)	58.413(4)	1768
7	5.522(4)	5.531(1)	65.848(3)	2011

Таблица XI.2.2. Параметры и объемы элементарных ячеек в системе



m	a	b	c	V
3	5.437(2)	5.449(2)	31.994(2)	948
4	5.459(4)	5.470(4)	41.215(1)	1231
5	5.494(4)	5.505(1)	50.526(4)	1528
6	5.515(1)	5.538(4)	58.077(2)	1774
7	5.577(4)	5.587(2)	65.637(3)	2045

Полученные зависимости параметров элементарных ячеек от числа перовскитоподобных слоев описываются линейными уравнениями и имеют высокие коэффициенты Пирсона: при $\delta=0.05$ $a = 0.012m + 5.387$ ($R^2=0.983$), $b = 0.016m + 5.395$ ($R^2=0.991$), $c = 8.274m + 8.448$ ($R^2=0.999$). Линейный рост c указывает на то, что с увеличением m перовскитоподобный фрагмент ячейки, встраиваемый в структуру слоистого соединения, претерпевает вдоль оси c минимальные изменения. Коэффициенты в уравнении $c(m)$ позволяют оценить толщину перовскитоподобного

и флюоритоподобного слоя в исследуемом гомологическом ряду $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ при $\delta=0.05$: они равны соответственно 4.137 и 4.224 Å. Это несколько больше, чем значения, рассчитанные на основе величин ионных радиусов соответствующих катионов. Так, $r(\text{Bi}^{3+})=1,59$ Å, $r(\text{O}^{2-})=1,26$ Å, соответственно расчетная толщина флюоритоподобного слоя - $(1,59+1,26)/\sqrt{2}=2,015$ Å, толщина перовскитоподобного слоя - 3.96 Å). В то же время площадь базовой грани ($S^2=ab=0,000192m^2+0,150932m+29,062865$) при малых значениях m заметно меньше таковой для чистого феррита висмута (при $m=3$ она составляет $29,517$ Å², тогда как для $\text{BiFeO}_3 - (3,96 \cdot \sqrt{2})^2=31,363$ Å²). С ростом m значение S^2 растет, но и при $m=7$ оно не достигает величины $31,363$ Å² и составляет $30,129$ Å². Таким образом, в сравнении с приведенной ячейкой BiFeO_3 перовскитоподобная ячейка в исследуемых фазах Ауривиллиуса во всем диапазоне m оказывается сжатой вдоль направлений a и b и вытянутой вдоль оси c . Интересно отметить, что при $m=6-7$ объем ячейки перовскитоподобного слоя, рассчитанный на основе полученных экспериментальных данных как $V=4,137 \cdot \sqrt{2}(0,012m+5,387)(0,016m+5,395)$, равен таковому для чистого феррита висмута, рассчитанному по формуле $V=(3,96 \cdot \sqrt{2})^3=175,64$ Å³ (а для составов с $m=6$ и 7 объемы равны $175,37$ и $176,27$ Å³ соответственно). Исходя из этого, можно предполагать, что при $m=6-7$ достигается предел устойчивости перовскитоподобного слоя, и получение фаз Ауривиллиуса с $m>7$ становится невозможным.

Система $\text{Na}_{0,5-1,5x}\text{La}_{0,5+1,5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$. В работе [417] описана пьезокерамика состава $\text{Na}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$, представляющая собой слоистый перовскит со структурой Ауривиллиуса, обладающая выраженными пьезосвойствами (пьезомодуль $d_{33} = 28$ пКл/Н), которая была выбрана как исходный материал для исследования возможностей получения на его основе мультиферроичных материалов путем ее легирования по позициям титана смешанным катионом $(\text{Ni}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})^{2,5+}$. Общая формула твердых растворов $\text{Na}_{0,5-1,5x}\text{La}_{0,5+1,5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$. Из нее видно, что вследствие более низкого суммарного заряда смешанного катиона по сравнению с Ti^{4+} , снижение заряда в подрешетке В компенсировалось путем замены катионов натрия более высокозарядными катионами лантана в подрешетке А.

На рис. XI.2.9 представлены дифрактограммы образцов системы $\text{Na}_{0,5-1,5x}\text{La}_{0,5+1,5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$, а также (для сравнения) дифрактограмма, соответствующая изоструктурному четырехслойному перовскитоподобному соединению $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ с орторомбической элементарной ячейкой, заимствованная из рентгеновской базы данных ICSD. Можно видеть, что во всем диапазоне x образуются твердые растворы, посторонние фазы не наблюдаются. Внимательное рассмотрение рентгеновских профилей (рис. XI.2.9, б) позволяет увидеть смещение рефлексов $0k0$ в малоугловую область с увеличением x , при этом положение рефлексов hkl практически не зависит от x . Расчеты показывают (рис. XI.2.10), что параметры a

и c имеют тенденцию к снижению, при этом параметр b растет, что приводит к увеличению объемов элементарных ячеек вследствие легирования и может быть объяснено, исходя из сравнения ионных радиусов замещающих и замещаемых катионов ($r(\text{Ti}^{4+}) = 0.745 < r((\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})^{2.5+}) = 0.8075$; $r(\text{Na}^+) = 1.53 \approx r(\text{La}^{3+}) = 1.50 \text{ \AA}$, [255]).

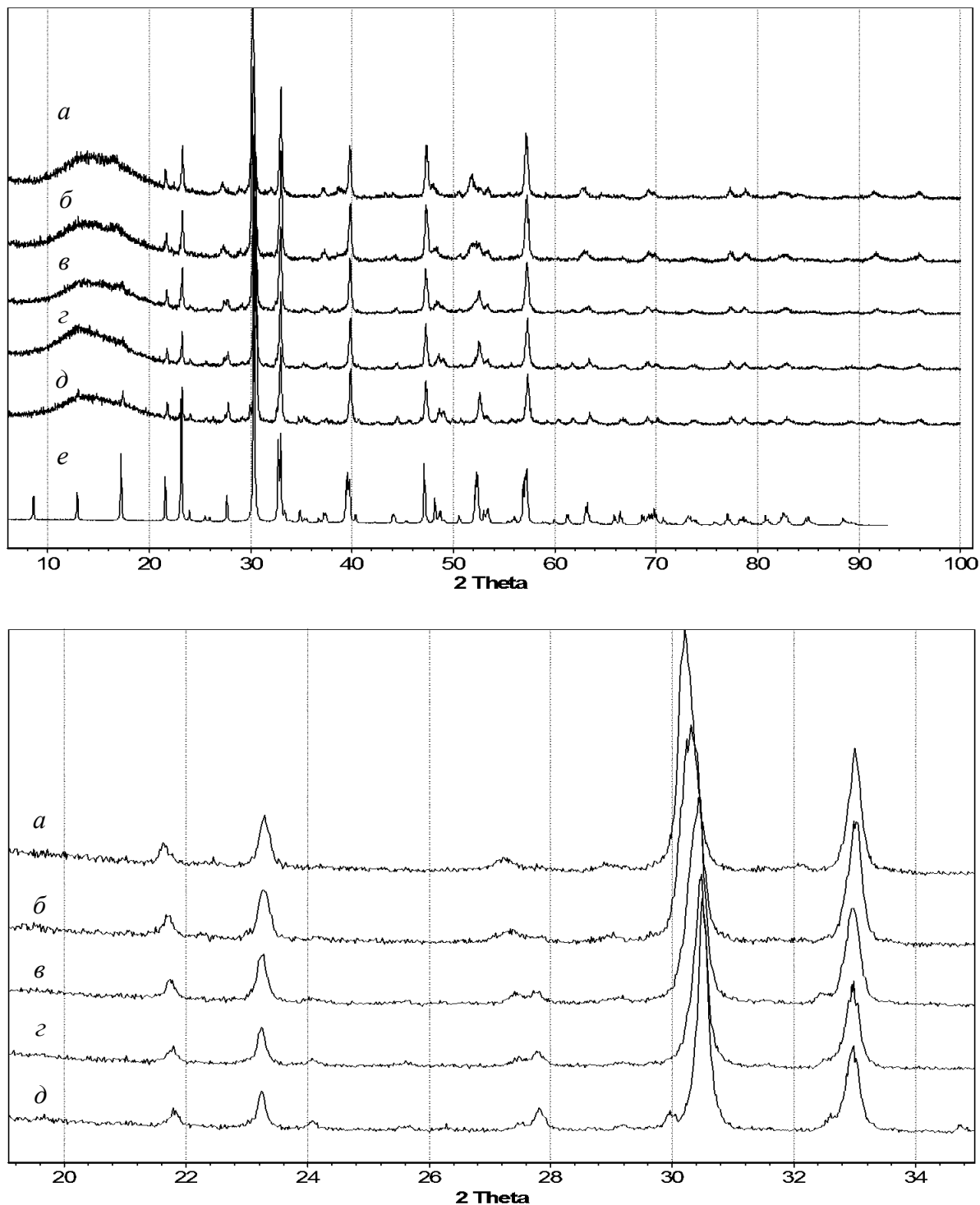


Рис. XI.2.9. Дифрактограммы (а) и их фрагменты (б) образцов системы $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$: а-д - $x = 0.3, 0.2, 0.1, 0.05$ и 0 соответственно, е - рентгеновский профиль $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ - ICSD, PDF#820063.

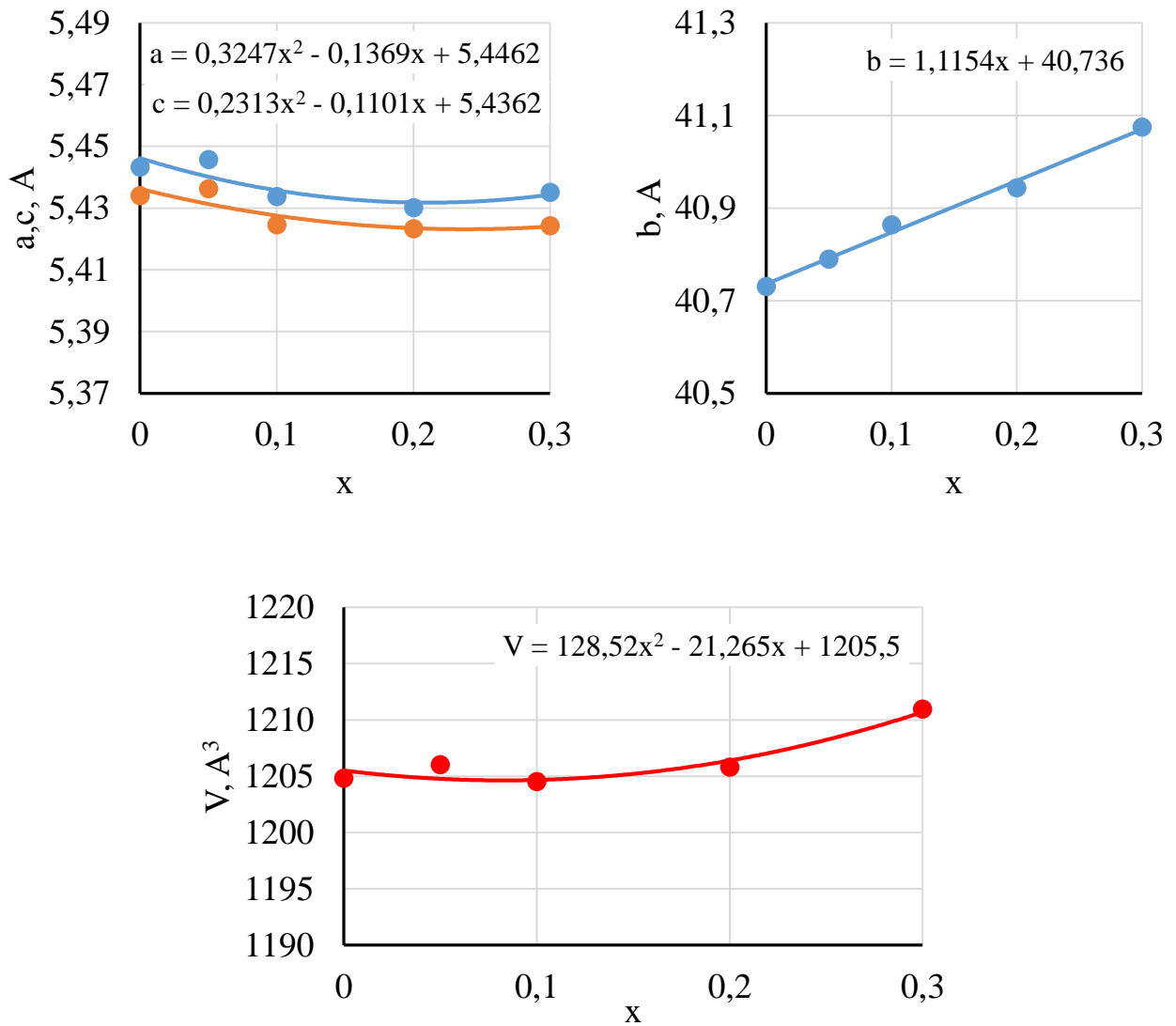
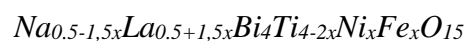


Рис. XI.2.10. Изменение параметров (а) и объемов (б) элементарных ячеек образцов системы



XI.2.2. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства

Системы $Bi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{\delta}O_{3m+3}$.

Как известно,

сегнето(антисегнето)электрики и ферро(антиферро)магнитные вещества обладают своими свойствами в определенном температурном диапазоне и в точках Кюри (Нееля) переходят соответственно в параэлектрическое или парамагнитное состояние, что может сопровождаться тепловыми эффектами.

С целью выяснения наличия и природы тепловых эффектов для ряда образцов систем $Bi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{\delta}O_{3m+3}$ были проведены дифференциально-термические исследования. Кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) приведены на рис. XI.2.11.

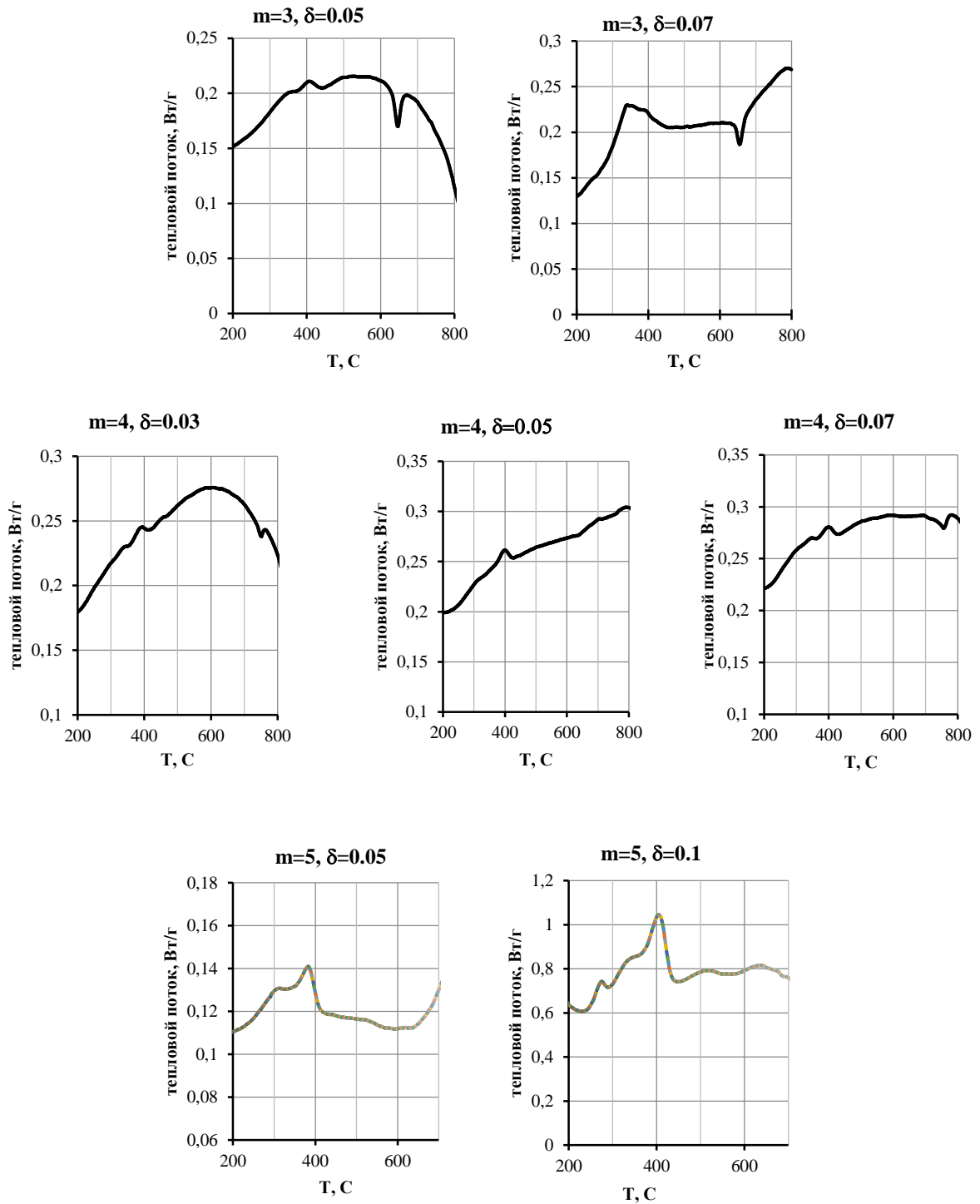


Рис. XI.2.11. Данные ДСК для ряда образцов систем $Vi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_{\delta}O_{3m+3}$

Можно видеть, что при $m=3-5$ при всех значениях δ на кривых ДСК имеется несколько тепловых эффектов – низкотемпературная серия в районе 300-400°C и высокотемпературный тепловой эффект в районе 650-750°C. По литературным данным [387], полученным в системах $Vi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_3O_{3m+3}$ с разным m , высокотемпературные аномалии приписываются фазовому переходу, по-видимому, из сегнетоэлектрической (либо антисегнетоэлектрической) в параэлектрическую фазу. К По данным настоящей работы с ростом m в системе

$\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ высокотемпературная аномалия размывается: довольно четкая при $m=3$ и всех значениях δ , уже при $m=4$ она становится едва заметной, а при $m \geq 5$ она совсем не наблюдается. Таким образом, введение добавки $[\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}]^{4+}$ приводит к изменению характера высокотемпературных фазовых переходов. Это несколько отличает составы системы $\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ от описанных в литературе материалов без добавки: согласно [387], высокотемпературный тепловой эффект на кривых ДСК в системе $\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_3\text{O}_{3m+3}$ обнаруживается во всем диапазоне допустимых значений m .

Что касается серии низкотемпературных тепловых эффектов, то из рис. XI.2.11 можно видеть, что с ростом δ они становятся все более яркими, так что на кривой ДСК для образца с $m=5$, $\delta=0.10$ отчетливо прослеживаются три низкотемпературных аномалии. С целью выяснения природы низкотемпературных тепловых эффектов были исследованы температурные и частотные зависимости относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ для ряда образцов системы $\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$.

На рис. XI.2.12 представлены графики зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$ и тангенса угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ от температуры для состава с $m=5$, $\delta=0.10$ (запись при нагревании (прямой ход)). В связи с ростом электропроводности образцов при повышении температуры измерения выше 400°C осуществить не удается. Из рисунка видно, что зависимости $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ без приложения поля не имеют аномалий, но в присутствии постоянного магнитного поля проходят через максимумы при температуре $\sim 340^\circ\text{C}$, что четко соответствует среднему тепловому эффекту на кривой ДСК (рис. XI.2.11). Кроме того, в присутствии поля увеличиваются значения $\varepsilon/\varepsilon_0$ и $\text{tg}\delta$: так, например, при 300°C на частоте 1 кГц в отсутствие и в присутствии поля $\varepsilon/\varepsilon_0 = 253$ и 367 и $\text{tg}\delta = 0.59$ и 0.91 соответственно.

При охлаждении аномалии на кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ и $\text{tg}\delta(T)$ под полем сохраняются, но несколько сглаживаются, как это показано на рис. XI.2.13. Без приложения магнитного поля ход кривых $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$ полностью совпадает (рис. XI.2.13,а). Вероятно, при 340°C (что близко к точке Кюри феррита висмута) исследуемый материал системы $\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ с $m=5$, $\delta=0.10$ претерпевают фазовый переход, имеющий ферромагнитную природу, что индуцирует появление аномалий в диэлектрических свойствах. Таким образом, на примере состава $\text{Vi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ с $m=5$, $\delta=0.10$ показано, что полученные материалы обладают магнитодиэлектрическим эффектом (МДЭ), величина которого в максимуме достигает $\sim 50\%$. Как известно, материалы с сильными магнитодиэлектрическими свойствами перспективны для практических приложений, таких как емкостные датчики магнитного поля, перестраиваемые СВЧ-фильтры и др., при этом один из наиболее эффективных из них ($\text{La}_2\text{NiMnO}_6$, [418]) демонстрирует при комнатной температуре в полях ~ 2 Тл МДЭ $\sim 16\%$. С этой

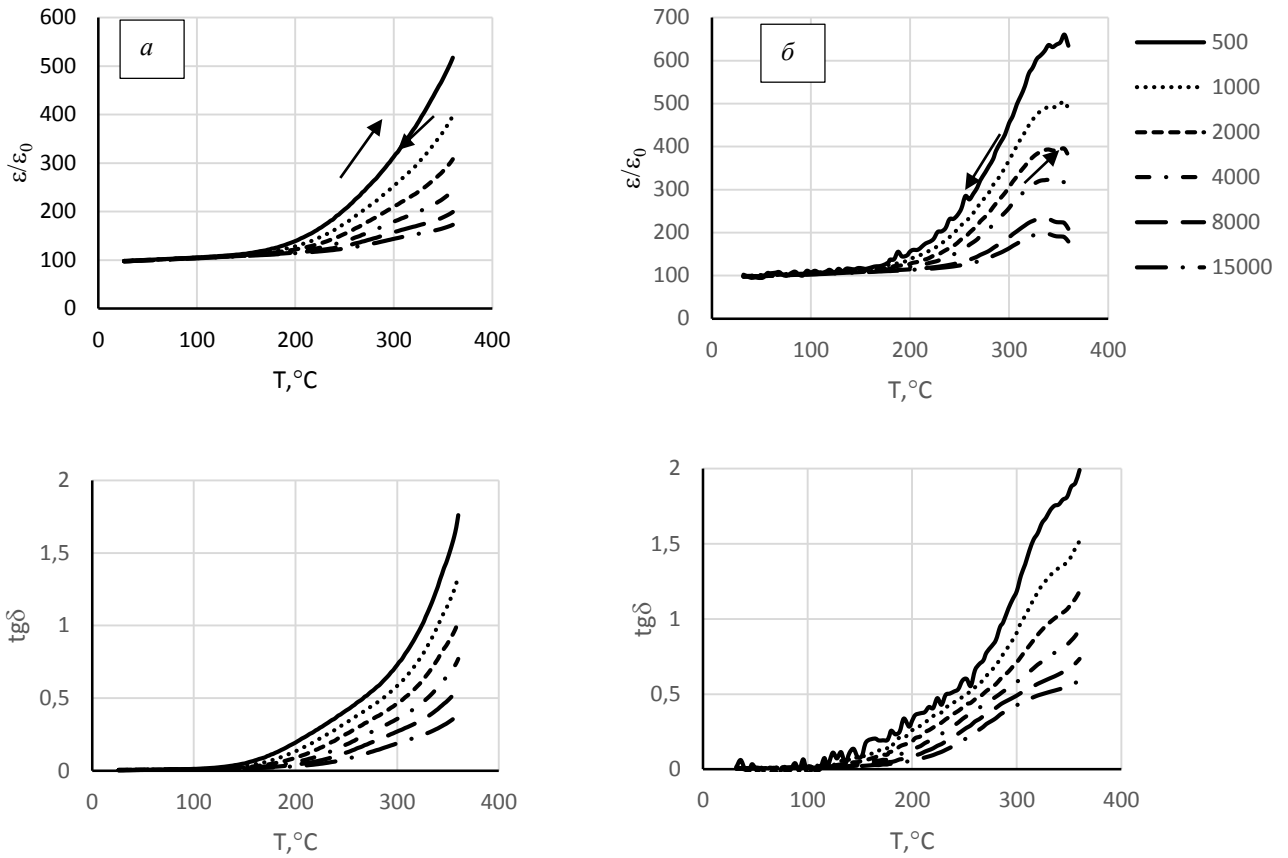


Рис. XI.2.12. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь (прямой ход) при разных частотах переменного электрического поля для образца $Bi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})\delta O_{3m+3}$, $m=5$, $\delta=0.1$,
 а - без приложения магнитного поля,
 б - с приложением постоянного магнитного поля 1 Тл

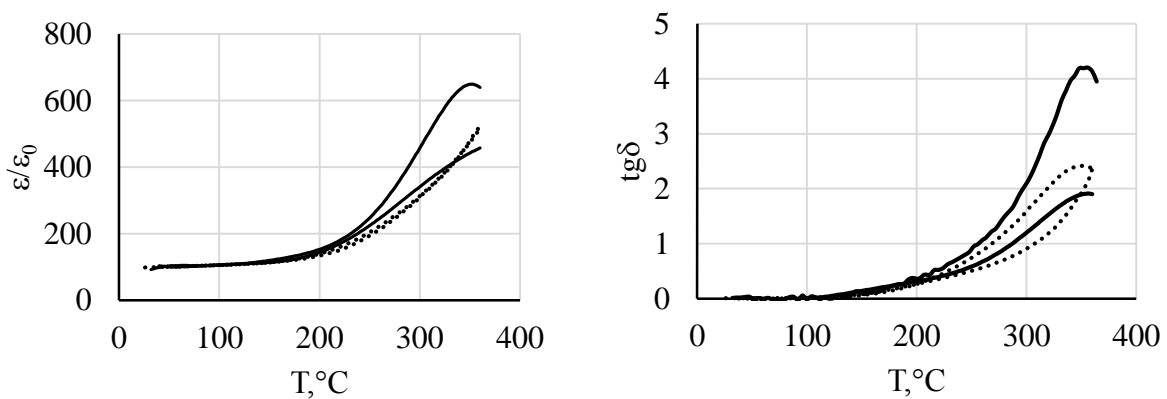


Рис. XI.2.13. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образца $Bi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})\delta O_{3m+3}$, $m=5$, $\delta=0.1$ на частоте 500 Гц, пунктирные линии - без приложения магнитного поля, сплошные линии - с приложением постоянного магнитного поля 1 Тл (прямой и обратный ход)

точки зрения полученные в рамках настоящей работы результаты позволяют надеяться, что путем подбора и варьирования концентрации легирующих добавок удастся снизить ферромагнитную точку Кюри синтезированных продуктов с сохранением высокой величины МДЭ. Требуется дополнительные исследования.

Система $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$. Изучение электрофизических свойств показало, что однофазные образцы четырехслойной системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ демонстрируют пьезоэлектрические свойства. На рис. XI.2.14 приводятся графики изменения относительной диэлектрической проницаемости $\varepsilon/\varepsilon_0$, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} . Можно видеть, что в диапазоне $x = 0.02-0.10$ диэлектрическая проницаемость $\varepsilon/\varepsilon_0$ и пьезомодуль d_{33} изменяются довольно слабо, имея слабую тенденцию к снижению, а пьезочувствительность g_{33} слабо увеличивается в связи с большим влиянием на ее величину значений $\varepsilon/\varepsilon_0$.

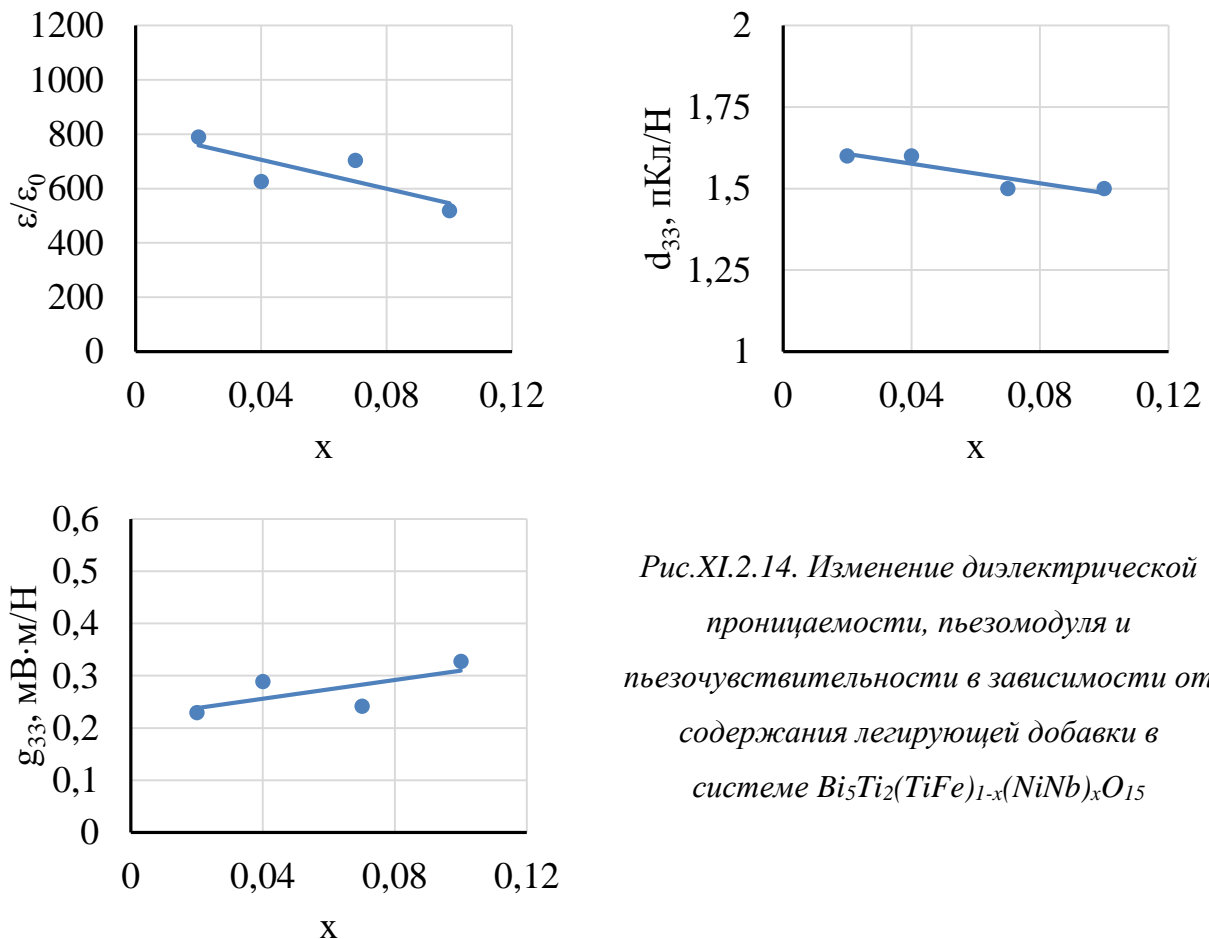


Рис. XI.2.14. Изменение диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и пьезочувствительности в зависимости от содержания легирующей добавки в системе $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$

На рис. XI.2.15 приводятся данные ДСК для ряда образцов системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$. Образцы демонстрируют две высокотемпературные аномалии – в районе ~ 750 и $\sim 840^\circ\text{C}$. Опираясь на литературные данные (см. раздел IV.2.2), можно предположить, что первая из них относится, как и в нелегированных составах системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – BiFeO_3 , к сегнетоэлектрической точке Кюри. Вторая температура близка к сегнетоэлектрической точке Кюри BiFeO_3 (827°C), поэтому, вероятно, тоже имеет

сегнетоэлектрическую природу. Наконец, в районе $\sim 400^\circ\text{C}$ у образцов наблюдаются выраженные аномалии, вероятно, относящиеся к ферримагнитной точке Кюри, как и у образцов, принадлежащих системам $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$, как это показано выше для состава с $m=5$, $\delta=0.1$. Качественные исследования магнитоактивности однофазной керамики четырехслойной системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ показали, что образцы притягиваются к магниту. Это позволяет утверждать, что полученные четырехслойные фазы Ауривиллиуса являются мультиферроиками при комнатных температурах, что требует дальнейшего изучения.

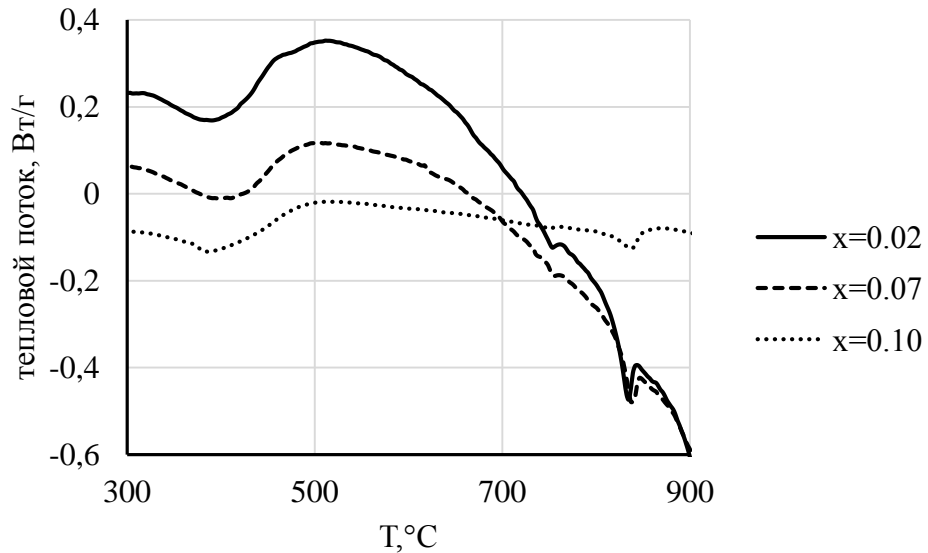


Рис. XI.2.15. Данные ДСК для ряда образцов системы $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$

Системы $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$. Изучение электрофизических свойств показало, что однофазные образцы трехслойной системы $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ демонстрируют пьезоэлектрические свойства.

На рис. XI.2.16 приводятся графики изменения относительной диэлектрической проницаемости ϵ/ϵ_0 , пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} в трехслойной системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$. С увеличением x наблюдается монотонный рост диэлектрической проницаемости и увеличение пьезоконстант d_{33} и g_{33} . Аналогично, все образцы системы $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ проявляют пьезоэлектрическую активность. На рис. XI.2.17 приведены графики изменения диэлектрической проницаемости, пьезомодуля d_{33} и пьезочувствительности g_{33} в зависимости от концентрации легирующей добавки. Как следует из полученных кривых, легирование небольшими добавками ионов железа и никеля ($x = 0.05$) приводит к некоторому повышению d_{33} и g_{33} . В двухслойной системе $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$ пьезоэлектрическая активность не зарегистрирована, значения пьезомодулей d_{33} для всех однофазных составов оказались равными нулю.

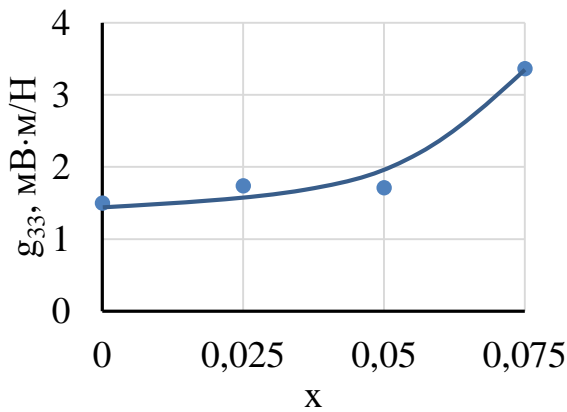
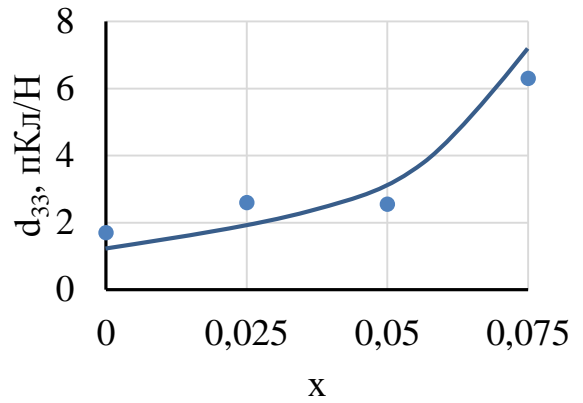
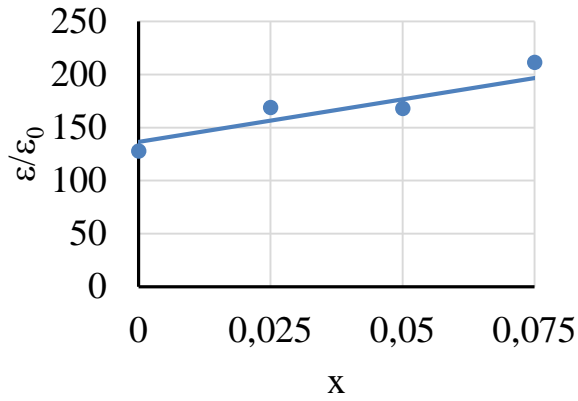


Рис. XI.2.16. Изменение диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и пьезочувствительности в зависимости от содержания легирующей добавки в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$

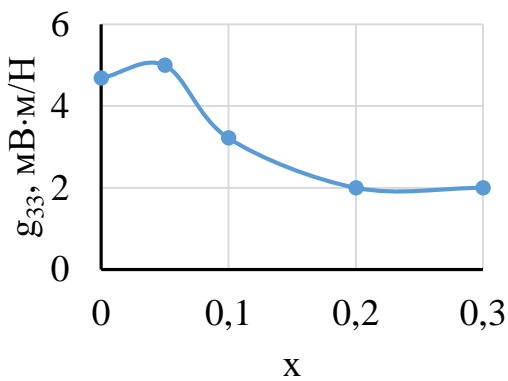
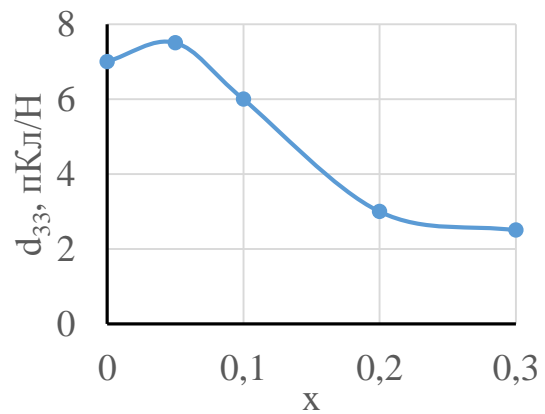
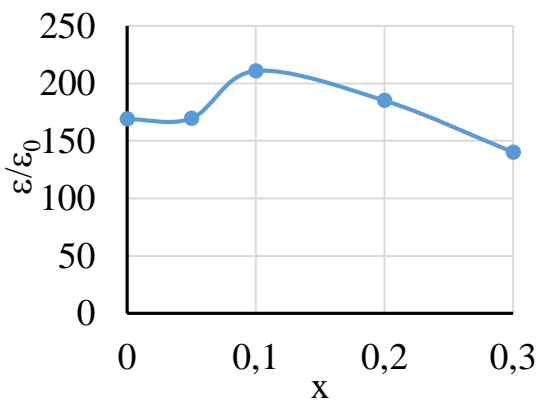


Рис. XI.2.17. Концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости, пьезомодуля и пьезочувствительности в системе $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$

Качественные исследования магнитоактивности керамик $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ дали отрицательный результат. Из этого, конечно, не следует, что они не являются мультиферроиками, необходимо проводить более точные исследования этих свойств.

В таблице XI.2.1 приведены параметры наиболее эффективных пьезоматериалов системы $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$.

Таблица XI.2.1. Диэлектрические и пьезоэлектрические параметры лучших образцов системы $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$

x	ρ , г/см ³	$\varepsilon/\varepsilon_0$	tg δ , %	K_p	-d ₃₁ , пКл/Н	d ₃₃ , пКл/Н	-g ₃₁ , мВ·м/Н	g ₃₃ , мВ·м/Н
0.05	6.24	170	7.6	0.050	2.34	7.5	1.56	4.99
0.1	6.51	210	44	0.058	3.45	6	1.85	3.22

ВЫВОДЫ к главе XI

1. Получение твердых растворов $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ ($\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Sc}, \text{Y}, [\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$) со структурой перовскита методом твердофазного синтеза при атмосферном давлении и с применением небольших давлений (20 МПа) в чистом виде затруднено или невозможно вследствие дестабилизации структур либо по параметрам напряженности, либо по параметрам направленности связей. Методом твердофазного синтеза при атмосферном давлении удастся синтезировать лишь $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ с относительно небольшим содержанием посторонних фаз, что объясняется идентичностью ионных радиусов Fe^{3+} и Mn^{3+} , а также близостью параметров напряженности и направленности связей BiFeO_3 и BiMnO_3 . Применение многочасовых изотермических выдержек не приводит к заметному уменьшению количества примесей в $\text{BiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$, равно как и синтез указанного состава в присутствии небольшого избытка Bi_2O_3 . Золь-гель-метод, успешно примененный для синтеза BiFeO_3 (раздел VI.1.4), не приводит к получению однофазного ферроманганита, более того, присутствие в составе ксерогеля нитрата аммония способствует образованию и стабилизации примесной фазы $\text{Bi}_{24}\text{Mn}_2\text{O}_{40}$.

2. В системах $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_{\delta}\text{O}_{3m+3}$ при $\delta=0.03, 0.05$ и 0.07 существует предел устойчивости фаз Ауривиллиуса, ограниченный $m=7$, при $m>7$ в системе образуются посторонние фазы. С ростом m при всех значениях δ происходит рост параметров базовой грани (a и b) элементарных ячеек, приближаясь к параметрам элементарной ячейки BiFeO_3 , но не достигая их. Предел устойчивости обоснован тем, что при $m=6-7$ объем ячейки перовскитоподобного слоя становится равным таковому для чистого феррита висмута. Составы

системы $\text{Vi}_{m-1}\text{Vi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ при нагревании претерпевают серию низкотемпературных фазовых переходов в интервале температур 300-400°C и высокотемпературный фазовый переход при 650-750°C. На примере одного из материалов показано, что без приложения магнитного поля температурные зависимости диэлектрической проницаемости не имеют аномалий, но в присутствии постоянного магнитного поля проходят через максимумы при температуре ~340°C, т.е. имеет место магнитодиэлектрический эффект, величина которого в максимуме составляет ~50 %. Вероятно, при 340°C (что близко к точке Кюри феррита висмута) исследуемый материал системы $\text{Vi}_{m-1}\text{Vi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ с $m=5$, $\delta=0.10$ претерпевают фазовый переход, имеющий ферромагнитную природу, что индуцирует появление аномалий в диэлектрических свойствах.

3. В системе $\text{Vi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ в диапазоне $x = 0-0.10$ образуется непрерывный ряд твердых растворов, при этом увеличиваются объемы орторомбически искаженных элементарных ячеек в связи с вхождением в подрешетку В перовскитовых блоков крупных катионов ниобия. При $x > 0.1$ образуется смесь фаз, при этом в качестве основных продуктов получают твердые растворы на основе $\text{Vi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Vi}_3\text{TiNbO}_9$. Образцы демонстрируют слабую пьезоэлектрическую активность ($d_{33} \approx 1.5$ пКл/Н, $g_{33} \approx 0.3$ мВ·м/Н), а также притягиваются к магниту, что позволяет утверждать, что они являются мультиферроиками. На кривых ДСК обнаруживаются две высокотемпературные аномалии при ~750 и ~840°C, и одна при 385°C у образца с предельным значением $x = 0.10$. Требуются дальнейшие исследования однофазных образцов данной системы.

4. В системах $\text{Vi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$ и $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Vi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ в диапазоне $x = 0-0.3$ и в системе $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ при $x = 0-0.075$ образуются твердые растворы, что подтверждается прежде всего ростом параметров элементарных ячеек, перпендикулярных Vi_2O_2 -прослойкам, и, как следствие, объемов, в первых двух случаях из-за увеличения содержания крупных катионов ниобия в подрешетке В, в третьем - за счет замещения катионов титана на смешанный катион $(\text{Ni}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})^{2.5+}$, имеющий больший усредненный ионный радиус по сравнению с Ti^{4+} . Образцы двухслойной системы $\text{Vi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$ не проявляют пьезоэлектрические свойства при комнатных температурах, зато керамика $\text{Vi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$ и $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Vi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ демонстрирует пьезоактивность, при этом в трехслойной системе лучшие параметры зафиксированы для состава с $x = 0.075$ ($d_{33} \approx 6.5$ пКл/Н, $g_{33} \approx 3.5$ мВ·м/Н), в четырехслойной – с $x = 0.05-0.1$ ($d_{33} \approx 6-7.5$ пКл/Н, $g_{33} \approx 3.5-5$ мВ·м/Н). Однако качественные исследования магнитной активности образцов этих систем дали отрицательный результат. Из этого не следует, что данные объекты не являются мультиферроиками; требуются дополнительные исследования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итог проведенным исследованиям, можно сделать ряд заключений.

В системах «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит» на основе модифицированного феррита никеля и железиттриевого граната (ЖИГ), а также пьезоэлектриков различной природы (титанат бария, титанат свинца, твердые растворы $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$, материалы системы ЦТС, бессвинцовые пьезоматериалы на основе ниобатов щелочных металлов и титаната натрия-висмута) путем оптимизации ряда факторов (таких как подготовка пьезоэлектрических и магнитострикционных прекурсорных фаз, условия спекания композиционной керамики, варьирование соотношения фаз, типа связности, подбор легирующих добавок и др.) может быть изготовлена высокоэффективная МЭ керамика со стабильными свойствами.

Наиболее эффективные композиции «пьезоэлектрик – феррит-шпинель», в том числе и на основе бессвинцовых пьезофаз, содержат в своем составе 40-60 масс.% пьезоэлектрика и демонстрируют на частотах порядка 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса) величины МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H$ до 120-140 мВ/(см·Э). Анализ литературных сведений по этому классу МЭ композитов показывает, что данный уровень эффективности МЭ преобразования на сегодняшний день является практически предельным и впервые он был достигнут в разработках кафедры общей и неорганической химии Ростовского государственного (ныне Южного федерального) университета с участием автора настоящего исследования. Полученные в настоящей работе смесевые композиты «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» технологичны и являются достаточно высокоэффективными для создания различных широкополосных датчиков, в основе работы которых лежит эффект преобразования энергии магнитного поля в электрические сигналы и наоборот.

Эффективность МЭ преобразования композиционной керамики, в которой в качестве магнитострикционной составляющей используется железиттриевый гранат (ЖИГ), примерно на порядок ниже (величины $\Delta E/\Delta H$ не превышает 10 мВ/(см·Э)), что связано прежде всего с более низкими константами магнитострикции данного ферримагнетика, а также имеющими место межфазными взаимодействиями. В то же время полученные в рамках настоящего исследования ЖИГ-содержащие смесевые МЭ композиты в своем классе обладают рекордными значениями $\Delta E/\Delta H$ (по литературным данным в системах на основе ферритов-гранатов они не достигают 1 мВ/(см·Э)) и могут представлять интерес как объекты, обладающие резонансным МЭ эффектом.

В работе также исследованы возможности получения МЭ смесевых композитов с использованием лантансодержащих манганитов в качестве магнитострикционных фаз, однако МЭ активность керамик «пьезоэлектрик – манганит» зарегистрировать не удалось несмотря на то, что по величинам констант магнитострикции лантансодержащие манганиты не уступают ферритам-шпинелям. Причиной столь существенного снижения МЭ свойств гетероструктур

«пьезоэлектрик – манганит» является глубокое межфазное взаимодействие, приводящее к взаимной деградации свойств фаз композитов этого типа.

Межфазное химическое взаимодействие, возникающее при изготовлении смесевых МЭ композитов в результате высокотемпературного обжига двухфазных смесей пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, представляет собой серьезную проблему и неизбежно приводит к более или менее глубокому изменению состава и свойств исходных фаз. Очевидно, что в случае смесевых композитов по сравнению с гетероструктурами с другими типами связности этот процесс должен протекать наиболее глубоко, так как здесь велика удельная поверхность соприкосновения фаз. Тем не менее МЭ керамика на основе ферритов-шпинелей, как правило, не содержит посторонних фаз (исключением являются некоторые изученные в настоящей работе композиции, содержащие ряд твердых растворов на основе титаната натрия-висмута). Но даже в отсутствие посторонних фаз в процессе высокотемпературного обжига ферритовая и пьезоэлектрическая компоненты этих систем могут активно взаимодействовать между собой на уровне легирования, что приводит к нарушению исходного состава фаз и подтверждается изменением параметров элементарных ячеек, степени и характера их искажения. В системах пьезоэлектрик – ЖИГ межфазное взаимодействие настолько глубокое, что приводит к образованию новых флюоритоподобных фаз – кубического оксида циркония ZrO_2 (в МЭ керамиках на основе ЦТС) и титаната иттрия $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пироклора (в двухфазных системах, содержащих $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ ($x > 0.2$)). Рентгенофазовые исследования показывают, что в системах «пьезоэлектрик – феррит-шпинель» и «пьезоэлектрик – ЖИГ» соответственно процессы легирования и химические реакции с образованием новых продуктов протекают преимущественно путем односторонней диффузии катионов, входящих в состав феррита, в сторону пьезоэлектрической компоненты, что, очевидно, облегчается дефектностью большинства пьезоэлектриков со структурами перовскита, а также может быть связано с устойчивостью этих структур к достройке катионами по позициям В, что компенсируется созданием вакансий в подрешетке А. Как следствие, негативное влияние на эффективность МЭ преобразования вызывают факторы, так или иначе способствующие активизации процессов одностороннего межфазного легирования (спекание МЭ керамики под давлением и использование пьезоэлектрических прекурсорных фаз в наноразмерном состоянии), что приводит к деградации свойств пьезофазы композитов; и наоборот.

Наиболее глубоки процессы межфазного взаимодействия в системах на основе лантансодержащих манганитов, которые зачастую приводят к практически полному взаимному растворению фаз с образованием единого твердого раствора со структурой перовскита. Очевидно, это объясняется тем, что пьезоэлектрическая и магнитострикционная составляющие композитов принадлежат к одному структурному типу перовскита. Судя по полученным результатам, в системах «пьезоэлектрик – манганит» процессы взаимного легирования протекают двухсторонне, т.к. согласно данным РФА после высокотемпературных обжигов

смесей пьезоэлектриков и лантансодержащих манганитов происходит сближение параметров элементарных ячеек фаз композита вплоть до образования твердого раствора.

Все вышесказанное позволяет утверждать, что в случае смесевых композитов высокоэффективный МЭ керамический состав является индивидуальным материалом, а не суммой высокоэффективных пьезоэлектрика и феррита. Корреляции между эффективностью МЭ преобразования и пьезопараметрами как композитов, так и чистых пьезоматериалов, из которых изготовлена МЭ композиционная керамика, не обнаружено, что является результатом имеющих место процессов межфазного взаимодействия. Как следствие, прогноз свойств смесевых МЭ композитов при конкретном сочетании пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент - это многоаспектная задача, требующая физико-химического, рентгеноструктурного, микроструктурного исследования сложных оксидных систем, изучения кинетики взаимодействия фаз и мн. др. В настоящее время она решается лишь экспериментальным путем, методом проб и ошибок.

Как правило, процессы межфазного легирования приводят к деградации исходных свойств составляющих композитов. Так, на примере пьезоматериала ЦТСНВ-1 показано, что его легирование даже малыми добавками катионов, входящих в состав железотригидрического граната, способствует извлечению оксида циркония в состав флюоритоподобной фазы и, как следствие, нарушению состава пьезоматериала, увеличению степени тетрагонального искажения, резкому снижению пьезопараметров. Аналогично, легирование титаната бария и ЦТСНВ-1 малыми добавками катионов, входящих в состав лантансодержащих манганитов, приводит к тому, что в BaTiO_3 -содержащих системах образуется примесная фаза на основе гексагонального титаната бария и в обоих случаях наблюдается резкое ухудшение пьезоэлектрических параметров исходных материалов, что препятствует получению высокоэффективной МЭ керамики. Не исключено, однако, что в некоторых случаях процессы взаимного легирования фаз могут иметь и положительный эффект. Так, в настоящей работе МЭ керамика систем ЖИГ - $\text{Ba}_{1-x}\text{Pb}_x\text{TiO}_3$ с $x = 0.1-0.2$ оказалась весьма эффективной как по пьезосвойствам, так и по эффективности МЭ преобразования, несмотря на то, что пьезоматериалы, использованные для изготовления этих композитов, обладают сравнительно невысокими пьезопараметрами.

Среди факторов, способствующих подавлению или полному исключению нежелательных межфазных взаимодействий, в случае композитов на основе ЦТС и модифицированного феррита никеля весьма результативным оказался переход к структурам «ядро-оболочка» со связностью 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита), получаемым при использовании нанопорошка $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$, синтезированного золь-гель-методом. При прочих равных условиях эффективность МЭ преобразования в этом случае удастся повысить в 1.5-2 раза по сравнению с керамикой со связностью 3-3 (взаимопроникающие каркасы двух фаз), полученной из крупнокристаллических порошков пьезоэлектрика и феррита, синтезированных твердофазным способом; по сравнению с композитами того же состава со связностью 3-0 это превосходство еще

больше. Улучшения эффективности МЭ преобразования в композитах со связностью 0-3 удается добиться за счет уменьшения легирования пьезофазы составляющими феррита вследствие снижения температуры спекания композиционных смесей за счет применения тонкодисперсного порошка феррита, что влечет за собой улучшение пьезопараметров, а также предположительно и магнитострикционных свойств ферритовой компоненты за счет снижения содержания в ней примеси гематита, магнитострикция которого относительно феррита никеля имеет противоположный знак. В то же время в системах пьезоэлектрик – ЖИГ, а также в МЭ керамиках на основе ферритов-шпинелей и бессвинцовых пьезоматериалов переход к системам со связностью 0-3 не везде оказался результативным. Это требует дополнительных исследований и лишь подтверждает концепцию о том, что смесевой композит нельзя представлять как смесь пьезоэлектрика и феррита с заданными свойствами.

С точки зрения химического взаимодействия слоистые композиты, изготовленные с использованием технологии шликерного литья путем спекания чередующихся слоев пьезоэлектрического и магнитострикционного материалов, имеют перед смесевыми то преимущество, что поверхность соприкосновения фаз в них намного меньше, и при достаточной толщине слоев в композитах после спекания сохраняются обширные области чистых фаз с их исходными свойствами. Поэтому вполне логично, что именно на примере данного типа композитов обнаружена корреляция между коэффициентами $\Delta E/\Delta H$ и их пьезочувствительностью g_{33} и установлено, что наиболее высокими значениями МЭ коэффициентов обладают слоистые структуры, изготовленные на основе пьезоматериалов с повышенными параметрами g_{ij} (ЦТС-36 и ЦТС-19), хотя прямой корреляции коэффициентов $\Delta E/\Delta H$ с параметрами чистых пьезоэлектриков здесь не наблюдается. МЭ композиты, полученные данным способом, демонстрируют значения МЭ коэффициентов до 190 мВ/(см·Э). Используемый в настоящей работе лабораторный вариант технологии изготовления слоистых композитов может быть усовершенствован, если операцию прессования слоистых пакетов заменить поочередным привальцовыванием пленок ЦТС и феррита необходимой толщины.

Полностью избежать межфазного взаимодействия можно при сборке композитов путем склеивания пластин и стержней пьезоэлектрика и феррита. В настоящей работе разработан оригинальный метод изготовления МЭ композитов «пьезоэлектрик - магнитострикционный феррит» со связностями 2-2, 1-3, 3-1, 1-1 с использованием нормированных по размеру и укладке керамических элементов и клеевого связующего. Преимуществом метода является применение пьезоэлектрической керамики, предварительно поляризованной в оптимальных условиях, что важно, поскольку процедура поляризации пьезофазы МЭ композитов в присутствии феррита обычно затруднена вследствие его повышенной электропроводности. Вследствие исключения процессов межфазного легирования на примере данного типа композитов установлена взаимосвязь эффективности МЭ преобразования с пьезопараметрами как композитных гетероструктур, так и пьезоматериалов, на основе которых они изготовлены: показано, что

величины $\Delta E/\Delta H$ композитов коррелирует с пьезочувствительностью g_{33} как композитов, так и с пьезочувствительностью чистых пьезокерамик. Наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают композиты с равным объемным соотношением фаз на основе пьезоматериалов с повышенными значениями пьезочувствительности g_{ij} , при этом росту параметра $\Delta E/\Delta H$ способствует уменьшение линейных размеров повторяющегося фрагмента (l_{Σ}). Для МЭ гетероструктур 0.5 ЦТС-36 + 0.5 $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-8}$ со связностью 1-1 и $l_{\Sigma} = 0.6$ мм достигнуты рекордные значения МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H \sim 500$ мВ/(см·Э) на частоте 1 кГц, что существенно больше, чем эффективность МЭ преобразования вдали от частоты электромеханического резонанса для смесевых и слоистых структур на основе материалов ЦТС и ферритов-шпинелей, полученных в настоящей работе и описанных в литературе.

Аналогично, в слоистых гетероструктурах со связностью 2-2 на основе железиттриевого граната v ЦТС-36 – (1- v) ЖИГ, полученных методом склеивания из предварительно поляризованной пьезокерамики, за счет полного исключения межфазного взаимодействия и анизотропного расположения фаз композита удастся существенно повысить эффективность МЭ преобразования. Если для смесевых композитов ЖИГ – ЦТС-36 величины коэффициентов МЭ преобразования не превышают 1.6 мВ/(см·Э), то для слоистых гетероструктур на основе того же пьезоматериала параметр $\Delta E/\Delta H$ достигает 12-15 мВ/(см·Э), т.е. на порядок больше, при этом они демонстрируют примерно на порядок более высокие пьезосвойства по сравнению с смесевыми аналогами. Переход к слоистым композитам с меньшей толщиной пластин, возможно, приведет к дальнейшему увеличению МЭ коэффициента, однако это требует дальнейших исследований.

Изучение влияния различных факторов на свойства смесевых композитов «пьезоэлектрик – феррит» потребовало разработки новых и оптимизации известных низкотемпературных способов получения магнестрикционных и пьезоэлектрических прекурсорных фаз и составило отдельное направление исследований. В результате были предложены новые низкотемпературные методы синтеза модифицированного феррита никеля, железиттриевого граната, манганита свинца-лантана, а также титаната бария и цирконата-титаната свинца марки ЦТСНВ-1, имеющие и самостоятельное значение в силу их практической значимости для использования в системах записи и хранения информации, в биологии, медицине, при изготовлении нанокompозитов, феррожидкостей и др. Для синтеза $BaTiO_3$ и ЦТСНВ-1 был адаптирован широко известный метод Pechini, что позволило синтезировать данные пьезоэлектрики при температуре $\sim 700^{\circ}C$, при этом керамика, изготовленная из полученных наноразмерных порошков, оказалась не менее эффективной по сравнению с изготовленной твердофазным методом. Магнитные материалы - модифицированный феррит никеля $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-8}$, железиттриевый гранат $Y_3Fe_5O_{12}$, манганит свинца-лантана $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$ - были синтезированы специально разработанными способами из гелей на основе поливинилового спирта, позволившими получить данные материалы со средними

размерами частиц ~20-50 нм. Исследование кинетики образования фаз показало, что синтез $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4.8}$ может быть осуществлен при рекордно низких температурах – ~100-300°C в зависимости от того, что используется в роли окислителя органических остатков ксерогелей, кислород и (или) нитрат аммония (типичные литературные значения температур синтеза ферритов-шпинелей «мокрыми» методами составляют 400-500°C). При получении $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$, напротив, присутствие NH_4NO_3 приводит к формированию на ранних этапах промежуточной фазы YFeO_3 , что усложняет механизм формирования фазы граната и в конечном итоге приводит к повышению температуры синтеза целевого продукта. В результате искомым продуктом удается синтезировать при температуре ~800°C, что, судя по литературным данным, типично для ферритов-гранатов. Аналогично, при введении нитрата аммония не удается понизить температуру синтеза манганита свинца-лантана, она составляет ~600°C, в то же время это примерно на 300° ниже, чем при его синтезе путем соосаждения оксалатов, описанном в литературе.

Еще одним самостоятельным направлением исследований было изучение возможностей и оптимизация условий синтеза однофазных высокотемпературных мультиферроиков со структурами перовскита и Ауривиллиуса и комплексное исследование их электрофизических и МЭ свойств. Здесь успешным результатом исследований явилась разработка низкотемпературного метода синтеза одного из важнейших и наиболее перспективных высокотемпературных мультиферроиков - ортоферрита висмута. Как известно, проблема получения BiFeO_3 в чистом виде, без примесей, стоит довольно остро, т.к. синтезировать его твердофазным способом в виде однофазного продукта практически невозможно в силу термической нестабильности вследствие того, что при температурах выше ~800°C он подвергается перитектическому разложению. Представленные в работе методы его получения из гелей на основе поливинилового спирта позволили синтезировать BiFeO_3 в чистом виде при температурах 500-600°C, если окислителем является кислород, и при рекордно низкой температуре ~200°C в присутствии нитрата аммония. В то же время попытки синтеза твердых растворов на основе BiFeO_3 состава $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ (B = Cr, Mn, Sc, Y, $[\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]$, $[\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}]$, $[\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}]$, $[\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}]$, $[\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$, $[\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$), представляющих интерес как объекты для ЯГР-исследований, не увенчались успехом. Оказалось, что получение мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$ со структурой перовскита методом твердофазного синтеза при атмосферном давлении и с применением небольших давлений (20 МПа), равно как и золь-гель-методом, в чистом виде затруднено или невозможно вследствие дестабилизации структур либо по параметрам напряженности, либо по параметрам направленности связей.

Среди однофазных высокотемпературных мультиферроиков особую группу составляют слоистые перовскиты со структурами Ауривиллиуса. В литературе активно исследуются составы, принадлежащие системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12} - x\text{BiFeO}_3$, легированные по позициям А катионами лантаноидов. Возможности получения в той же системе однофазных продуктов путем

легирования магнитоактивными катионами по позициям В практически не обсуждаются, хотя это могло бы улучшить их магнитные свойства. В настоящей работе исследованы возможности гетеровалентного легирования известных соединений со структурами Ауривиллиуса катионами никеля и ниобия согласно формулам $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$, $\text{Bi}_3\text{Ti}_{1-2.5x}\text{Nb}_{1+1.5x}(\text{Fe}_{1/2}\text{Ni}_{1/2})_x\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2.5x}(\text{Nb}_{1/2}\text{Fe}_{1/2})_x(\text{Nb}_{2/3}\text{Ni}_{1/3})_{1.5x}\text{O}_{12}$, $\text{Na}_{0.5-1.5x}\text{La}_{0.5+1.5x}\text{Bi}_4\text{Ti}_{4-2x}\text{Ni}_x\text{Fe}_x\text{O}_{15}$ и $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$, и показано, что целый ряд однофазных продуктов демонстрирует слабую пьезоактивность ($d_{33} \approx 1.5-7.5$ пКл/Н, $g_{33} \approx 0.3-5$ мВ·м/Н), а также, что наиболее интересно, магнитодиэлектрический эффект (МДЭ) при температурах $\sim 350^\circ\text{C}$ (предположительно в точке ферромагнитного фазового перехода), величина которого в максимуме достигает 50 % в постоянном магнитном поле 1 Тл. Как известно, материалы с сильными магнитодиэлектрическими свойствами перспективны для практических приложений, таких как емкостные датчики магнитного поля, перестраиваемые СВЧ-фильтры и др., при этом один из наиболее эффективных из них ($\text{La}_2\text{NiMnO}_6$) демонстрирует при комнатной температуре в полях ~ 2 Тл МДЭ $\sim 16\%$. С этой точки зрения полученные в рамках настоящей работы результаты позволяют надеяться, что путем подбора и варьирования концентрации легирующих добавок удастся снизить ферромагнитную точку Кюри синтезированных продуктов с сохранением высокой величины МДЭ. Требуется дополнительные исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Curie P. Sur la symétrie dans les phénomènes physiques, symétrie d'un champ électrique et d'un champ magnétique / Curie P. // J. Phys. – 1894. – Т. 3 – № 3 – С.393—415.
2. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в антиферромагнетиках / Астров Д.Н. // ЖЭТФ – 1960. – Т. 38 – С.984.
3. Астров Д.Н. Магнитоэлектрический эффект в окиси хрома / Астров Д.Н. // ЖЭТФ – 1961. – Т. 40 – № 4 – С.1035–1041.
4. Смоленский Г.А. Новые сегнетоэлектрики сложного состава / Смоленский Г.А., Аграновская А.И., Исупов В.А. // ФТТ – 1959. – Т. 1 – № 6 – С.990–992.
5. Kimura T. Magnetic control of ferroelectric polarization / Kimura T., Goto T., Shintani H., Ishizaka K., Arima T., Tokura Y. // Nature, Published online: 06 November 2003; | doi:10.1038/10.1038/nature02018 – 2003. – Т. 426 – № 6962 – С.55.
6. Wang J. Epitaxial BiFeO₃ Multiferroic Thin Film Heterostructures / Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Suryanarayana S.B. // Science – 2003. – Т. 299 – № 5613 – С.475–1722.
7. Schmid H. Multi-ferroic magnetoelectrics / Schmid H. // Ferroelectrics – 1994. – Т. 162 – № 1 – С.317–338.
8. Пятаков А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / Пятаков А.П., Звездин А.К. // УФН – 2012. – Т. 182 – № 6 – С.593–620.
9. Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect / Fiebig M. // Journal of Physics D: Applied Physics – 2005. – Т. 38 – № 8 – С.R123–R152.
10. Смоленский Г.А. Сегнетомагнетики / Смоленский Г.А., Чупис И.Е. // УФН – 1982. – Т. 137 – № 3 – С.415–448.
11. Дзялошинский И.Е. К вопросу о магнитно-электрическом эффекте в антиферромагнетиках / Дзялошинский И.Е. // ЖЭТФ – 1959. – Т. 37 – № 3 – С.881–882.
12. Folen V.J. Anisotropy of the Magnetoelectric Effect in Cr₂O₃ / Folen V.J., Rado G.T., Stalder E.W. // Physical Review Letters – 1961. – Т. 6 – № 11 – С.607–608.
13. Goto T. Ferroelectricity and giant magnetocapacitance in perovskite rare-earth manganites. / Goto T., Kimura T., Lawes G., Ramirez A.P., Tokura Y. // Physical review letters – 2004. – Т. 92 – № 25 Pt 1 – С.257201.
14. Saito M. Periodic rotation of magnetization in a non-centrosymmetric soft magnet induced by an electric field. / Saito M., Ishikawa K., Konno S., Taniguchi K., Arima T. // Nature materials – 2009. – Т. 8 – № 8 – С.634–8.
15. Kida N. Optical magnetoelectric effect in a submicron patterned magnet. / Kida N., Yamada T., Konoto M., Okimoto Y., Arima T., Koike K., Akoh H., Tokura Y. // Physical review letters – 2005. – Т. 94 – № 7 – С.077205.
16. Eliseev E.A. Linear magnetoelectric coupling and ferroelectricity induced by the flexomagnetic effect in ferroics / Eliseev E.A., Glinchuk M.D., Khist V., Skorokhod V. V., Blinc R., Morozovska A.N. // Physical Review B – 2011. – Т. 84 – № 17 – С.174112.
17. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов / А. В. Андреева – Москва: Радиотехника, 2001. – 191с.
18. Мэттьюз Ф. Механика и технология композитных материалов / Ф. Мэттьюз, Р. Роллингс – Москва: РИЦ Техносфера, 2003. – 320с.
19. Гладков О.С. Физика композитов. Термодинамические и диссипативные свойства / О. С. Гладков – Москва: Наука, 1999. – 205с.
20. Suchtelen J. V. Product properties: a new application of composite materials / Suchtelen J. V. // Philips Res. Repts. – 1972. – Т. 27 – № 1 – С.28–37.
21. Newnham R.E. Composite electroceramics. Part 1 / Newnham R.E. // Chemtech. – 1986. – Т. 16 – № 12 – С.732–739.
22. Newnham R.E. Composite electroceramics. Part 2 / Newnham R.E. // Chemtech. – 1987. – Т. 17 – № 1 – С.38–45.
23. Newnham R.E. Composite Electroceramics / Newnham R.E. // Annual Review of Materials Science –

1986. – Т. 16 – № 1 – С.47–68.
24. NEWNHAM R.E. *Comprehensive Composite Materials* / R. E. NEWNHAM, J. R. GINIEWICZ – Elsevier, 2000.– 431-463с.
 25. Най Д. Физические свойства кристаллов и их описание при помощи тензоров и матриц / Д. Най – Москва: Иностранная литература, 1960.– 376с.
 26. Шувалов Л.А. Физические свойства кристаллов. Современная кристаллография в 4-х т. под ред. Б. К. Вайнштейн. / Л. А. Шувалов – Москва: Наука– Т. 4. 495 с.с.
 27. Boomgaard J. An in situ grown eutectic composite material. Part 1. Composition and solidification / Boomgaard J., Terrel D.R., Born R.A.J.H., Giller F.J.I. // *J. Mater. Sci.* – 1974. – Т. 9 – № 10 – С.1705–1709.
 28. Run A.M.J.G. An in situ grown eutectic magnetoelectric composite material, Part 2 / Run A.M.J.G., Terrell D.R., Scholing J.H. // *Journal of Materials Science* – 1974. – Т. 9 – № 10 – С.1710–1714.
 29. Boomgaard J. A sintered magnetoelectric composite material BaTiO₃-Ni(Co, Mn) Fe₂O₄ / Boomgaard J., Born R.A.J. // *Journal of Materials Science* – 1978. – Т. 13 – № 7 – С.1538–1548.
 30. Boomgaard J. Magnetoelectricity in piezoelectric magnetostrictive composites / Boomgaard J., Run A.M.J.G., Suhtelen J. // *Ferroelectrics* – 1976. – Т. 10 – № 1/4 – С.295–298.
 31. Boomgaard J. Piezoelectric-piezomagnetic composites with magnetoelectric effect / Boomgaard J., Run A.M.J.G., Suhtelen J. // *Ferroelectrics* – 1976. – Т. 14 – № 1/4 – С.727–728.
 32. Boomgaard J. Magnetoelectricity in piezoelectric-magnetostrictive composites / Boomgaard J., Run A.M.J.G., Suhtelen J. // *Ferroelectrics* – 2011.
 33. Boomgaard J. In-situ grown magneto-electric composites Bolton Landing, Lake George, N.J., 1975. – 433–440с.
 34. Mazumder S. Synthesis and characterization of in situ grown magnetoelectric composites in the BaO–TiO–FeO–CoO system / Mazumder S., Bhattacharyya G.S. // *Ceramics International* – 2004. – Т. 30 – № 3 – С.389–392.
 35. Гелясин А.Е. Свойства керамики титаната бария с добавками феррита никеля / Гелясин А.Е., Лалетин В.М. // *Неорганические материалы* – 1988. – Т. 4 – № 12 – С.2067–2069.
 36. Гелясин А.Е. Магнитоэлектрический эффект в композиционной керамике титанат бария - феррит никеля / Гелясин А.Е., Лалетин В. М., Трофимович Л.И. // *ЖТФ* – 1988. – Т. 58 – № 11 – С.2239–2241.
 37. Mantese J.V. Applicability of effective medium theory to ferroelectric/ferromagnetic composites with composition and frequency-dependent complex permittivities and permeabilities / Mantese J.V., Micheli A.L., Dungar D.G., Geyer R.G., Baker-Jarvis J., Grosvenor J. // *J. Appl. Phys.* – 1996. – Т. 79 – № 3 – С.1655–1660.
 38. Leibler K. New two and three phase ferroelectric-ferromagnetic materials / Leibler K., Isupov V.A., Bielska-Levandowska H. // *Acta Physica Polonica* – 1971. – Т. A40 – № 6 – С.815–827.
 39. Исупов В.А. Магнитосегнетоэлектрическая керамика / Исупов В.А., Кижаяев С.А., Кириллов, В. В. Полтинников С.А. // *Неорганические материалы* – 1973. – Т. 9 – № 10 – С.1854.
 40. Bunget I. Dynamic magnetoelectric effect in the composite system of Ni-Zn ferrites and PZT ceramics / Bunget I., Raetchi V. // *Rev. Roum. Phys.* – 1982. – Т. 27 – № 4 – С.401–405.
 41. Boomgaard J. van den Poling of a ferroelectric medium by means of a built-in space charge field, with special reference to sintered magnetoelectric composites / Boomgaard J. van den, Run A.M.J.G. van // *Solid State Communications* – 1976. – Т. 19 – № 5 – С.405–407.
 42. Bunget I. Magnetoelectric effect in the heterogeneous system NiZn ferrite-PZT ceramic / Bunget I., Raetchi V. // *Physica Status Solidi (a)* – 1981. – Т. 63 – № 1 – С.К55–К57.
 43. Röttenbacher R. Ferroelectric ferromagnetics / Röttenbacher R., Oel H.J., Tomandl G. // *Ceramics International* – 1981. – Т. 7 – № 3 – С.106–108.
 44. Hanumaiah A. Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in cobalt ferrite-barium titanate composites / Hanumaiah A., Bhimasankaram T., Suryanarayana S. V., Kumar G.S. // *Bulletin of Materials Science* – 1994. – Т. 17 – № 4 – С.405–409.
 45. Лалетин В. М. Физические свойства композиционной керамики в системе ЦТБС - феррит кобальта / Лалетин В. М. // *Письма в ЖЭТФ* – 1991. – Т. 17 – № 9 – С.71–75.

46. Лалетин В.М. Физические свойства композиционной керамики в системе ЦТБС - феррит никеля / Лалетин В.М. // Письма в ЖЭТФ – 1992. – Т. 18 – № 15 – С.27–29.
47. Лупейко Т.Г. Пористая магнитоэлектрическая керамика на основе цирконата-титаната свинца и феррита никеля / Лупейко Т.Г., Лопатин С.С., Лопатина И.Б., Гетман И.П. // Неорганические материалы – 1991. – Т. 27 – № 11 – С.2394–2396.
48. Лупейко Т.Г. Магнитоэлектрические свойства смесей из пьезоэлектрического и магнитоэлектрического материалов с полимерным связующим / Лупейко Т.Г., Лопатин С.С., Чурикова И.В., Лопатина И.Б. // Неорганические материалы – 1991. – Т. 27 – № 12 – С.2678–2679.
49. Лалетин В.М. Влияние взаимной ориентации магнитного поля и электрической поляризации на магнитоэлектрический эффект в керамике феррит-пьезоэлектрик / Лалетин В.М. // Письма в ЖЭТФ – 1993. – Т. 12 – № 15 – С.33–38.
50. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А. Гласс – Москва: Мир, 1981. – 736с.
51. Желудев И.С. Основы сегнетоэлектричества / И. С. Желудев – Москва: Атомиздат, 1973. – 472с.
52. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. Титанат бария / Э. В. Бурсиан – Москва: Наука, 1974. – 296с.
53. Яффе Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б. Яффе, У. Кук, Г. Яффе – Москва: Мир, 1974. – 288с.
54. Струков Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк – Москва: Наука, 1995. – 239с.
55. Patankar K.K. AC conductivity and magnetoelectric effect in $\text{CuFe}_{1.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composite ceramics / Patankar K.K., Patil S.A., Sivakumar K.V., Mahajan R.P., Kolekar Y.D., Kothale M.B. // Materials Chemistry and Physics – 2000. – Т. 65 – № 1 – С.97–102.
56. Kadam S.. Electrical properties and magnetoelectric effect in $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{+Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ composites / Kadam S., Patankar K., Mathe V., Kothale M., Kale R., Chougule B.. // Materials Chemistry and Physics – 2003. – Т. 78 – № 3 – С.684–690.
57. Patankar K.. Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in $\text{CuFe}_2\text{O}_4\text{-Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ composites / Patankar K., Mathe V., Mahajan R., Patil S., Reddy R.M., SivaKumar K.. // Materials Chemistry and Physics – 2001. – Т. 72 – № 1 – С.23–29.
58. Kadam S.L. Electrical conduction and magnetoelectric effect in $\text{Ni}_{0.50}\text{Co}_{0.50}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{+Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ composites / Kadam S.L., Patankar K.K., Kanamadi C.M., Chougule B.K. // Materials Research Bulletin – 2004. – Т. 39 – № 14-15 – С.2265–2272.
59. Kadam S.L. Dielectric behaviour and magnetoelectric effect in $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4\text{+Ba}_{0.8}\text{Pb}_{0.2}\text{TiO}_3$ ME composites / Kadam S.L., Kanamadi C.M., Patankar K.K., Chougule B.K. // Materials Letters – 2005. – Т. 59 – № 2-3 – С.215–219.
60. Patankar K.. AC conductivity and magnetoelectric effect in $\text{MnFe}_{1.8}\text{Cr}_{0.2}\text{O}_4\text{-BaTiO}_3$ composites / Patankar K., Dombale P., Mathe V., Patil S., Patil R.. // Materials Science and Engineering: B – 2001. – Т. 87 – № 1 – С.53–58.
61. Антошина Л.Г. Влияние ковалентности Cu^{2+} - O_2^- на магнитоэлектрическую ферритов-шпинелей / Антошина Л.Г., Горяга А.Н. // ФТТ – 2001. – Т. 43 – № 5 – С.865–868.
62. Devan R.S. Magnetoelectric effect and electrical properties in $\text{BTO+Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.02}\text{Cu}_{0.05}\text{Fe}_2\text{O}_4$ particulate composites / Devan R.S., Kolekar Y.D., Chougule B.K. // Journal of Alloys and Compounds – 2008. – Т. 461 – № 1-2 – С.678–683.
63. Jadhav P.A. Synthesis and magnetoelectric properties of $y(\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.4}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4)\text{+(1-y)} [50\% \text{BaTiO}_3\text{+}50\% \text{PZT}]$ ME composites / Jadhav P.A., Shelar M.B., Chougule S.S., Chougule B.K. // Journal of Alloys and Compounds – 2010. – Т. 490 – № 1-2 – С.195–199.
64. Fawzi A.S. Multiferroic properties of Ni ferrite—PLZT composites / Fawzi A.S., Sheikh A.D., Mathe V.L. // Physica B: Condensed Matter – 2010. – Т. 405 – № 1 – С.340–344.
65. Zhang H. Electrical, magnetic, and magnetoelectric characterization of fine-grained $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.53}\text{Ti}_{0.47})\text{O}_3\text{-(Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5})\text{Fe}_2\text{O}_4$ composite ceramics / Zhang H., Or S.W., Chan H.L.W. // Journal of Alloys and Compounds – 2011. – Т. 509 – № 21 – С.6311–6316.
66. Sharma R. Investigation on the effect of ferrite content on the multiferroic properties of $(1-x)\text{Ba}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}\text{TiO}_3\text{-(x)}\text{Ni}_{0.7}\text{Zn}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramic composite / Sharma R., Singh V., Kotnala R.K., Tandon R.P. // Materials Chemistry and Physics – 2015. – Т. 160 – С.447–455.

67. Zhang Y. Dielectric, magnetic and magnetoelectric properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4+\text{Pb}(\text{Zr}_{0.48}\text{Ti}_{0.52})\text{O}_3$ composite ceramics / Zhang Y., Zhou J.-P., Liu Q., Zhang S., Deng C.-Y. // *Ceramics International* – 2014. – T. 40 – № 4 – C.5853–5860.
68. Yu Z. Electrical and magnetic properties of $\text{BaTiO}_3-(\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.7})\text{Fe}_2.1\text{O}_4$ composites / Yu Z., Ang C. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – T. 13 – № 4 – C.193–196.
69. Koblischka M.R. Microstructure and magnetic properties of $\text{BaTiO}_3-(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroics / Koblischka M.R., Koblischka-Veneva A., Wick M., Mitoseriu L., Hartmann U. // *Thin Solid Films* – 2010. – T. 518 – № 16 – C.4730–4733.
70. Sedlář M. Sol–gel processing and magnetic properties of nickel zinc ferrite thick films / Sedlář M., Matějčec V., Grygar T., Kadlecová J. // *Ceramics International* – 2000. – T. 26 – № 5 – C.507–512.
71. Zheng T. Giant d_{33} in nonstoichiometric $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ -based lead-free ceramics / Zheng T., Wu J., Xiao D., Zhu J. // *Scripta Materialia* – 2015. – T. 94 – C.25–27.
72. Fu J. Lead-free ceramics based on alkaline niobate tantalate antimonate with excellent dielectric and piezoelectric properties / Fu J., Zuo R., Fang X., Liu K. // *Materials Research Bulletin* – 2009. – T. 44 – № 5 – C.1188–1190.
73. Zhou Y. Multiferroic composites in nano–microscale with non-solid solution by Co-ferrite and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ferroelectric matrix / Zhou Y., Zhang J., Li L., Su Y., Cheng J., Cao S. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – T. 484 – № 1-2 – C.535–539.
74. Zhou Y. Magnetoelectric effect in lead-free sandwich film composed of Co-ferrite and $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ -based ferroelectric / Zhou Y., Ye Y., Wang J., Zhang J., Jiao Z., Zhang J. // *Materials Letters* – 2014. – T. 131 – C.158–160.
75. Mudinepalli V.R. Multiferroic properties of lead-free $\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}-\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ composites synthesized by spark plasma sintering / Mudinepalli V.R., Song S.-H., Ravi M., Li J.-Q., Murty B.S. // *Ceramics International* – 2015. – T. 41 – № 5 – C.6882–6888.
76. Mudinepalli V.R. Enhanced magnetoelectric properties in lead-free $\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.15}\text{Cu}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}-\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ composites by spark plasma sintering / Mudinepalli V.R., Song S.H., Murty B.S. // *Scripta Materialia* – 2014. – T. 82 – C.9–12.
77. Rahaman M.D. Magnetoelectric effect of $(1-x)\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{O}_3+(x)\text{Ni}_{0.12}\text{Mg}_{0.18}\text{Cu}_{0.2}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ composites / Rahaman M.D., Saha S.K., Ahmed T.N., Saha D.K., Hossain A.K.M.A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2014. – T. 371 – C.112–120.
78. Kambale R.C. Studies on magnetic, dielectric and magnetoelectric behavior of $(x)\text{NiFe}_{1.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_4$ and $(1-x)\text{BaZr}_{0.08}\text{Ti}_{0.92}\text{O}_3$ magnetoelectric composites / Kambale R.C., Shaikh P.A., Bhosale C.H., Rajpure K.Y., Kolekar Y.D. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2010. – T. 489 – № 1 – C.310–315.
79. Testino A. Preparation of multiferroic composites of $\text{BaTiO}_3-\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ceramics / Testino A., Mitoseriu L., Buscaglia V., Buscaglia M.T., Pallecchi I., Albuquerque A.S., Calzona V., Marré D., Siri A.S., Nanni P. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2006. – T. 26 – № 14 – C.3031–3036.
80. Mitoseriu L. Magnetic properties of the $\text{BaTiO}_3-(\text{Ni,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ multiferroic composites / Mitoseriu L., Pallecchi I., Buscaglia V., Testino A., Ciomaga C.E., Stancu A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – T. 316 – № 2 – C.e603–e606.
81. Weng L. Synthesis of lead zirconate titanate–cobalt ferrite magnetoelectric particulate composites via an ethylenediaminetetraacetic acid–citrate gel process / Weng L., Fu Y., Song S., Tang J., Li J. // *Scripta Materialia* – 2007. – T. 56 – № 6 – C.465–468.
82. Duong G. V. Driving mechanism for magnetoelectric effect in $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ multiferroic composite / Duong G. V., Groessinger R., Sato Turtelli R. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – T. 310 – № 2 – C.1157–1159.
83. Duong G. V. Effect of preparation conditions on magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ magnetoelectric composites / Duong G. V., Groessinger R. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – T. 316 – № 2 – C.e624–e627.
84. Duong G. V. Effect of structure on magnetoelectric properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{BaTiO}_3$ multiferroic composites / Duong G. V., Groessinger R., Sato Turtelli R. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – T. 310 – № 2 – C.e361–e363.
85. Iordan A.R. In situ preparation of $\text{CoFe}_2\text{O}_4-\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ multiferroic composites by gel-combustion

- technique / Jordan A.R., Airimioaiei M., Palamaru M.N., Galassi C., Sandu A.V., Ciomaga C.E., Prihor F., Mitoseriu L., Ianculescu A. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2009. – T. 29 – № 13 – C.2807–2813.
86. Ling W. Low-temperature sintering and electromagnetic properties of ferroelectric–ferromagnetic composites / Ling W., Zhang H., Song Y., Liu Y., Li Y., Su H. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2009. – T. 321 – № 18 – C.2871–2876.
87. Sadhana K. Microwave-Hydrothermal synthesis of BaTiO₃+NiCuZnFe₂O₄ nanocomposites / Sadhana K., Praveena K., Bharadwaj S., Murthy S.R. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – T. 472 – № 1-2 – C.484–488.
88. Yu M. Electromagnetic properties of multiferroic magnetoelectric BaTiO₃–Co_xFe_{3–x}O₄ core–shell particles obtained by homogeneous coprecipitation / Yu M., Hu J., Liu J., Li S. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2013. – T. 326 – C.31–34.
89. Selvi M.M. Magnetodielectric properties of CoFe₂O₄–BaTiO₃ core–shell nanocomposite / Selvi M.M., Manimuthu P., Kumar K.S., Venkateswaran C. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2014. – T. 369 – C.155–161.
90. Harnagea C. Magnetic and ferroelectric domain structures in BaTiO₃–(Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ multiferroic ceramics / Harnagea C., Mitoseriu L., Buscaglia V., Pallecchi I., Nanni P. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2007. – T. 27 – № 13-15 – C.3947–3950.
91. Zhang H. Ferroelectricity and ferromagnetism in fine-grained multiferroic BaTiO₃/(Ni_{0.5}Zn_{0.5})Fe₂O₄ composites prepared by a novel hybrid process / Zhang H., Du P. // *Solid State Communications* – 2009. – T. 149 – № 3-4 – C.101–106.
92. Upadhyay S.K. Study of (1–x) BaTiO₃–x Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ (x=5, 10 and 15%) magneto-electric ceramic composites / Upadhyay S.K., Reddy V.R., Lakshmi N. // *Journal of Asian Ceramic Societies* – 2013. – T. 1 – № 4 – C.346–350.
93. Juneja J.K. Enhancement in magnetoelectric coupling in PZT based composites / Juneja J.K., Singh S., Raina K.K., Prakash C. // *Ceramics International* – 2015. – T. 41 – № 4 – C.6108–6112.
94. Ciomaga C.E. Preparation and properties of the CoFe₂O₄–Nb–Pb(Zr,Ti)O₃ multiferroic composites prepared in situ by gel-combustion method / Ciomaga C.E., Galassi C., Prihor F., Dumitru I., Mitoseriu L., Jordan A.R., Airimioaiei M., Palamaru M.N. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – T. 485 – № 1-2 – C.372–378.
95. Peng J. Electrical, magnetic, and direct and converse magnetoelectric properties of (1–x)Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃–(x)CoFe₂O₄ (PZT–CFO) magnetoelectric composites / Peng J., Hojamberdiev M., Li H., Mao D., Zhao Y., Liu P., Zhou J., Zhu G. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2015. – T. 378 – C.298–305.
96. Vadla S.S. Magnetoelectric coupling in 0.5Pb(Ni_{1/3}Nb_{2/3})O₃–0.35PbTiO₃–0.15PbZrO₃ and CoFe₂O₄ based particulate composites / Vadla S.S., Kulkarni A.R., Narayanan V. // *Scripta Materialia* – 2016. – T. 112 – C.140–143.
97. Zhang R.-F. Dielectric, ferromagnetic and magnetoelectric properties of BaTiO₃–Ni_{0.7}Zn_{0.3}Fe₂O₄ composite ceramics / Zhang R.-F., Deng C.-Y., Ren L., Li Z., Zhou J.-P. // *Materials Research Bulletin* – 2013. – T. 48 – № 10 – C.4100–4104.
98. Chougule S.S. Response of dielectric behaviour on ferroelectric rich (y) Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe₂O₄+(1–y) PZT ME composites / Chougule S.S., Chougule B.K. // *Materials Chemistry and Physics* – 2008. – T. 108 – № 2-3 – C.408–412.
99. Белов К.П. Магнитострикционные явления и их технические приложения / К. П. Белов – Москва: Наука, 1987. – 159с.
100. Fernández C.P. In situ sol–gel co-synthesis under controlled pH and microwave sintering of PZT/CoFe₂O₄ magnetoelectric composite ceramics / Fernández C.P., Zabetto F.L., Garcia D., Kiminami R.H.G.A. // *Ceramics International* – 2016. – T. 42 – № 2 – C.3239–3249.
101. Shi D. LPF-doped core–shell structure based CFO/PLZT 0–3 magnetoelectric composite ceramics / Shi D., Lam K.H., Li K. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – T. 617 – C.485–490.
102. Kumar A.S. Multiferroic and magnetoelectric properties of Ba_{0.85}Ca_{0.15}Zr_{0.1}Ti_{0.9}O₃–CoFe₂O₄ core–shell nanocomposite / Kumar A.S., Lekha C.S.C., Vivek S., Saravanan V., Nandakumar K., Nair

- S.S. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2016.
103. Kambale R.C. Dielectric and magnetoelectric properties of BaTiO₃–CoMn_{0.2}Fe_{1.8}O₄ particulate (0-3) multiferroic composites / Kambale R.C., Song K.M., Hur N. // *Current Applied Physics* – 2013. – Т. 13 – № 3 – С.562–566.
 104. Mondal R.A. Dielectric, magnetic and enhanced magnetoelectric response in high energy ball milling assisted BST-NZF particulate composite / Mondal R.A., Murty B.S., Murthy V.R.K. // *Materials Chemistry and Physics* – 2015. – Т. 167 – С.338–346.
 105. Verma K.C. Nanostructural and lattice contributions to multiferroism in NiFe₂O₄/BaTiO₃ / Verma K.C., Kotnala R.K. // *Materials Chemistry and Physics* – 2016. – Т. 174 – С.120–128.
 106. Справочник по электротехническим материалам, Т. 3 // под ред. Ю.В. Корицкий. – Ленинград: Энергоатомиздат, 1988.– 728с.
 107. Бичурин М.И. Резонансный магнитоэлектрический эффект в композиционных материалах / Бичурин М.И., Дидковская О.С., Петров В.М., Софроньев С.Э. // *Известия вузов, Изд-во Томского государственного университета* – 1985. – С.121–122.
 108. Бичурин М.И. Спектр магнитного резонанса композиционных материалов в электрическом поле / Бичурин М.И., Петров В.М. // *Электронная техника, серия материалы* – 1989. – № 2 – С.24–26.
 109. Бичурин М.И. Релаксационные процессы в композиционных сегнетомагнетиках в области магнитного резонанса / Бичурин М.И., Корнев И.А., Петров В.М. // *Вестник НовГУ, серия Естественные и технические науки* – 1997. – № 5 – С.3–6.
 110. Бичурин М.И., Бичурин М.И., Петров В.М., Корнев И.А., Игнатъева Е.Ю., Лисневская И.В., Фомин О.Г. / Бичурин М.И., Петров В.М., Корнев И.А., Игнатъева, Е.Ю. Лисневская И.В., Фомин О.Г. // *Вестник НовГУ, серия Естественные и технические науки* – 1996. – № 3 – С.3–7.
 111. Петров В.М. Магнитоэлектрические свойства композиционных феррит-пьезоэлектрических материалов / Петров В.М. // автореферат диссертации – 2004.
 112. Антоненков О.В., Бичурин М.И. Ф.Д.А. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композиционных феррит-пьезоэлектрических материалах в области магнитного резонанса / Антоненков О.В., Бичурин М.И. Ф.Д.А. // *Электронный журнал “Исследовано в России”* – 2004. – Т. 7 – С.1287–1296.
 113. Yang H. Electrical, magnetic and magnetoelectric properties of BaTiO₃/BiY₂Fe₅O₁₂ particulate composites / Yang H., Zhang G., Lin Y., Ye T., Kang P. // *Ceramics International* – 2015. – Т. 41 – № 5 – С.7227–7232.
 114. Wang F. Low temperature sintering and magnetoelectric properties of laminated BaTiO₃/BiY₂Fe₅O₁₂ composites / Wang F., Zhang G., Yang H., Liu M., Yang Y. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 632 – С.460–466.
 115. Chahara K. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure / Chahara K., Ohno T., Kasai M., Kozono Y. // *Applied Physics Letters* – 1993. – Т. 63 – № 14 – С.1990.
 116. Helmolt R von Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_x ferromagnetic films. / Helmolt R von, Wecker J., Holzapfel B., Schultz L., Samwer K. // *Physical review letters* – 1993. – Т. 71 – № 14 – С.2331–2333.
 117. Демин Р.В. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнитосопротивление при комнатных температурах в La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ / Демин Р.В., Королева Л.И., Муминов А.З., Муковский Я. // *ФТТ* – 2006. – Т. 48 – № 2 – С.305–308.
 118. Koroleva L.I. Giant volume magnetostriction and its connection with colossal magnetoresistance and lattice-softening La_{1-x}M_xMnO₃ (M=Ca, Ag, Ba, Sr) / Koroleva L.I., Demin R.V., Kozlov A.V., Zashcherinskii D.M., Gorbenko O.Y., Kaul A.R., Melnikov O.V., Mukovskii Y.M. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – Т. 316 – № 2 – С.e644–e647.
 119. Varshney D. Structural and magneto-transport properties of (1-x)La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ (LSMO)+(x)BaTiO₃ (BTO) composites / Varshney D., Dar M.A. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 619 – С.122–130.
 120. Bose E. Effect of grain boundary layer strain on the magnetic and transport properties of (100-x)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃/(x) BaTiO₃ composites showing enhanced magnetoresistance / Bose E., Taran S.,

- Karmakar S., Chaudhuri B.K., Pal S., Sun C.P., Yang H.D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2007. – Т. 314 – № 1 – С.30–36.
121. Phong P.T. Enhanced low-field-magnetoresistance and electro-magnetic behavior of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/BaTiO₃ composites / Phong P.T., Manh D.H., Dang N.V., Hong L.V., Lee I.J. // *Physica B: Condensed Matter* – 2012. – Т. 407 – № 18 – С.3774–3780.
122. Deac I.G. Electroresistance, magnetocapacitance and magnetotransport properties of La_{0.55}Ca_{0.45}MnO₃/BaTiO₃ composite / Deac I.G., Balasz I. // *Materials Chemistry and Physics* – 2012. – Т. 136 – № 2-3 – С.850–857.
123. Triki M. Magnetocaloric effect in composite structures based on ferromagnetic–ferroelectric Pr_{0.6}Sr_{0.4}MnO₃/BaTiO₃ perovskites / Triki M., Dhahri R., Bekri M., Dhahri E., Valente M.A. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2011. – Т. 509 – № 39 – С.9460–9465.
124. Zhou L. Magneto-electric coupling study in multiferroic La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃–BaTiO₃ composite ceramic at room temperature / Zhou L., Fu Q., Zhou D., Xue F., Tian Y., Hao L. // *Ceramics International* – 2015. – Т. 41 – № 2 – С.2367–2372.
125. Bonaedy T. Magnetolectric and magnetodielectric properties of (1–x)Ba_{0.6}Sr_{0.4}TiO₃–(x)La_{0.7}Ca_{0.3}MnO₃ composites / Bonaedy T., Song K.M., Sung K.D., Hur N., Jung J.H. // *Solid State Communications* – 2008. – Т. 148 – № 9-10 – С.424–427.
126. Ren G.M. Electrical transport and magnetoresistance in La_{0.67}Ca_{0.33}MnO₃/BaTiO₃ composites / Ren G.M., Yuan S.L., Guan H.G., Xiao X., Yu G.Q., Miao J.H., Wang Y.Q., Yin S.Y. // *Materials Letters* – 2007. – Т. 61 – № 3 – С.767–769.
127. Nayek C. Magnetolectric effect in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃–BaTiO₃ core–shell nanocomposite / Nayek C., Sahoo K.K., Murugavel P. // *Materials Research Bulletin* – 2013. – Т. 48 – № 3 – С.1308–1311.
128. Clabel H. J.L. Magnetolectric properties of laminated La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃–BaTiO₃ ceramic composites / Clabel H. J.L., Zabotto F.L., Nogueira I.C., Schio P., Garcia D., Lima O.F. de, Leite E.R., Moreira F.M.A., Cardoso C.A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2014. – Т. 364 – С.18–23.
129. Dang-Hyok Y. Synthesis and characterization of microwave sintered ferromagnetic–ferroelectric perovskite composites / Dang-Hyok Y., Raju K., Bong-Ki M., Reddy P.V. // *Ceramics International* – 2014. – Т. 40 – № 8 – С.13497–13505.
130. Фесенко Е.Г. Новые керамические материалы / Е. Г. Фесенко, О. Н. Данцигер, А.Я. Разумовская – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983.– 160с.
131. Панич А.Е. Физика и технология сегнетокерамики / А. Е. Панич, М. Ф. Куприянов – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1989.– 178с.
132. Takahashi M. Space Charge effect in lead zirconate titanate ceramics caused by the addition of impurities P.1236-1246. / Takahashi M. // *Jap. J. of Appl. Phys.* – 1970. – Т. 9 – № 10 – С.1236–1246.
133. Heydrich H. Grain boundary effects in ferroelectric barium titanate / Heydrich H., Knauer U. // *Ferroelectrics* – 1981. – Т. 31 – № 3-4 – С.151–156.
134. Веневцев Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю. Н. Веневцев, Е. Д. Политов, С. А. Иванов – Москва: Химия, 1985.– 256с.
135. Журавлёв Г.И. Химия и технология ферритов / Г. И. Журавлёв – Ленинград: Химия, 1970.– 192с.
136. Смит Я. Ферриты / Я. Смит, Х. Вейн – Москва: Мир, 1962.– 504с.
137. Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы / А. А. Преображенский, Е. Г. Бишард – Москва: Высшая школа, 1986.– 352с.
138. Мишин Д. Д. Магнитные материалы / Мишин Д. Д. – Москва: Высшая школа, 1991.– 385с.
139. Григорьев И.С. Физические величины / И. С. Григорьев, Е. З. Мелихов – Ленинград: Энергоатомиздат, 1991.– 1232с.
140. Левин Б.Е. Физико химические основы получения, свойства и применение ферритов / Б. Е. Левин, Ю. Д. Третьяков, Л. М. Летюк – Москва: Металлургия, 1979.– 402с.
141. Препаративные методы в химии твёрдого тела / / под ред. П. Хагенмюллер. – Москва: Мир, 1976.– 395-428с.
142. Kramer W.E. Growth of oxide composites: the systems lithium ferrite-lithium niobate, lithium ferrite-lithium tantalate and nickel ferrite - barium titanate / Kramer W.E., Horkins R.H., Daniel M.R. // *J. Mater. Sci.* – 1977. – № 12 – С.409–414.

143. Yang H. Simultaneous enhancement of electrical and magnetoelectric effects in BaTiO₃-Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃/CoFe₂O₄ laminate composites / Yang H., Zhang G., Hai G., Xiang X. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 646 – С.1104–1108.
144. Yang H. Enhanced magnetoelectric properties of the laminated BaTiO₃/CoFe₂O₄ composites / Yang H., Zhang G., Lin Y. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 644 – С.390–397.
145. Smith W.A. Composite piezoelectrics: Basic research to a practical device / Smith W.A., Shaulov A.A. // *Ferroelectrics* – 1988. – Т. 87 – № 1 – С.309–320.
146. Smith W.A. The Role of Piezocomposites in Ultrasonic Transducers / Smith W.A. // *IEEE Ultrason. Symp. Proc.* – 1989. – С.755–766.
147. Smith W.A. Modeling 1-3 composite piezoelectrics: thickness-mode oscillations. / Smith W.A., Auld B.A. // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* – 1991. – Т. 38 – № 1 – С.40–7.
148. Xu Y. Fabrication and magnetoelectric effect of 1–3 type composites with microscale (K,Na)NbO₃-based Pb-free piezoceramic pillars embedded in CoFe₂O₄-epoxy matrix / Xu Y., Li J.-F., Ma J., Shen Z.-Y., Nan C.-W. // *Ceramics International* – 2012. – Т. 38 – С.S425–S429.
149. Xu T. Synthesis and magnetoelectric effect of composites with CoFe₂O₄-epoxy embedded in 3–1 type porous PZT ceramics / Xu T., Wang C.-A., Wang C. // *Ceramics International* – 2015. – Т. 41 – № 9 – С.11080–11085.
150. Zheng J.-C. Fabrication and Characterization of Heterostructural CoFe₂O₄/ Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃ Nanofibers by Electrospinning / Zheng J.-C., Shen X.-Q., Min C.-Y., Meng X.-F., Liang Q.-R. // *Journal of Composite Materials* – 2010. – Т. 44 – № 17 – С.2135–2144.
151. Lufaso M.W. Prediction of the crystal structures of perovskites using the software program SPuDS. / Lufaso M.W., Woodward P.M. // *Acta crystallographica. Section B, Structural science* – 2001. – Т. 57 – № Pt 6 – С.725–38.
152. Glazer A.M. Simple ways of determining perovskite structures / Glazer A.M. // *Acta Cryst.* – 1975. – Т. A31 – С.756–762.
153. Howard C.J. Group-Theoretical Analysis of Octahedral Tilting in Perovskites / Howard C.J., Stokes H.T. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science* – 1998. – Т. 54 – № 6 – С.782–789.
154. Woodward P.M. Octahedral tilting in perovskites. 1. Geometrical considerations / Woodward P.M. // *Acta Crystallogr* – 1997. – Т. B53 – С.32–43.
155. Woodward P.M. Octahedral tilting in perovskites. 2. Structure stabilizing forces / Woodward P.M. // *Acta Crystallogr* – 1997. – Т. B53 – С.44–66.
156. Yashima M. Structural phase transition and octahedral tilting in the calcium titanate perovskite CaTiO₃ / Yashima M., Ali R. // *Solid State Ionics* – 2009. – Т. 180 – № 2-3 – С.120–126.
157. Mitchell R.H. Perovskites: Modern and Ancient / R. H. Mitchell – Almaz Press Inc, Thunder Bay, 2002. – 249с.
158. Смоленский Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г. А. Смоленский, А. . Аграновская – Москва: Наука, 1971. – 476с.
159. Иона Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане – Москва: Мир, 1965.
160. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков / К. Окадзаки – Москва: Энергия, 1976.
161. Takenaka T. Current status and prospects of lead-free piezoelectric ceramics / Takenaka T., Nagata H. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2005. – Т. 25 – № 12 – С.2693–2700.
162. Wang L. Wet routes of high purity BaTiO₃ nanopowders / Wang L., Liu L., Xue D., Kang H., Liu C. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2007. – Т. 440 – № 1-2 – С.78–83.
163. Pramanik N.C. Wet-chemical synthesis of crystalline BaTiO₃ from stable chelated titanium complex: formation mechanism and dispersibility in organic solvents. / Pramanik N.C., Seok S. II, Ahn B.Y. // *Journal of colloid and interface science* – 2006. – Т. 300 – № 2 – С.569–76.
164. Simon-Seveyrat L. Re-investigation of synthesis of BaTiO₃ by conventional solid-state reaction and oxalate coprecipitation route for piezoelectric applications / Simon-Seveyrat L., Hajjaji A., Emziane Y., Guiffard B., Guyomar D. // *Ceramics International* – 2007. – Т. 33 – № 1 – С.35–40.
165. Kholam Y.B. Simple oxalate precursor route for the preparation of barium–strontium titanate: Ba_{1-x}Sr_xTiO₃ powders / Kholam Y.B., Deshpande S.B., Potdar H.S., Bhoraskar S.V., Sainkar S.R.,

- Date S.K. // *Materials Characterization* – 2005. – T. 54 – № 1 – C.63–74.
166. Potdar H.S. Simplified chemical route for the synthesis of barium titanate (BTO) / Potdar H.S., Deshpande S.B., Deshpande A.S., Kholam Y.B., Patil A.J., Pradhan S.D., Date S.K. // *International Journal of Inorganic Materials* – 2001. – T. 3 – № 7 – C.613–623.
167. Ghosh S. Synthesis of barium titanate nanopowder by a soft chemical process / Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Maiti H.S. // *Materials Letters* – 2007. – T. 61 – № 2 – C.538–541.
168. Pramanik N.C. Wet chemical synthesis of redispersible crystalline BaTiO₃ in organic medium / Pramanik N.C., Seok S. Il, Ahn B.Y. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2008. – T. 449 – № 1-2 – C.77–81.
169. Potdar H.S. Low-temperature synthesis of ultrafine barium titanate (BaTiO₃) using organometallic barium and titanium precursors / Potdar H.S., Singh P., Deshpande S.B., Godbole P.D., Date S.K. // *Materials Letters* – 1990. – T. 10 – № 3 – C.112–117.
170. Kholam Y.. A self-sustaining acid-base reaction in semi-aqueous media for synthesis of barium titanate leading to BaTiO₃ powders / Kholam Y., Deshpande A., Potdar H., Deshpande S., Date S., Patil A. // *Materials Letters* – 2002. – T. 55 – № 3 – C.175–181.
171. Buscaglia V. Nanostructured barium titanate ceramics / Buscaglia V., Viviani M., Buscaglia M.T., Nanni P., Mitoseriu L., Testino A., Stytsenko E., Daghli M., Zhao Z., Nygren M. // *Powder Technology* – 2004. – T. 148 – № 1 – C.24–27.
172. Luan W. Influence of pH value on properties of nanocrystalline BaTiO₃ powder / Luan W., Gao L. // *Ceramics International* – 2001. – T. 27 – № 6 – C.645–648.
173. Wu X. Structural Characterizations of Organo-Capped Barium Titanate Nanoparticles Prepared by the Wet Chemical Route. / Wu X., Zou L., Yang S., Wang D. // *Journal of colloid and interface science* – 2001. – T. 239 – № 2 – C.369–373.
174. Ikegami S. Electromechanical Properties of PbTiO₃ Ceramics Containing La and Mn / Ikegami S. // *The Journal of the Acoustical Society of America* – 1971. – T. 50 – № 4A – C.1060.
175. Prisedsky V. V. Dislocations and coercive force in PZT materials / Prisedsky V. V. // *Ferroelectrics* – 1991. – T. 115 – № 1 – C.81–89.
176. Тополов В.Ю. Физика сегнето- и пьезоэлектриков / В. Ю. Тополов, А. Е. Панич – Ростов-на-Дону: Издательство ЮФУ, 2009. – 71с.
177. Фесенко Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество / Е. Г. Фесенко – Москва: Энергоатом, 1972. – 248с.
178. Guo L. Synthesis of zirconium-rich PZT ceramics by hydroxide coprecipitation under hot-press / Guo L., Lyashchenko A., Dong X.-L. // *Materials Letters* – 2002. – T. 56 – № 5 – C.849–855.
179. Woo Lee B. Synthesis and characterization of compositionally modified PZT by wet chemical preparation from aqueous solution / Woo Lee B. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2004. – T. 24 – № 6 – C.925–929.
180. Camargo E.R. Synthesis and characterization of lead zirconate titanate powders obtained by the oxidant peroxy method / Camargo E.R., Leite E.R., Longo E. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – T. 469 – № 1-2 – C.523–528.
181. Ohno T. Size effect for lead zirconate titanate nano-particles with PZT(40/60) composition / Ohno T., Suzuki D., Ishikawa K., Suzuki H. // *Advanced Powder Technology* – 2007. – T. 18 – № 5 – C.579–589.
182. Abreu A. Effect of urea on lead zirconate titanate—Pb(Zr_{0.52}Ti_{0.48})O₃—nanopowders synthesized by the Pechini method / Abreu A., Zanetti S.M., Oliveira M.A.S., Thim G.P. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2005. – T. 25 – № 5 – C.743–748.
183. Panda P.K. Review: environmental friendly lead-free piezoelectric materials / Panda P.K. // *Journal of Materials Science* – 2009. – T. 44 – № 19 – C.5049–5062.
184. Suchanicz J. Investigations of the phase transitions in Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃ / Suchanicz J. // *Ferroelectrics* – 1995. – T. 172 – № 1 – C.455–458.
185. Takenaka T. (Bi_{1/2}Na_{1/2})TiO₃-BaTiO₃ System for Lead-Free Piezoelectric Ceramics / Takenaka T., Maruyama K., Sakata K. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1991. – T. 30 – № Part 1, No. 9B – C.2236–2239.

186. Nagata H. Lead-free piezoelectric ceramics of $(\text{Bi } 1/2 \text{ Na } 1/2)\text{TiO}_3$ - BaTiO_3 - BiFeO_3 system / Nagata H., Koizumi N., Kuroda N., Igarashi I., Takenaka T. // *Ferroelectrics* – 1999. – T. 229 – № 1 – C.273–278.
187. Ichinose N. Piezoelectric properties of $(\text{Bi } 1/2 \text{ Na } 1/2)\text{TiO}_3$ based ceramics / Ichinose N., Udagawa K. // *Ferroelectrics* – 1995. – T. 169 – № 1 – C.317–325.
188. Sasaki A. Dielectric and Piezoelectric Properties of $(\text{Bi } 0.5 \text{ Na } 0.5)\text{TiO}_3$ – $(\text{Bi } 0.5 \text{ K } 0.5)\text{TiO}_3$ Systems / Sasaki A., Chiba T., Mamiya Y., Otsuki E. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1999. – T. 38 – № Part 1, No. 9B – C.5564–5567.
189. Takenaka T. Piezoelectric properties of $(\text{Bi}1/2\text{Na}1/2)\text{TiO}_3$ -based ceramics / Takenaka T., Sakata K.O., Toda K.O. // *Ferroelectrics* – 1990. – T. 106 – C.375.
190. Nagata H. Large Piezoelectric Constant and High Curie Temperature of Lead-Free Piezoelectric Ceramic Ternary System Based on Bismuth Sodium Titanate-Bismuth Potassium Titanate-Barium Titanate near the Morphotropic Phase Boundary / Nagata H., Yoshida M., Makiuchi Y., Takenaka T. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 2003. – T. 42 – № Part 1, No. 12 – C.7401–7403.
191. Wu Y. Lead-free piezoelectric ceramics with composition of $(0.97-x)\text{Na}1/2\text{Bi}1/2\text{TiO}_3$ - 0.03NaNbO_3 - $x\text{BaTiO}_3$ / Wu Y., Zhang H., Zhang Y., Ma J., Xie D. // *Journal of Materials Science* – T. 38 – № 5 – C.987–994.
192. Herabut A. Processing and Electromechanical Properties of $(\text{Bi } 0.5 \text{ Na } 0.5) (1?1.5x) \text{La } x \text{TiO}_3$ Ceramics / Herabut A., Safari A. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1997. – T. 80 – № 11 – C.2954–2958.
193. Li H. Some effects of different additives on dielectric and piezoelectric properties of $(\text{Bi}1/2\text{Na}1/2)\text{TiO}_3$ – BaTiO_3 morphotropic-phase-boundary composition / Li H., Feng C., Yao W. // *Materials Letters* – 2004. – T. 58 – № 7-8 – C.1194–1198.
194. Liu W. Structure and electrical properties of $(\text{Na}0.5\text{Bi}0.5)0.94\text{Ba}0.06\text{TiO}_3$ ceramic with 0.5 wt% of MnO / Liu W., Xu Q., Chen W., Chen M., Kim B. // *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.* – 2008. – T. 23 – № 4 – C.499–502.
195. Zhou X.Y. Piezoelectric properties of Mn-doped $(\text{Na}0.5\text{Bi}0.5)0.92\text{Ba}0.08\text{TiO}_3$ ceramics / Zhou X.Y., Gu H.S., Wang Y., Li W.Y., Zhou T.S. // *Materials Letters* – 2005. – T. 59 – № 13 – C.1649–1652.
196. Zuo R. Effects of Nb^{5+} doping on sintering and electrical properties of lead-free $(\text{Bi}0.5\text{Na}0.5)\text{TiO}_3$ ceramics / Zuo R., Wang H., Ma B., Li L. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* – 2009. – T. 20 – № 11 – C.1140–1143.
197. EGERTON L. Piezoelectric and Dielectric Properties of Ceramics in the System Potassium-Sodium Niobate / EGERTON L., DILLON D.M. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1959. – T. 42 – № 9 – C.438–442.
198. Dai Y.-J. Morphotropic phase boundary and electrical properties of $\text{K}[\text{sub } 1-x]\text{Na}[\text{sub } x]\text{NbO}[\text{sub } 3]$ lead-free ceramics / Dai Y.-J., Zhang X.-W., Chen K.-P. // *Applied Physics Letters* – 2009. – T. 94 – № 4 – C.042905.
199. Zhou J.-J. Phase structure and electrical properties of (Li,Ta) -doped $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$ lead-free piezoceramics in the vicinity of $\text{Na/K} = 50/50$ / Zhou J.-J., Li J.-F., Wang K., Zhang X.-W. // *Journal of Materials Science* – 2011. – T. 46 – № 15 – C.5111–5116.
200. Trodahl H.J. Raman spectroscopy of $(\text{K,Na})\text{NbO}[\text{sub } 3]$ and $(\text{K,Na})[\text{sub } 1-x]\text{Li}[\text{sub } x]\text{NbO}[\text{sub } 3]$ / Trodahl H.J., Klein N., Damjanovic D., Setter N., Ludbrook B., Rytz D., Kuball M. // *Applied Physics Letters* – 2008. – T. 93 – № 26 – C.262901.
201. Tennery V.J. Thermal and X-Ray Diffraction Studies of the NaNbO_3 [Single Bond] KNbO_3 System / Tennery V.J. // *Journal of Applied Physics* – 1968. – T. 39 – № 10 – C.4749.
202. Zhang B.-P. Compositional Dependence of Piezoelectric Properties in $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}\text{NbO}_3$ Lead-Free Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering / Zhang B.-P., Li J.-F., Wang K., Zhang H. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2006. – T. 89 – № 5 – C.1605–1609.
203. Li J.-F. Ferroelectric and Piezoelectric Properties of Fine-Grained $\text{Na}0.5\text{K}0.5\text{NbO}_3$ Lead-Free Piezoelectric Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering / Li J.-F., Wang K., Zhang B.-P., Zhang L.-M. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2006. – T. 89 – № 2 – C.706–709.
204. Park H.-Y. Effect of CuO on the Sintering Temperature and Piezoelectric Properties of $(\text{Na } 0.5 \text{ K } 0.5)$

-)NbO₃ Lead-Free Piezoelectric Ceramics / Park H.-Y., Choi J.-Y., Choi M.-K., Cho K.-H., Nahm S., Lee H.-G., Kang H.-W. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2008. – T. 91 – № 7 – C.2374–2377.
205. Bernard J. Low-Temperature Sintering of K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ Ceramics / Bernard J., Benčan A., Rojac T., Holc J., Malič B., Kosec M. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2008. – T. 91 – № 7 – C.2409–2411.
206. Guo Y. (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiTaO₃ lead-free piezoelectric ceramics / Guo Y., Kakimoto K., Ohsato H. // *Materials Letters* – 2005. – T. 59 – № 2-3 – C.241–244.
207. Rubio-Marcos F. Piezoceramics properties as a function of the structure in the system (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃. / Rubio-Marcos F., Navarro-Rojero M.G., Romero J.J., Marchet P., Fernández J.F. // *IEEE transactions on ultrasonics, ferroelectrics, and frequency control* – 2009. – T. 56 – № 9 – C.1835–42.
208. Rubio-Marcos F. Sintering and properties of lead-free (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O₃ ceramics / Rubio-Marcos F., Ochoa P., Fernandez J.F. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2007. – T. 27 – № 13-15 – C.4125–4129.
209. Lin D. Double hysteresis loop in Cu-doped K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃ lead-free piezoelectric ceramics / Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 90 – № 23 – C.232903.
210. Matsubara M. Processing and Piezoelectric Properties of Lead-Free (K,Na) (Nb,Ta) O₃ Ceramics / Matsubara M., Yamaguchi T., Sakamoto W., Kikuta K., Yogo T., Hirano S. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2005. – T. 88 – № 5 – C.1190–1196.
211. Saito Y. High Performance Lead-free Piezoelectric Ceramics in the (K,Na)NbO₃–LiTaO₃ Solid Solution System / Saito Y., Takao H. // *Ferroelectrics* – 2006. – T. 338 – № 1 – C.17–32.
212. Saito Y. Lead-free piezoceramics. / Saito Y., Takao H., Tani T., Nonoyama T., Takatori K., Homma T., Nagaya T., Nakamura M. // *Nature* – 2004. – T. 432 – № 7013 – C.84–7.
213. Fu J. Phase Transition and Electrical Properties of Li-and Ta-Substituted (Na_{0.52}K_{0.48})(Nb_{0.96}Sb_{0.04})O₃ Piezoelectric Ceramics / Fu J., Zuo R., Wu Y., Xu Z., Li L. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2008. – T. 91 – № 11 – C.3771–3773.
214. Zhang Y.-R. Enhancing Electrical Properties in NBT-KBT Lead-Free Piezoelectric Ceramics by Optimizing Sintering Temperature / Zhang Y.-R., Li J.-F., Zhang B.-P. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2008. – T. 91 – № 8 – C.2716–2719.
215. Du H. Microstructure, Piezoelectric, and Ferroelectric Properties of Bi₂O₃-Added (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ Lead-Free Ceramics / Du H., Liu D., Tang F., Zhu D., Zhou W., Qu S. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2007. – T. 90 – № 9 – C.2824–2829.
216. Du H. Phase structure, microstructure, and electrical properties of bismuth modified potassium-sodium niobium lead-free ceramics / Du H., Luo F., Qu S., Pei Z., Zhu D., Zhou W. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – T. 102 – № 5 – C.054102.
217. Kosec M. New lead-free relaxors based on the K_{0.5}Na_{0.5}NbO₃–SrTiO₃ solid solution / Kosec M., Bobnar V., Hrovat M., Bernard J., Malic B., Holc J. // *Journal of Materials Research* – 2011. – T. 19 – № 06 – C.1849–1854.
218. Wang Y. Microstructure and Electrical Properties of [(K_{0.50}Na_{0.50})_{0.95-x}Li_{0.05}Ag_x](Nb_{0.95}Ta_{0.05})O₃ Lead-Free Ceramics / Wang Y., Wu J., Xiao D., Wu W., Zhang B., Wu L., Zhu J. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2008. – T. 91 – № 8 – C.2772–2775.
219. Malic B. Alkaline-earth doping in (K,Na)NbO₃ based piezoceramics / Malic B., Bernard J., Holc J., Jenko D., Kosec M. // *Journal of the European Ceramic Society* – 2005. – T. 25 – № 12 – C.2707–2711.
220. Guo Y. Dielectric and piezoelectric properties of lead-free (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–SrTiO₃ ceramics / Guo Y., Kakimoto K., Ohsato H. // *Solid State Communications* – 2004. – T. 129 – № 5 – C.279–284.
221. Chang Y. Dielectric and piezoelectric properties of alkaline-earth titanate doped (K_{0.5}Na_{0.5})NbO₃ ceramics / Chang Y., Yang Z., Chao X., Zhang R., Li X. // *Materials Letters* – 2007. – T. 61 – № 3 – C.785–789.
222. Guo Y. Phase transitional behavior and piezoelectric properties of (Na_{0.5}K_{0.5})NbO₃–LiNbO₃ ceramics / Guo Y., Kakimoto K., Ohsato H. // *Applied Physics Letters* – 2004. – T. 85 –

- № 18 – C.4121.
223. Hollenstein E. Piezoelectric properties of Li- and Ta-modified $(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ ceramics / Hollenstein E., Davis M., Damjanovic D., Setter N. // *Applied Physics Letters* – 2005. – T. 87 – № 18 – C.182905.
224. Zhao P. High piezoelectric d_{33} coefficient in Li-modified lead-free $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ceramics sintered at optimal temperature / Zhao P., Zhang B.-P., Li J.-F. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 90 – № 24 – C.242909.
225. Dai Y. Phase transitional behavior in $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – LiTaO_3 ceramics / Dai Y., Zhang X., Zhou G. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 90 – № 26 – C.262903.
226. Kim M.-S. Microstructures and Piezoelectric Properties in the Li_2O -Excess $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.05LiTaO_3 Ceramics / Kim M.-S., Jeong S.-J., Song J.-S. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2007. – T. 90 – № 10 – C.3338–3340.
227. Wang K. Piezoelectric properties of low-temperature sintered Li-modified $(\text{Na, K})\text{NbO}_3$ lead-free ceramics / Wang K., Li J.-F., Liu N. // *Applied Physics Letters* – 2008. – T. 93 – № 9 – C.092904.
228. Zhao P. Enhancing piezoelectric d_{33} coefficient in Li/Ta-codoped lead-free $(\text{Na,K})\text{NbO}_3$ ceramics by compensating Na and K at a fixed ratio / Zhao P., Zhang B.-P., Li J.-F. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 17 – C.172901.
229. Wu J. Effects of K content on the dielectric, piezoelectric, and ferroelectric properties of $0.95(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{NbO}_3$ – 0.05LiSbO_3 lead-free ceramics / Wu J., Xiao D., Wang Y., Zhu J., Yu P. // *Journal of Applied Physics* – 2008. – T. 103 – № 2 – C.024102.
230. Zang G.-Z. Perovskite $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})_{1-x}(\text{LiSb})_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_3$ lead-free piezoceramics / Zang G.-Z., Wang J.-F., Chen H.-C., Su W.-B., Wang C.-M., Qi P., Ming B.-Q., Du J., Zheng L.-M., Zhang S., Shrout T.R. // *Applied Physics Letters* – 2006. – T. 88 – № 21 – C.212908.
231. Zhang S. Piezoelectric properties in perovskite $0.948(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.052LiSbO_3 lead-free ceramics / Zhang S., Xia R., Shrout T.R., Zang G., Wang J. // *Journal of Applied Physics* – 2006. – T. 100 – № 10 – C.104108.
232. Lin D. Structure, dielectric, and piezoelectric properties of CuO-doped $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ – BaTiO_3 lead-free ceramics / Lin D., Kwok K.W., Chan H.L.W. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – T. 102 – № 7 – C.074113.
233. Park H.-Y. Microstructure and piezoelectric properties of $0.95(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – 0.05BaTiO_3 ceramics / Park H.-Y., Ahn C.-W., Song H.-C., Lee J.-H., Nahm S., Uchino K., Lee H.-G., Lee H.-J. // *Applied Physics Letters* – 2006. – T. 89 – № 6 – C.062906.
234. Park H.-Y. Microstructure and piezoelectric properties of lead-free $(1-x)(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $x\text{CaTiO}_3$ ceramics / Park H.-Y., Cho K.-H., Paik D.-S., Nahm S., Lee H.-G., Kim D.-H. // *Journal of Applied Physics* – 2007. – T. 102 – № 12 – C.124101.
235. Zuo R. Phase structures and electrical properties of new lead-free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ ceramics / Zuo R., Fang X., Ye C. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 90 – № 9 – C.092904.
236. Zuo R. Phase Transitional Behavior and Piezoelectric Properties of Lead-Free $(\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{NbO}_3$ – $(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$ Ceramics / Zuo R., Fang X., Ye C., Li L. // *Journal of the American Ceramic Society* – 2007. – T. 90 – № 8 – C.2424–2428.
237. Zuo R. Structures and piezoelectric properties of $(\text{NaKLi})_{1-x}(\text{BiNaBa})_x\text{Nb}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ lead-free ceramics / Zuo R., Ye C. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 6 – C.062916.
238. Wu J. Effects of Ag content on the phase structure and piezoelectric properties of $(\text{K}_{0.44-x}\text{Na}_{0.52}\text{Li}_{0.04}\text{Ag}_x)(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics / Wu J., Wang Y., Xiao D., Zhu J., Pu Z. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 13 – C.132914.
239. Wu J. Effects of K/Na ratio on the phase structure and electrical properties of $(\text{K}_x\text{Na}_{0.96-x}\text{Li}_{0.04})(\text{Nb}_{0.91}\text{Ta}_{0.05}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ lead-free ceramics / Wu J., Xiao D., Wang Y., Zhu J., Wu L., Jiang Y. // *Applied Physics Letters* – 2007. – T. 91 – № 25 – C.252907.
240. Chang Y. Effects of Li content on the phase structure and electrical properties of lead-free $(\text{K}_{0.46-x}\text{Na}_{0.54-x}\text{Li}_x)(\text{Nb}_{0.76}\text{Ta}_{0.20}\text{Sb}_{0.04})\text{O}_3$ ceramics / Chang

- Y., Yang Z., Hou Y., Liu Z., Wang Z. // *Applied Physics Letters* – 2007. – Т. 90 – № 23 – С.232905.
241. Сыркин Л.Н. Пьезомагнитная керамика / Л. Н. Сыркин – Ленинград: Энергия, 1980. – 206с.
242. Рабкин Л.И. Ферриты: строение, свойства, технология производства / Л. И. Рабкин, С. А. Соскин, Б. Ш. Эпштейн – Ленинград: Энергия, 1968. – 383с.
243. Михайлова М. Магнитомягкие ферриты для радиоэлектронной аппаратуры / М. Михайлова, В. Филиппов, В. Мусликов – Москва: Радио и связь, 1983. – 200с.
244. Куневич А.В. Ферриты: Энциклопедический справочник. Т. 1. Магниты и магнитные системы / А. В. Куневич, А. В. Подольский, И. Н. Сидоров – Москва: Лик, 2004. – 358с.
245. Пориллов Л.Я. Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки материалов / Л. Я. Пориллов – Ленинград: Машиностроение, 1971. – 544с.
246. Меньшова С.Б. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ ФЕРРИТОВ СО СТРУКТУРОЙ ШПИНЕЛИ / Меньшова С.Б. // Труды Международного симпозиума «Надежность и качество» – 2006. – Т. 2.
247. Сорокин В.В. Шихта для получения магнитострикционных ферритов с высокими значениями константы магнитострикции / Сорокин В.В., Смирнов А.М., Баделин А.Г., Карпасюк В.К. – 2011. – С. патент РФ.
248. Gilleo A.M. *Ferromagnetic inculator: garnets ferromagnetic materials* North Holland Publishing Company, 1980. – 1–53с.
249. Духовская Е.А. О геометрии кислородных полиэдров в соединениях со структурой граната / Духовская Е.А., Саксонов Ю.Г. // Изв. АН СССР, сер. Физическая – 71AD. – Т. 35 – № 6 – С.971–978.
250. Geller S. *Crystall chemistry of the garnet* / Geller S. // *Zeitschrift fur Kristallographie* – 1967. – Т. 125 – С.1–47.
251. P. Plaktii V. *Magnetic ordering and bond geometry in garnet with Fe³⁺ ions in the tetrahedral sublattice* / P. Plaktii V. // *Phys. Stat. Sol. (a)* – 1977. – Т. 39 – № 2 – С.683–695.
252. Штраусе В. Магнитоупругие свойства иттриевого феррита граната, 1970. – В, С, Мс.
253. Savage H.T. *Permeability, magnetomechanical coupling and magnetostriction in grain oriented rare earth iron alloys* / Savage H.T. // *J. Appl. Phys.* – 1979. – Т. 50 – № 3 – С.1674.
254. Shannon D.R. *Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides* / Shannon D.R., Prewitt T.C. // *Acta Cryst.* – 1969. – Т. B25 – № 5 – С.925–946.
255. Shannon R.D. *Revised Values of Effective Ionic Radii* / Shannon R.D., Prewitt T.C. // *Acta Cryst.* – 1970. – Т. 26 – № 7 – С.1046–1048.
256. Локтев В.М. Особенности физических свойств и колоссальное магнетосопротивление манганитов / Локтев В.М., Погорелов Ю. Г. // *Физика низких температур* – 2000. – Т. 26 – № 3 – С.231–261.
257. Rao C.N.R. *Giant Magnetoresistance and Related Properties of Rare Earth Manganites and Other Oxide Systems* / Rao C.N.R., Cheetham A.K., Mahesh R. // *Chem. Mater.* – 1996. – Т. 8 – С.2421–2432.
258. McCormack M. *Very large magnetoresistance in perovskite like La Ca Mn O thin films* / McCormack M., Jin S., Tiefel T.H., Fleming R.M., Phillips J.M., Ramesh R. // *Appl. Phys. Lett.* – 1994. – Т. 64 – С.3045–3047.
259. Демин Р.В. Гигантская объемная магнитострикция и колоссальное магнетосопротивление при комнатных температурах в La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ / Демин Р.В., Королева Л.И., Муминов А.З., Муковский Я.М. // *ФТТ* – 2006. – Т. 48 – № 2 – С.305–308.
260. Schmid. G. *Nanoparticles: From Theory to Application* / G. Schmid. – New York: Wiley Interscience, 2004. – 404с.
261. ГУБИН С.П. МИКРОГРАНУЛЫ И НАНОЧАСТИЦЫ НА ИХ ПОВЕРХНОСТИ / ГУБИН С.П., ЮРКОВ Г.Ю., КАТАЕВА Н.А. // *Неорг. матер.* – 2005. – Т. 10 – № 1159–1175.
262. Shull R.D. *Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles* / Shull R.D. // *IEEE Trans. Mag.* – 1993. – Т. 29 – № 6 – С.2614–2615.
263. Bernand-Mantel A. *Evidence for spin injection in a single metallic nanoparticle: A step towards nanospintronics* / Bernand-Mantel A., Seneor P., Lidgi N., Muñoz M., Cros V., Fusil S., Bouzheouane K., Deranlot C., Vaures A., Petroff F., Fert A. // *Applied Physics Letters* – 2006. – Т. 89 – № 6 –

C.062502.

264. Pankhurst Q.A. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine / Pankhurst Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2003. – T. 36 – № 13 – C.R167–R181.
265. Qin J. A High-Performance Magnetic Resonance Imaging T2 Contrast Agent / Qin J., Laurent S., Jo Y.S., Roch A., Mikhaylova M., Bhujwala Z.M., Muller R.N., Muhammed M. // *Advanced Materials* – 2007. – T. 19 – № 14 – C.1874–1878.
266. Tartaj P. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine / Tartaj P., Morales M. a del P., Veintemillas-Verdaguer S., González-Carretero T., Serna C.J. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2003. – T. 36 – № 13 – C.R182–R197.
267. Zhang W. Low-temperature synthesis and microstructure-property study of single-phase yttrium iron garnet (YIG) nanocrystals via a rapid chemical coprecipitation / Zhang W., Guo C., Ji R., Fang C., Zeng Y. // *Materials Chemistry and Physics* – 2011. – T. 125 – № 3 – C.646–651.
268. Ristić M. Influence of synthesis procedure on the YIG formation / Ristić M., Nowik I., Popović S., Felner I., Musić S. // *Materials Letters* – 2003. – T. 57 – № 16-17 – C.2584–2590.
269. Huang B. The improvement of dispersibility of YIG precursor prepared via chemical coprecipitation / Huang B., Ren R., Zhang Z., Zheng S. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2013. – T. 558 – C.56–61.
270. Aono H. New heat generation material in AC magnetic field for Y₃Fe₅O₁₂-based powder material synthesized by reverse coprecipitation method / Aono H., Moritani K., Naohara T., Maehara T., Hirazawa H., Watanabe Y. // *Materials Letters* – 2011. – T. 65 – № 10 – C.1454–1456.
271. Maaz K. Structural analysis of nickel doped cobalt ferrite nanoparticles prepared by coprecipitation route / Maaz K., Karim S., Mashiatullah A., Liu J., Hou M.D., Sun Y.M., Duan J.L., Yao H.J., Mo D., Chen Y.F. // *Physica B: Condensed Matter* – 2009. – T. 404 – № 21 – C.3947–3951.
272. Gul I.H. Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni–Zn ferrite synthesis by coprecipitation route / Gul I.H., Ahmed W., Maqsood A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2008. – T. 320 – № 3-4 – C.270–275.
273. Dehghan R. Investigation of the effective parameters on the synthesis of Ni-ferrite nanocrystalline powders by coprecipitation method / Dehghan R., Seyyed Ebrahimi S.A., Badiei A. // *Journal of Non-Crystalline Solids* – 2008. – T. 354 – № 47-51 – C.5186–5188.
274. Choi K.-S. Investigation of nickel ferrite formation in a binary Fe(III)–Ni(II) hydroxide precipitate containing H₂O with or without Li₂O doping / Choi K.-S., Yeon J.-W., Park Y.-S., Ha Y.-K., Han S.-H., Song K. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – T. 486 – № 1-2 – C.824–829.
275. Vladimirova E. Synthesis of La_{1-x}Pb_xMnO₃ colossal magnetoresistive ceramics from co-precipitated oxalate precursors / Vladimirova E., Vassiliev V., Nossov A. // *Journal of Materials Science* – T. 36 – № 6 – C.1481–1486.
276. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев – Москва: Физматлит, 2007. – 416 с.
277. Nguyet D.T.T. Temperature-dependent magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles prepared by citrate sol–gel / Nguyet D.T.T., Duong N.P., Satoh T., Anh L.N., Hien T.D. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2012. – T. 541 – C.18–22.
278. Sánchez R.D. Ferromagnetic resonance and magnetic properties of single-domain particles of Y₃Fe₅O₁₂ prepared by sol–gel method / Sánchez R.D., Ramos C.A., Rivas J., Vaqueiro P., López-Quintela M.A. // *Physica B: Condensed Matter* – 2004. – T. 354 – № 1-4 – C.104–107.
279. Sánchez R.D. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol–gel method / Sánchez R.D., Rivas J., Vaqueiro P., López-Quintela M.A., Caeiro D. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2002. – T. 247 – № 1 – C.92–98.
280. Arun T. Crystallization kinetics of Nd-substituted yttrium iron garnet prepared through sol–gel auto-combustion method / Arun T., Vairavel M., Gokul Raj S., Justin Joseyphus R. // *Ceramics International* – 2012. – T. 38 – № 3 – C.2369–2373.
281. Todorovsky D.. Thermal decomposition of yttrium–iron citrates prepared in ethylene glycol medium / Todorovsky D., Todorovska R., Groudeva-Zotova S. // *Materials Letters* – 2002. – T. 55 – № 1-2 – C.41–45.
282. Cheng Z. Synthesis and magnetic properties of Sm–Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles / Cheng Z., Yang H. //

- Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures – 2007. – T. 39 – № 2 – C.198–202.
283. Cheng Z. Preparation and magnetic properties of Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles doped with the gadolinium oxide / Cheng Z., Yang H., Yu L., Cui Y., Feng S. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2006. – T. 302 – № 1 – C.259–262.
284. Guo X.Z. Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate–nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes / Guo X.Z., Ravi B.G., Devi P.S., Hanson J.C., Margolies J., Gambino R.J., Parise J.B., Sampath S. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2005. – T. 295 – № 2 – C.145–154.
285. Zhong W. Calcium doped Y₃Fe₅O₁₂ as a new cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells / Zhong W., Ling Y., Rao Y., Peng R., Lu Y. // Journal of Power Sources – 2012. – T. 213 – C.140–144.
286. Hankare P.P. Synthesis and characterization of CoCr_xFe_{2-x}O₄ nanoparticles / Hankare P.P., Sankpal U.B., Patil R.P., Mulla I.S., Lokhande P.D., Gajbhiye N.S. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – T. 485 – № 1-2 – C.798–801.
287. Chu N. Magnetic properties of low Mn-doped NiCuZn nanocrystalline ferrites / Chu N., Wang X., Liu Y., Jin H., Wu Q., Li L., Wang Z., Ge H. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – T. 470 – № 1-2 – C.438–442.
288. Apesteguy J.C. Microwave-absorbing characteristics of epoxy resin composites containing nanoparticles of NiZn- and NiCuZn-ferrites / Apesteguy J.C., Damiani A., DiGiovanni D., Jacobo S.E. // Physica B: Condensed Matter – 2009. – T. 404 – № 18 – C.2713–2716.
289. Shobana M.K. Structural, thermal and magnetic properties of Ni_{1-x}Mn_xFe₂O₄ nanoferrites / Shobana M.K., Sankar S. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2009. – T. 321 – № 14 – C.2125–2128.
290. Shobana M.K. Structural and thermal studies of Ni_{0.25}Mn_{0.75}Fe₂O₄ composites by sol–gel combustion method / Shobana M.K., Sankar S., Rajendran V. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – T. 472 – № 1-2 – C.421–424.
291. Mallapur M.M. Structural and electrical properties of nanocrystalline cobalt substituted nickel zinc ferrite / Mallapur M.M., Shaikh P.A., Kambale R.C., Jamadar H.V., Mahamuni P.U., Chougule B.K. // Journal of Alloys and Compounds – 2009. – T. 479 – № 1-2 – C.797–802.
292. Zhao H. Preparation and microwave–absorbing properties of NiFe₂O₄–polystyrene composites / Zhao H., Sun X., Mao C., Du J. // Physica B: Condensed Matter – 2009. – T. 404 – № 1 – C.69–72.
293. Battoo K.M. Finite size effect and influence of temperature on electrical properties of nanocrystalline Ni–Cd ferrites / Battoo K.M., Kumar S., Lee C.G. // Current Applied Physics – 2009. – T. 9 – № 5 – C.1072–1078.
294. He X. Sintering behavior and electromagnetic properties of Fe-deficient NiZn ferrites / He X., Zhang Z., Ling Z. // Ceramics International – 2008. – T. 34 – № 6 – C.1409–1412.
295. Wang H. The effect of 3-aminopropyltrimethoxysilane on the formation of NiFe₂O₄/SiO₂ nanocomposites / Wang H., Zhang W., Zhang F., Cao Y., Su W. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2008. – T. 320 – № 13 – C.1916–1920.
296. Varma P.C.R. Magnetic properties of CoFe₂O₄ synthesized by solid state, citrate precursor and polymerized complex methods: A comparative study / Varma P.C.R., Manna R.S., Banerjee D., Varma M.R., Suresh K.G., Nigam A.K. // Journal of Alloys and Compounds – 2008. – T. 453 – № 1-2 – C.298–303.
297. Kapse V.D. Nanocrystalline Ni_{0.6}Zn_{0.4}Fe₂O₄: a novel semiconducting material for ethanol detection. / Kapse V.D., Ghosh S.A., Raghuwanshi F.C., Kapse S.D., Khandekar U.S. // Talanta – 2009. – T. 78 – № 1 – C.19–25.
298. Xu H. Magnetic properties of Bi-doped Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles / Xu H., Yang H., Xu W., Yu L. // Current Applied Physics – 2008. – T. 8 – № 1 – C.1–5.
299. Yan S. A study of NiZnCu-ferrite/SiO₂ nanocomposites with different ferrite contents synthesized by sol–gel method / Yan S., Geng J., Chen J., Yin L., Zhou Y., Liu L., Zhou E. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2005. – T. 292 – C.304–309.
300. Shelar M.B. Structural and electrical properties of nickel cadmium ferrites prepared through self-propagating auto combustion method / Shelar M.B., Jadhav P.A., Chougule S.S., Mallapur M.M.,

- Chougule B.K. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Т. 476 – № 1-2 – С.760–764.
301. Mesilov V.V. Valence states of iron ions in nanostructured yttrium iron garnet Y₃Fe₅O₁₂ studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy / Mesilov V.V., Galakhov V.R., Gizhevskii B.A., Lobachevskaya N.I., Raekers M., Taubitz C., Cioroianu A.R., Neumann M. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* – 2012. – Т. 185 – № 12 – С.598–601.
302. Raneesh B. Nonlinear optical absorption studies of sol–gel derived Yttrium Iron Garnet (Y₃Fe₅O₁₂) nanoparticles by Z-scan technique / Raneesh B., Rejeena I., Rehana P.U., Radhakrishnan P., Saha A., Kalarikkal N. // *Ceramics International* – 2012. – Т. 38 – № 3 – С.1823–1826.
303. Karami M.A. Investigation of nanostructural, thermal and magnetic properties of yttrium iron garnet synthesized by mechanochemical method / Karami M.A., Shokrollahi H., Hashemi B. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2012. – Т. 324 – № 19 – С.3065–3072.
304. Mergen A. Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis / Mergen A., Qureshi A. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Т. 478 – № 1-2 – С.741–744.
305. Peelamedu R.D. Anisothermal reaction synthesis of garnets, ferrites, and spinels in microwave field / Peelamedu R.D., Roy R., Agrawal D. // *Materials Research Bulletin* – 2001. – Т. 36 – № 15 – С.2723–2739.
306. Sánchez-De Jesús F. Synthesis of Y₃Fe₅O₁₂ (YIG) assisted by high-energy ball milling / Sánchez-De Jesús F., Cortés C.A., Valenzuela R., Ammar S., Bolarín-Miró A.M. // *Ceramics International* – 2012. – Т. 38 – № 6 – С.5257–5263.
307. Li X. Low-temperature synthesis and growth of superparamagnetic Zn_{0.5}Ni_{0.5}Fe₂O₄ nanosized particles / Li X., Wang G. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2009. – Т. 321 – № 9 – С.1276–1279.
308. Sertkol M. Synthesis and magnetic characterization of Zn_{0.6}Ni_{0.4}Fe₂O₄ nanoparticles via a polyethylene glycol-assisted hydrothermal route / Sertkol M., Köseoğlu Y., Baykal A., Kavas H., Başaran A.C. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2009. – Т. 321 – № 3 – С.157–162.
309. Yáñez-Vilar S. A simple solvothermal synthesis of MFe₂O₄ (M=Mn, Co and Ni) nanoparticles / Yáñez-Vilar S., Sánchez-Andújar M., Gómez-Aguirre C., Mira J., Señaris-Rodríguez M.A., Castro-García S. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2009. – Т. 182 – № 10 – С.2685–2690.
310. Köseoğlu Y. Structural and magnetic properties of CoxZn_{1-x}Fe₂O₄ nanocrystals synthesized by microwave method / Köseoğlu Y., Baykal A., Gözüak F., Kavas H. // *Polyhedron* – 2009. – Т. 28 – № 14 – С.2887–2892.
311. Sertkol M. Microwave synthesis and characterization of Zn-doped nickel ferrite nanoparticles / Sertkol M., Köseoğlu Y., Baykal A., Kavas H., Bozkurt A., Toprak M.S. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Т. 486 – № 1-2 – С.325–329.
312. Kavas H. Cation distribution and magnetic properties of Zn doped NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by PEG-assisted hydrothermal route / Kavas H., Baykal A., Toprak M.S., Köseoğlu Y., Sertkol M., Aktaş B. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2009. – Т. 479 – № 1-2 – С.49–55.
313. Zeng Z. Large Low-Field Magnetoresistance in Perovskite-type CaCu₃Mn₄O₁₂ without Double Exchange / Zeng Z., Greenblatt M., Subramanian M.A., Croft M. // *Physical Review Letters* – 1999. – Т. 82 – № 15 – С.3164–3167.
314. Zeng Z. Giant Magnetoresistance in CaCu₃Mn₄O₁₂-Based Oxides with Perovskite-Type Structure / Zeng Z., Greenblatt M., Sunstrom J.E., Croft M., Khalid S. // *Journal of Solid State Chemistry* – 1999. – Т. 147 – № 1 – С.185–198.
315. McCormack M. Very large magnetoresistance in perovskite-like La-Ca-Mn-O thin films / McCormack M., Jin S., Tiefel T.H., Fleming R.M., Phillips J.M., Ramesh R. // *Applied Physics Letters* – 1994. – Т. 64 – № 22 – С.3045.
316. Parras M. Microstructural Characterization of BaMnO_{3-y} (0.08 ≤ y ≤ 0.12): Evidence for a New Polytype (21R) / Parras M., González-Calbet J.M., Alonso J., Vallet-Regí M. // *Journal of Solid State Chemistry* – 1994. – Т. 113 – № 1 – С.78–87.
317. Акбашев А.Р. Структурные и химические аспекты создания материалов со свойствами мультиферроиков / Акбашев А.Р., А. Р. Кауль // *Успехи химии* – 2011. – Т. 80 – № 12 – С.1211–1230.

318. Веневцев Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов – Москва: Наука, 1982. – 224с.
319. Scott J.F. Multiferroic magnetoelectric fluorides: why are there so many magnetic ferroelectrics? / Scott J.F., Blinc R. // *Journal of physics. Condensed matter : an Institute of Physics journal* – 2011. – Т. 23 – № 11 – С.113202.
320. Hill N.A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? / Hill N.A. // *The Journal of Physical Chemistry B* – 2000. – Т. 104 – № 29 – С.6694–6709.
321. Hill A. Why are there any magnetic ferroelectrics? / Hill A., Filippetti A. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2002. – Т. 242-245 – С.976–979.
322. Короткина М.Р. Электромагнитоупругость / М. Р. Короткина – Москва: Издательство МГУ, 1988. – 304с.
323. Веневцев Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю. Н. Веневцев, В. В. Гагулин, В. Н. Любимов – Москва: НИИТЭХИМ, 1979. – 72с.
324. Khomskii D.I. Multiferroics: Different ways to combine magnetism and ferroelectricity / Khomskii D.I. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2006. – Т. 306 – № 1 – С.1–8.
325. G. A. Preparation of Single-Phase Polycrystalline BiFeO₃ / G. A., JAMES W.J., GERSON R. // *Journal of the American Ceramic Society* – 1967. – Т. 50 – № 8 – С.437–437.
326. Catalan G. Physics and Applications of Bismuth Ferrite / Catalan G., Scott J.F. // *Advanced Materials* – 2009. – Т. 21 – № 24 – С.2463–2485.
327. Wang J. Epitaxial BiFeO₃ multiferroic thin film heterostructures. / Wang J., Neaton J.B., Zheng H., Nagarajan V., Ogale S.B., Liu B., Viehland D., Vaithyanathan V., Schlom D.G., Waghmare U. V., Spaldin N.A., Rabe K.M., Wuttig M., Ramesh R. // *Science (New York, N.Y.)* – 2003. – Т. 299 – № 5613 – С.1719–22.
328. Kubel F. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite BiFeO₃ / Kubel F., Schmid H. // *Acta Crystallographica Section B Structural Science* – 1990. – Т. 46 – № 6 – С.698–702.
329. Michel C. The atomic structure of BiFeO₃ / Michel C., Moreau J.-M., Achenbach G.D., Gerson R., James W.J. // *Solid State Communications* – 1969. – Т. 7 – № 9 – С.701–704.
330. Ederer C. Weak ferromagnetism and magnetoelectric coupling in bismuth ferrite / Ederer C., Spaldin N.A. // *Physical Review B* – 2005. – Т. 71 – № 6 – С.060401.
331. Lebeugle D. Electric-Field-Induced Spin Flop in BiFeO₃ Single Crystals at Room Temperature / Lebeugle D., Colson D., Forget A., Viret M., Bataille A.M., Gukasov A. // *Physical Review Letters* – 2008. – Т. 100 – № 22 – С.227602.
332. Khomskii D. Trend: Classifying multiferroics: Mechanisms and effects / Khomskii D. // *Physics* – 2009. – Т. 2.
333. Ederer C. Electric-field switchable magnetization via the Dzyaloshinskii–Moriya interaction: FeTiO₃ versus BiFeO₃ / Ederer C., Fennie C.J. // *Journal of Physics: Condensed Matter* – 2008. – Т. 20 – № 43 – С.434219.
334. Zhao T. Electrical control of antiferromagnetic domains in multiferroic BiFeO₃ films at room temperature. / Zhao T., Scholl A., Zavaliche F., Lee K., Barry M., Doran A., Cruz M.P., Chu Y.H., Ederer C., Spaldin N.A., Das R.R., Kim D.M., Baek S.H., Eom C.B., Ramesh R. // *Nature materials* – 2006. – Т. 5 – № 10 – С.823–9.
335. Palewicz A. Atomic displacements in BiFeO₃ as a function of temperature: neutron diffraction study. / Palewicz A., Przeniosło R., Sosnowska I., Hewat A.W. // *Acta crystallographica. Section B, Structural science* – 2007. – Т. 63 – № Pt 4 – С.537–44.
336. Speranskaya E.I. Phase Diagram of the System of Bismuth Oxide – Iron Oxide / Speranskaya E.I., Skorikov V.M., Kode E.Y., Terectova V.A. // *Bull. Acad. Sci. USSR.* – 1965. – Т. 5 – С.873–874.
337. Maitre A., Francois M. G.J.C. Experimental Study of the Bi₂O₃ Fe₂O₃ Pseudo Binary System / Maitre A., Francois M. G.J.C. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* – 2004. – Т. 25 – № 1 – С.59–67.
338. Koizumi H. An X-Ray Study on Bi₂O₃-Fe₂O₃ System / Koizumi H., Niizeki N., Ikeda T. // *Japanese Journal of Applied Physics* – 1964. – Т. 3 – № 8 – С.495–496.
339. Морозов М.И. Особенности образования BiFeO₃ в смеси оксидов висмута и железа (III) /

- Морозов М.И., Ломанова Н.А., Гусаров В.В. // Журнал общей химии – 2003. – Т. 73 – № 11 – С.1772–1776.
340. Ke H. Factors controlling pure-phase multiferroic BiFeO₃ powders synthesized by chemical coprecipitation / Ke H., Wang W., Wang Y., Xu J., Jia D., Lu Z., Zhou Y. // Journal of Alloys and Compounds – 2011. – Т. 509 – № 5 – С.2192–2197.
341. Mazumder R. Spark plasma sintering of BiFeO₃ / Mazumder R., Chakravarty D., Bhattacharya D., Sen A. // Materials Research Bulletin – 2009. – Т. 44 – № 3 – С.555–559.
342. Dai Z. Electrical properties of multiferroic BiFeO₃ ceramics synthesized by spark plasma sintering / Dai Z., Akishige Y. // Journal of Physics D: Applied Physics – 2010. – Т. 43 – № 44 – С.445403.
343. Wang Y.P. Room-temperature saturated ferroelectric polarization in BiFeO₃ ceramics synthesized by rapid liquid phase sintering / Wang Y.P., Zhou L., Zhang M.F., Chen X.Y., Liu J.-M., Liu Z.G. // Applied Physics Letters – 2004. – Т. 84 – № 10 – С.1731.
344. Khomchenko V.A. Effect of diamagnetic Ca, Sr, Pb, and Ba substitution on the crystal structure and multiferroic properties of the BiFeO₃ perovskite / Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Vieira J.M., Jian L., Kholkin A.L., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Maglione M. // Journal of Applied Physics – 2008. – Т. 103 – № 2 – С.024105.
345. Mazumder R. Ferromagnetism in nanoscale BiFeO₃ / Mazumder R., Sujatha Devi P., Bhattacharya D., Choudhury P., Sen A., Raja M. // Applied Physics Letters – 2007. – Т. 91 – № 6 – С.062510.
346. Park T.-J. Size-dependent magnetic properties of single-crystalline multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. / Park T.-J., Papaefthymiou G.C., Viescas A.J., Moodenbaugh A.R., Wong S.S. // Nano letters – 2007. – Т. 7 – № 3 – С.766–72.
347. Xie S.H. Nanocrystalline multiferroic BiFeO₃ ultrafine fibers by sol-gel based electrospinning / Xie S.H., Li J.Y., Proksch R., Liu Y.M., Zhou Y.C., Liu Y.Y., Ou Y., Lan L.N., Qiao Y. // Applied Physics Letters – 2008. – Т. 93 – № 22 – С.222904.
348. Komarneni S. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders / Komarneni S., Roy R., Li Q.H. // Materials Research Bulletin – 1992. – Т. 27 – № 12 – С.1393–1405.
349. Prado-Gonjal J. Microwave-hydrothermal synthesis of the multiferroic BiFeO₃ / Prado-Gonjal J., Villafuerte-Castrejón M.E., Fuentes L., Morán E. // Materials Research Bulletin – 2009. – Т. 44 – № 8 – С.1734–1737.
350. Dutta D.P. Effect of doping on the morphology and multiferroic properties of BiFeO₃ nanorods. / Dutta D.P., Jayakumar O.D., Tyagi A.K., Girija K.G., Pillai C.G.S., Sharma G. // Nanoscale – 2010. – Т. 2 – № 7 – С.1149–54.
351. Shetty S. Size effect study in magnetoelectric BiFeO₃ system / Shetty S., Palkar V., Pinto R. // Pramana – 2002. – Т. 58 – № 5-6 – С.1027–1030.
352. Das N. Nanosized bismuth ferrite powder prepared through sonochemical and microemulsion techniques / Das N., Majumdar R., Sen A., Maiti H.S. // Materials Letters – 2007. – Т. 61 – № 10 – С.2100–2104.
353. Ghosh S. Low-Temperature Synthesis of Nanosized Bismuth Ferrite by Soft Chemical Route / Ghosh S., Dasgupta S., Sen A., Sekhar Maiti H. // Journal of the American Ceramic Society – 2005. – Т. 88 – № 5 – С.1349–1352.
354. Farhadi S. Bismuth ferrite (BiFeO₃) nanopowder prepared by sucrose-assisted combustion method: A novel and reusable heterogeneous catalyst for acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions / Farhadi S., Zaidi M. // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2009. – Т. 299 – № 1-2 – С.18–25.
355. Popa M. Synthesis and Structural Characterization of Single-Phase BiFeO₃ Powders from a Polymeric Precursor / Popa M., Crespo D., Calderon-Moreno J.M., Preda S., Fruth V. // Journal of the American Ceramic Society – 2007. – Т. 90 – № 9 – С.2723–2727.
356. Yuan G.L. Structural transformation and ferroelectromagnetic behavior in single-phase Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ multiferroic ceramics / Yuan G.L., Or S.W., Liu J.M., Liu Z.G. // Applied Physics Letters – 2006. – Т. 89 – № 5 – С.052905.
357. Gabbasova Z.V. BiRFeO₃ (R=rare earth): a family of novel magnetoelectrics / Gabbasova Z.V., Kuzmin M.D., Krynetskii I.B., Zvezdin A.K., Dubenko I.S., Murashov V.A., Rakov D.N. // Physics Letters,

Section A: General, Atomic and Solid State Physics – 1991. – Т. 158 – С.491–498.

358. Jeon N. Enhanced multiferroic properties of single-phase BiFeO₃ bulk ceramics by Ho doping / Jeon N., Rout D., Kim I.W., Kang S.-J.L. // *Applied Physics Letters* – 2011. – Т. 98 – № 7 – С.072901.
359. Khomchenko V.A. Rhombohedral-to-orthorhombic transition and multiferroic properties of Dy-substituted BiFeO₃ / Khomchenko V.A., Karpinsky D. V., Kholkin A.L., Sobolev N.A., Kakazei G.N., Araujo J.P., Troyanchuk I.O., Costa B.F.O., Paixão J.A. // *Journal of Applied Physics* – 2010. – Т. 108 – № 7 – С.074109.
360. Palkar V.R. Magnetoelectricity at room temperature in the Bi_{0.9-x}Tb_xLa_{0.1}FeO₃ system / Palkar V.R., Kundaliya D.C., Malik S.K., Bhattacharya S. // *Physical Review B* – 2004. – Т. 69 – № 21 – С.212102.
361. Xu J. Structure transition and enhanced multiferroic properties of Dy-doped BiFeO₃ / Xu J., Ye G., Zeng M. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – Т. 587 – С.308–312.
362. Воробьев Г.П. Магнитоэлектрический эффект и несоизмеримые спиновые структуры в системе La_xBi_{1-x}FeO₃ / Воробьев Г.П., Звездин А.К., Кадомцева А.М., Попов Ю.Ф., Мурашов В.А., Черненко Ю.П. // *ФТТ* – 1995. – Т. 37 – № 8 – С.2428–2432.
363. Троянчук И.О. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO₃ / Троянчук И.О., Бушинский М.В., Чобот А.Н., Мантыцкая О.С., Терешко Н.В. // *Письма в ЖЭТФ* – 2009. – Т. 89 – № 4 – С.204–208.
364. Покатилов В.С. Исследование мультиферроика Bi_{0.8}La_{0.2}FeO₃ методом эффекта Мёссбауэра на ядрах ⁵⁷Fe / Покатилов В.С., Сигов А.С., Коновалова А.О. // *Письма в ЖЭТФ* – 2011. – Т. 94 – № 9 – С.757–761.
365. Wang N. Multiferroic properties of modified Bi Fe O₃ – Pb Ti O₃ -based ceramics: Random-field induced release of latent magnetization and polarization / Wang N., Cheng J., Pyatakov A., Zvezdin A.K., Li J.F., Cross L.E., Viehland D. // *Physical Review B* – 2005. – Т. 72 – № 10 – С.104434.
366. Троянчук И.О. Условия реализации полярного слабоферромагнитного состояния в мультиферроиках типа BiFeO₃ / Троянчук И.О., Бушинский М.В., Терешко Н.В., Ковецкая М.И. // *Письма в ЖЭТФ* – 2011. – Т. 93 – № 9 – С.570–574.
367. Yuan G.L. Enhanced piezoelectric and pyroelectric effects in single-phase multiferroic Bi_{1-x}Nd_xFeO₃ (x=0–0.15) ceramics / Yuan G.L., Or S.W. // *Applied Physics Letters* – 2006. – Т. 88 – № 6 – С.062905.
368. Кузнецов М.А. Магнитоэлектрические и нелинейно-оптические свойства пленок BiFeO₃, допированных неодимом / Кузнецов М.А. // *Нано- и микросистемная техника* – 2007. – Т. 12 – С.20–22.
369. Fujino S. Combinatorial discovery of a lead-free morphotropic phase boundary in a thin-film piezoelectric perovskite / Fujino S., Murakami M., Anbusathaiah V., Lim S.-H., Nagarajan V., Fennie C.J., Wuttig M., Salamanca-Riba L., Takeuchi I. // *Applied Physics Letters* – 2008. – Т. 92 – № 20 – С.202904.
370. Palkar V.R. Observation of room-temperature magnetoelectric coupling in pulsed-laser-deposited Bi_{0.6}Tb_{0.3}La_{0.1}FeO₃ thin films / Palkar V.R., Kumara K.G., Malik S.K. // *Applied Physics Letters* – 2004. – Т. 84 – № 15 – С.2856.
371. Qi X. Greatly reduced leakage current and conduction mechanism in aliovalent-ion-doped BiFeO₃ / Qi X., Dho J., Tomov R., Blamire M.G., MacManus-Driscoll J.L. // *Applied Physics Letters* – 2005. – Т. 86 – № 6 – С.062903.
372. Palkar V.R. BiFeO₃ thin films: Novel effects / Palkar V.R., Pinto R. // *Pramana* – 2002. – Т. 58 – № 5-6 – С.1003–1008.
373. Poghossian A.S. Bismuth ferrites: New materials for semiconductor gas sensors / Poghossian A.S., Abovian H.V., Avakian P.B., Mkrtchian S.H., Haroutunian V.M. // *Sensors and Actuators B: Chemical* – 1991. – Т. 4 – № 3-4 – С.545–549.
374. Khomchenko V.A. Doping strategies for increased performance in BiFeO₃ / Khomchenko V.A., Kiselev D.A., Kopcewicz M., Maglione M., Shvartsman V.V., Borisov P., Kleemann W., Lopes A.M.L., Pogorelov Y.G., Araujo J.P., Rubinger R.M., Sobolev N.A., Vieira J.M., Kholkin A.L. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2009. – Т. 321 – № 11 – С.1692–1698.

375. Kumar M. Study of room temperature magnetoelectric coupling in Ti substituted bismuth ferrite system / Kumar M., Yadav K.L. // *Journal of Applied Physics* – 2006. – Т. 100 – № 7 – С.074111.
376. Cheng Z.X. A way to enhance the magnetic moment of multiferroic bismuth ferrite / Cheng Z.X., Wang X.L., Du Y., Dou S.X. // *Journal of Physics D: Applied Physics* – 2010. – Т. 43 – № 24 – С.242001.
377. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: I. Structure Type of $\text{CaBi}_2\text{B}_2\text{O}_9$. / Aurivillius B. // *Ark. Kemi.* – 1949. – Т. 1 – № 54 – С.463–480.
378. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices II. Structure of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$. / Aurivillius B. // *Ark. Kemi* – 1949. – Т. 1 – № 58 – С.499–512.
379. Aurivillius B. Mixed Bismuth Oxides with Layer Lattices: III. Structure Type of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{13}$ / Aurivillius B. // *Ark. Kemi* – 1950. – Т. 2 – № 37 – С.512–527.
380. Смоленский Г.А. Новая группа сегнетоэлектриков (со слоистой структурой) / Смоленский Г.А., Исупов В.А., Аграновская А.И. // *ФТТ* – 1959. – Т. 1 – № 1 – С.169–170.
381. Boullay P. Toward a Unified Approach to the Crystal Chemistry of Aurivillius-Type Compounds. / Boullay P., Trolliard G., Mercurio D., Perez-Mato J.M., Elcoro L. // *Journal of Solid State Chemistry* – 2002. – Т. 164 – № 2 – С.252–260.
382. Александров К.С. Перовскиты. Настоящее и будущее. (Многообразие прафаз, фазовые превращения, возможности синтеза новых соединений) / К. С. Александров, Б. В. Безносиков – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 231с.
383. Aleksandrov, K. S. Beznosikov B. V. Possible new phases in layered perovskite-like crystals (crystal-chemical prognosis) [Электронный ресурс]. URL: <http://test.kirensky.ru/eng/papers/preprint/ep813f.pdf>.
384. Александров К.С. Прогноз новых перовскитоподобных кристаллов / Александров К.С., Безносиков Б.В. // *Электронный журнал “Исследовано в России”* – 2002. – № 5 – С.720–729.
385. Морозов М.И. Синтез соединений типа $\text{Am-1Bi}_2\text{MmO}_{3m+3}$ в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ / Морозов М.И., Гусаров В.В. // *Неорганические материалы* – 2002. – Т. 38 – № 7 – С.867–874.
386. Krzhizhanovskaya M. Aurivillius Phases in the $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{BiFeO}_3$ System: Thermal Behaviour and Crystal Structure / Krzhizhanovskaya M., Filatov S., Gusarov V., Paufler P., Bubnova R., Morozov M., Meyer D.C. // *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* – 2005. – Т. 631 – № 9 – С.1603–1608.
387. Ломанова Н.А. Свойства фаз Ауривиллиуса в системе $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}\text{-BiFeO}_3$ / Ломанова Н.А., Морозов М.И., Л. У.В., Гусаров В.В. // *Неорганические материалы* – 2006. – Т. 42 – № 2 – С.225–231.
388. Srinivas A. Study of magnetic and magnetoelectric measurements in bismuth iron titanate ceramic— $\text{Bi}_8\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ / Srinivas A., Kim D.-W., Hong K.S., Suryanarayana S.V. // *Materials Research Bulletin* – 2004. – Т. 39 – № 1 – С.55–61.
389. Srinivas A. Study of piezoelectric, magnetic and magnetoelectric measurements on $\text{SrBi}_3\text{Nb}_2\text{FeO}_{12}$ ceramic / Srinivas A., Boey F., Sritharan T., Kim D.W., Hong K.S., Suryanarayana S.V. // *Ceramics International* – 2004. – Т. 30 – № 7 – С.1431–1433.
390. Prasad N.. Magnetic and magnetoelectric measurements on rare-earth-substituted five-layered $\text{Bi}_6\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_{18}$ compound / Prasad N., Kumar G.. // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* – 2000. – Т. 213 – № 3 – С.349–356.
391. Prasad N.V. Low temperature magnetoelectric measurements on rare earth substituted bismuth layered structure ferroelectromagnetic ceramic / Prasad N.V., Kumar G.S. // *Materials Science and Engineering: B* – 2004. – Т. 108 – № 3 – С.194–199.
392. Laugier J., Vochu B. Программа уточнения параметров CELREF3. www.ccp14.ac.uk/ccp/web/mirrors/lmgp/laugier/bochu/.
393. Ковба Л.М. Рентгенофазовый анализ / Л. М. Ковба, В. К. Трунов – Москва: Изд-во Моск. Ун-та, 1976. – 160с.
394. Лаврухина А.К. Аналитическая химия марганца / А. К. Лаврухина, Л. В. Юкина – Москва: Наука, 1974. – 221с.
395. BRACKE L.P.M. A broadband magneto-electric transducer using a composite material / BRACKE L.P.M., VLIET R.G. VAN // *International Journal of Electronics* – 2007. – Т. 51 – № 3 – С.255–262.

396. Сахненко В.П. Энергетическая кристаллография твердых растворов соединений кислородно-октаэдрического типа и моделирование керамических материалов / В. П. Сахненко, Л. А. Дергунова, Н. В. Резниченко – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1999. – 324с.
397. Bikyashv E.A. Influence of Bismuth Cations on the Synthesis and Ordering Behavior of Lead Magnesium Niobate and Barium Magnesium Niobate / Bikyashv E.A., Lisnevskaya I. V. // *Inorganic Materials* – 2005. – Т. 41 – № 11 – С.1222–1227.
398. Химическая Энциклопедия В 5 Томах / / под ред. И.Л. Кнунянц, Н.С. Зефирова. – Москва: Советская Энциклопедия, 1988-1999.
399. Nakamoto K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds / K. Nakamoto – New York: Wiley, 1986. – 536с.
400. Николаев А.Ф. Водорастворимые полимеры / А. Ф. Николаев, Г. И. Охрименко – Ленинград: Химия, 1979. – 144с.
401. Yan S. Study on the synthesis of NiZnCu ferrite nanoparticles by PVA sol-gel method and their magnetic properties / Yan S., Yin J., Zhou E. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2008. – Т. 450 – № 1-2 – С.417–420.
402. Piekarczyk W. Solid State Electrochemical Study of Phase Equilibria and Thermodynamics of the Ternary System Y-Fe-O at Elevated Temperatures / Piekarczyk W., Weppner W., Rabenau A. // *Zeitschrift für Naturforschung A* – 1979. – Т. 34 – № 4.
403. Phapale S. Standard enthalpy of formation and heat capacity of compounds in the pseudo-binary Bi₂O₃-Fe₂O₃ system / Phapale S., Mishra R., Das D. // *Journal of Nuclear Materials* – 2008. – Т. 373 – № 1-3 – С.137–141.
404. Deng J. Bismuth Iron Oxide Nanoparticles as Photocatalyst for Solar Hydrogen Generation from Water / Deng J., Banerjee S., Mohapatra S.K., Smith Y.R., Misra M. // *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications* – 2011. – Т. 1 – № 10 – С.1–10.
405. Speranskaya E.I. The phase diagram of the system bismuth oxide-ferric oxide / Speranskaya E.I., Skorikov V.M., Rode E.Y., Terekhova V.A. // *Bulletin of the Academy of Sciences, USSR Division of Chemical Science* – 1965. – Т. 14 – № 5 – С.873–874.
406. Maître A. Experimental study of the Bi₂O₃-Fe₂O₃ pseudo-binary system / Maître A., François M., Gachon J.C. // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* – 2004. – Т. 25 – № 1 – С.59–67.
407. Pechini M.P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor / Pechini M.P. // *Patent US* – 1967.
408. Горощенко Я.Г. Химия титана, ч.2 / Я. Г. Горощенко – Киев: Наукова думка, 1972. – 288с.
409. Лушейкин Г.А. Модельные представления пьезоэффекта, податливости и диэлек-трической проницаемости в полимерных композициях / Лушейкин Г.А., Лазарева Н.А., Астафьев А.В. // В сб.: Сегнето- и пьезоматериалы в ускорении научно-технического прогресса. М. – 1987. – С.33–40.
410. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы / Л. М. Витинг – Москва: Изд-во Моск. Ун-та, 1991. – 224с.
411. Li H.-T. Sinterability, crystal structure and piezoelectric properties of lead-free [Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+x}]NbO₃ piezoelectric ceramics / Li H.-T., Cao Q., Wang F., Zhang M.-H., Yu Q., Dong R.-Y. // *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 634 – С.163–167.
412. Петров В.М. Магнитоэлектрическая восприимчивость многослойного феррит пьезоэлектрического композита / Петров В.М. // *Вестник НовГУ, серия Естественные и технические науки* – 2004. – № 26 – С.19–23.
413. Торопов Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем, В. 1 / Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, В. В. Лапин, И. Н. Курцева – Ленинград: Химия, 1969. – 829с.
414. Акимов Г.Я. Особенности фазовых превращений в мелкодисперсном диоксиде циркония, деформированном высоким гидростатическим давлением / Акимов Г.Я., Тимченко В.М., Горелик И.В. // *ФТТ* – 1994. – Т. 36 – № 12 – С.3582–3586.
415. Раевский И.П. Влияние упорядочения катионов на температуру антиферромагнитного фазового перехода в PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O₃ / Раевский И.П., Китаев В.В., Брюгеман С.А. // *Известия РАН, сер. физ.* – 2003. – Т. 67 – № 7 – С.962–964.

416. Shannon R.. Effective ionic radii in oxides and fluorides / Shannon R., Prewitt C.T. // Acta Cryst. B – 1969. – T. 25 – C.925–945.
417. Wu H.-Z. Enhanced piezoelectric properties of Aurivillius-type sodium lanthanum bismuth titanate ($\text{Na}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Bi}_4\text{Ti}_4\text{O}_{15}$) by B-site manganese modification / Wu H.-Z., Wang C.-M., Guo Z.-L., Zhao T.-L., Wang Y.-M. // Ceramics International – 2015. – T. 41 – № 4 – C.5492–5497.
418. Choudhury D. Near-Room-Temperature Colossal Magnetodielectricity and Multiglass Properties in Partially Disordered $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ / Choudhury D., Mandal P., Mathieu R., Hazarika A., Rajan S., Sundaresan A., Waghmare U. V., Knut R., Karis O., Nordblad P., Sarma D.D. // Physical Review Letters – 2012. – T. 108 – № 12 – C.127201.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (Полный список научных публикаций автора)

1. Лупейко Т.Г. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства керамических материалов типа пьезоэлектрик-феррит / Лупейко Т.Г., Лопатина И.Б., Козырева (Лисневская) И.В., Дербаремдикер Л.А. // Неорганические материалы – 1992. – Т. 28 – № 3 – С.632–636.
2. Lopatin S. Magnetolectric PZT/ferrite composite materials / Lopatin S., Lopatina I., Lisnevskaya I. // The theses of the reports II International conferences on magnetolectric interaction phenomena in crytalls. Askona (Switzerland). 13-18 September. – 1993. – С.22.
3. Bichurin M.I. Magnetolectric properties of composite materials / Bichurin M.I., Petrov V.M., Kornev I.A., Lisnevskaya I. V., Lupeyko T.G. // The thesis of the reports of International symposium and exhibition «Ferro-, piezoelectric materials and their applications». Moscow – 1994. – С.32.
4. Lopatin S. Magnetolectric PZT/ferrite composite materials / Lopatin S., Lopatina I., Lisnevskaya I. // Ferroelectrics – 1994. – Т. 162 – № 1-4 – С.115–118.
5. Лупейко Т.Г. Магнитоэлектрические композиционные материалы на основе цирконата-титаната свинца и феррита никеля / Лупейко Т.Г., Лопатин С.С., Лисневская И.В., Звягинцев Б.И. // Неорганические материалы – 1994. – Т. 30 – № 11 – С.1450–1453.
6. Лупейко Т.Г. Слоистые магнитоэлектрические композиты на основе феррита никеля и цирконата-титаната свинца / Лупейко Т.Г., Лисневская И.В., Чхеидзе М.Д., Звягинцев Б.И. // Неорганические материалы – 1995. – Т. 31 – № 9 – С.1245–1248.
7. Бичурин М.И. Магнитоэлектрические свойства композиционных материалов / Бичурин М.И., Петров В.М., Корнев И.А., Лисневская И.В., Игнатьева Е.Ю., Фомин О.Г. // Вестник НовГУ – 1996. – № 3 – С.3–8.
8. Bichurin M.I. Magnetic resonance in composite magnetolectrics / Bichurin M.I., Kornev I.A., Lisnevskaya I. V., Petrov V.M. // The theses of the reports III International conferences on magnetolectric interaction phenomena in crystals. Novgorod. 16-20 September. – 1996. – С.53.
9. Bichurin M.I. Investigation of magnetolectric interaction in composite / Bichurin M.I., Kornev I.A., Petrov V.M., Lisnevskaya I. V. // Ferroelectrics – 1997. – Т. 204 – № 1 – С.289–297.
10. Лупейко Т.Г. Взаимодействие в системе цирконат-титанат свинца - железиттриевый гранат / Лупейко Т. Г., Лисневская И. В., Чернышев А. В. // Неорг. матер. – 2000. – Т. 36 – № 1 – С.97–98.
11. Бикяшев Э.А. Влияние Nb⁵⁺ на дипольное упорядочение в керамике Pb_{(1-x)/2}Zr_(1-x)Nb_xO₃ / Бикяшев Э.А., Лисневская И.В. // Тез. докл. “Химия твердого тела и функциональные материалы”, 25-28 октября, Екатеринбург – 2004. – С.47.
12. Бикяшев Э.А. Сверхструктурное упорядочение в магнониобате свинца, легированном иттрием / Бикяшев Э.А., Лисневская И.В., Жорина И.А. // Тез. докл. “Химия твердого тела и функциональные материалы”, 25-28 октября, Екатеринбург – 2004. – С.243.
13. Bikyashv E.A. Influence of Bismuth Cations on the Synthesis and Ordering Behavior of Lead Magnesium Niobate and Barium Magnesium Niobate / Bikyashv E.A., Lisnevskaya I. V. // Inorganic Materials – 2005. – Т. 41 – № 11 – С.1222–1227.
14. Bikyashv E.A. A-and B-site solubilities of trivalent rare-earth cations and B-site cation ordering in lead magnesium niobate / Bikyashv E.A., Lisnevskaya I. V., Zhorina I. V. // Inorganic Materials – 2006. – Т. 42 – № 9 – С.1006–1011.

15. Лисневская И. В. Межфазные взаимодействия и свойства композитов $Y_3Fe_5O_{12}/Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$ / Лисневская И. В., Боброва И. А., Бикяшев Э. А., Лупейко Т. Г. // Неорг. матер. – 2006. – Т. 42 – № 10 – С.1257–1261.
16. Бикяшев Э.А. Роль катионов висмута в процессах синтеза и упорядочения в магнониобате свинца / Бикяшев Э.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов 9-го Международного симпозиума ОДРО-9 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Лоо, 19-23 сентября – 2006. – С.203–206.
17. Бикяшев Э.А. Растворимость трехзарядных катионов в А- и В-подрешетках магнониобата свинца и сверх-структурное упорядочение / Бикяшев Э.А., Лисневская И.В., Жорина И.А. // Сборник трудов 9-го Международного симпозиума ОДРО-9 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Лоо, 19-23 сентября – 2006. – С.199–202.
18. Бикяшев Э.А. Влияние небольших добавок Ba^{2+} и Nb^{5+} на стабилизацию сегнето-электрической фазы в морфо-тропных твердых растворах PZSTN / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов VI Междунар. научной конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нано-технологии», г. Пятигорск, 17-22 сентября – 2006. – С.35–37.
19. Бикяшев Э.А. Влияние La^{3+} и внешнего электрического поля на стабилизацию СЭ и АСЭ состояния в твердых растворах состава $Pb_{1-1,5p}La_p[Zr_{1-x}ySn_xTi_y]O_3$ / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов 9-го Междунар. симпозиума ОМА-9 «Упорядочение в минералах и сплавах», г. Лоо, 12-16 сентября – 2006. – С.263–264.
20. Бикяшев Э.А. Температурные фазовые переходы в твердых растворах $Pb[Zr_{0,695-x}Sn_{0,3}Ti_xNb_{0,05}]O_3$ / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В., Лупейко Т.Г. // Сборник трудов 9-го Междунар. симпозиума ОМА-9 «Упорядочение в минералах и сплавах», г. Лоо, 12-16 сентября – 2006. – С.106–107.
21. Bikyashv E.A. Properties of fluorine-doped $PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$ ceramics / Bikyashv E.A., Lisnevskaya I. V., Prusakova M.G., Maslennikov V.G. // Inorganic Materials – 2007. – Т. 43 – № 8 – С.910–915.
22. Бикяшев Э.А. Температурные и полевые фазовые переходы в морфотропных антисегнетоэлектрических твердых растворах цирконат-станнат-магнониобат свинца, легированных ионами лантана / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов 10-го Междунар. Симпозиума ОДРО-10 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Лоо, 12-17 сентября – 2007. – С.68–72.
23. Бикяшев Э.А. Температурные и полевые переходы в твердых растворах цирконат свинца-станнат свинца-сегнетоэлектрик / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В., Глумова О.М. // Сборник трудов VII Междунар. Научн. Конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», г. Пятигорск, 17-22 сентября – 2007. – С.378–380.
24. Bikyashv E.A. Phase transformations of $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.95-x}Sn_{0.05}(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_y]O_3$ solid solutions / Bikyashv E.A., Reshetnikova E.A., Lisnevskaya I. V., Lupeiko T.G. // Inorganic Materials – 2008. – Т. 44 – № 6 – С.615–621.
25. Бикяшев Э.А. Дипольноупорядоченные фазовые состояния в системе $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{1-x}ySn_x(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_y]O_3$ / Бикяшев Э.А., Решетникова Е.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов VIII Междунар. Научн. Конф. «Химия твердого тела и современные микро- и нанотехнологии», г. Пятигорск, 14-19 сентября – 2008. – С.262–263.
26. Bikyashv E.A. Electric-field effect on phase transitions in $Pb_{0.995}La_{0.005}[Zr_{0.9-x}Sn_{0.1}Ti_y]O_3$ and $Pb_{0.9975}[Zr_{0.895-x}Sn_{0.1}Ti_yNb_{0.005}]O_3$ solid solutions / Bikyashv E.A., Reshetnikova E.A., Lisnevskaya I. V., Lupeiko T.G., Tolstunov M.I. // Inorganic Materials – 2009. – Т. 45 – № 5 – С.550–554.

27. Лисневская И. В. Низкотемпературный метод синтеза мультиферроика BiFeO_3 / Лисневская И.В., Петрова А.В. // Неорг. матер. – 2009. – Т. 45 – № 8 – С.1001-1005.
28. Лисневская И.В. Новый низкотемпературный метод синтеза мультиферроика BiFeO_3 / Лисневская И.В., Петрова А.В. // Сборник трудов 12-го Междунар. Симпозиума ODPO-12 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Лоо, 12-17 сентября – 2009. – С.81–84.
29. Лисневская И. В. Сравнение свойств магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 + $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, изготовленных с использованием золь-гель-методов синтеза компонентов / Лисневская И. В., Боброва И. А., Лупейко Т. Г. // ЖНХ – 2012. – Т. 57 – № 1 – С.91–96.
30. Лисневская И. В. Низкотемпературный золь-гель-синтез модифицированного феррита никеля / Лисневская И. В., Боброва И. А., Петрова А. В., Лупейко Т. Г. // ЖНХ – 2012. – Т. 57 – № 4 – С.535–539.
31. Лисневская И. В. Стержневые магнитоэлектрические композиты ЦТС-36/ $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ со связностями 1-3, 3-1 и 1-1 / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г. // Неорг. матер. – 2012. – Т. 48 – № 4 – С.482–487.
32. Лисневская И.В. Низкотемпературный золь-гель-синтез феррита никеля в присутствии нитрата аммония / Лисневская И.В., Боброва И.А. // Научные труды SWORLD, Издательство: ООО “Научный мир”, (Иваново), Т. 42, № 1 – 2013. – С.104–108.
33. Лисневская И. В. Золь–гель-синтез манганитов свинца-лантана и бария- или стронция-лантана / Лисневская И. В., Лупейко Т. Г., Бимбад А.С., Карюков Е.В. // Неорг. матер. – 2014. – Т. 50 – № 12 – С.1242–1246.
34. Лисневская И. В. Влияние типа связности, природы пьезоматериала и толщины стержней на свойства магнитоэлектрических композитов 50 об. % ЦТС/50 об. % $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г., Лагунова Н.Г. // Неорг. матер. – 2014. – Т. 50 – № 7 – С.778–783.
35. Боброва И.А. Золь-гель-синтез железо-иттриевого граната / Боброва И.А., Лисневская И.В. // Третья международная конференция стран СНГ «Золь-гель-синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем», г. Суздаль, 8-12 сентября – 2014. – С.187–189.
36. Лисневская И.В. Сравнение свойств магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 – $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$, изготовленных различными способами / Лисневская И.В., Боброва И.А. // Современное состояние естественных и технических наук. Издательство: ООО “Издательство ”Спутник+”, Москва – 2014. – № 13 – С.52–56.
37. Chirkova D. V. The Doping of Antimony Sulphoiodide by Bromide Anions in Aqueous Soluti / Chirkova D. V., Lupeyko T.G., Lisnevskaya I. V. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Azov, May19-22 – 2015. – С.76.
38. Lisnevskaya I. V. Gel Polyvinyl Alcohol-Based Synthesis of Magnetic and Multiferroic Materials / Lisnevskaya I. V., Bobrova I.A. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Azov, May19-22 – 2015. – С.148.
39. Лисневская И. В. Синтез железоиттриевого граната из гелей на основе поливинилового спирта / Лисневская И.В., Боброва И.А., Лупейко Т.Г. // ЖНХ – 2015. – Т. 60 – № 4 – С.496–500.
40. Лисневская И. В. Синтез мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$ / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г., Бикишев Э.А. // ЖНХ – 2015. – Т. 60 – № 2 – С.176-182.

41. Lisnevskaya I. V. Rod Multiferroicity Dual-Phase Structures Piezoelectric Material – Magnetostrictive Ferrite / Lisnevskaya I. V., Lupeiko. T.G. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Azov, May19-22 – 2015. – С.149.
42. Lisnevskaya I. V. Synthesis Problems of Multiferroic BiFe_{0.5}B_{0.5}O₃ / Lisnevskaya I. V., Lupeyko T.G., Bikyashev E.A. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Azov, May19-22 – 2015. – С.150.
43. Lisnevskaya I.V. Lithium sodium potassium niobate-modified nickel ferrite lead-free magnetoelectric composite ceramics / Lisnevskaya I.V., Myagkaya K.V., Bobrova I.A. // *Ceramics International* – 2015. – Т. 41 – № 10 – С.15217–15221.
44. Лисневская И.В. Золь-гель-синтез мультиферроиков ортоферрита и ферроманганита висмута / Лисневская И.В. // Третий международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)”, Туапсе, 2-6 сентября – 2015. – С.284–287.
45. Лисневская И.В. Низкотемпературный синтез нанопорошков модифицированного феррита никеля и железо-иттриевого граната / Лисневская И.В., Боброва И.А. // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» г. Иваново, 29 июня - 3 июля – 2015. – С.89–90.
46. Лисневская И.В. Влияние типа связности на свойства магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 – железо-иттриевый гранат / Лисневская И.В., Боброва И.А., Агамирзоева М.Р. // Третий международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)”, Туапсе, 2-6 сентября – 2015. – С.280–283.
47. Лисневская И.В. Межфазное взаимодействие и электрофизические свойства бессвинцовых магнитоэлектрических композитов (100-х) масс.% BaTiO₃ + х масс.% La_{0.7}Ba_{0.3}MnO₃ / Лисневская И.В., Дохоян О.В. // Третий международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)”, Туапсе, 2-6 сентября – 2015. – С.275–279.
48. Лисневская И.В. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства стержневых композитов 50 об.% ЦТС-36 – 50 об.% NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-d} / Лисневская И.В., Мягкая К.В. // Третий международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)”, Туапсе, 2-6 сентября – 2015. – С.17–19.
49. Лисневская И.В. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства бессвинцовых двухфазных мультиферроичных материалов «ниобат лития-натрия-калия – модифицированный феррит никеля / Лисневская И.В., Мягкая К.В. // Третий международный молодежный симпозиум “Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)”, Туапсе, 2-6 сентября – 2015. – С.20–23.
50. Чиркова Д.В. Получение твердых растворов SbSI_{1-x}Br_x в процессе синтеза в водной среде / Чиркова Д.В., Лупейко Т.Г., Лисневская И.В. // XII Всероссийская конференция с международным участием «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах. От эффектов в растворах к новым материалам» г. Иваново, 29 июня - 3 июля – 2015. – С.272.
51. Lisnevskaya I. V. Investigation of the influence of various factors on the dielectric, piezoelectric, and magnetoelectric properties of 1-3, 3-1, and 1-1 multiferroic composites / Lisnevskaya I. V.,

Lupeiko. T.G., Myagkaya K. V. // Journal of Composite Materials – Published online before print April 26, 2016, doi: 10.1177/0021998316646170.

- 52. Lisnevskaya I. V. Structural and Magnetoelectric Behavior of Lanthanum Manganite-Based Multiferroic Heterostructures / Lisnevskaya I. V., Bobrova I.A., Lupeiko. T.G., Dochoyan O. V. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. – Published online before print September 20, 2016, doi: 10.1111/ijac.12592.**
- 53. Lisnevskaya I.V. Synthesis of magnetic and multiferroic materials from polyvinyl alcohol-based gels / Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2016. – Т. 397 – С.86–95.**
- 54. Lisnevskaya I.V. $Y_3Fe_5O_{12}/Na,Bi,Sr$ -doped PZT particulate magnetoelectric composites / Lisnevskaya I.V., Bobrova I.A., Lupeiko T.G., Agamirzoeva M.R., Myagkaya K.V. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials – 2016. – Т. 405 – С.62–65.**
- 55. Lupeiko T.G. Synthesis of $SbSBr$ and $SbSI_{1-x}Br_x$ in water solution / Lupeiko T.G., Chirkova D. V., Lisnevskaya I. V. // Ferroelectrics – 2016. – Т. 493 – № 1 – С.183–190.**
- 56. Боброва И.А. Магнитоэлектрическая активность двухфазных композитов ЦТСНВ-1 – $Ni_{0,9}Co_{0,1}Cu_{0,1}Fe_{1,9}O_{4-\delta}$ / Боброва И.А., Лисневская И.В. // Сборник трудов XX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, 26-30 сентября 2016 г., г. Екатеринбург – Т. 2а – С.194.**

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (Список сокращений)

МЭ – магнитоэлектрик, магнитоэлектрический

ПВС – поливиниловый спирт

ICSD – inorganic crystal structure database, база данных неорганических веществ

T_C – температура (точка) Кюри

T_N – температура (точка) Нееля

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость вдоль направления поляризации,

K_p, K_t – радиальный и толщинный коэффициенты электромеханической связи,

$-d_{31}, d_{33}$ – пьезомодули, пКл/Н

$-g_{31}, g_{33}$ – пьезочувствительности, мВ·м/Н

s_{11}^E – упругая податливость, Па⁻¹ или м²/Н.

$\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь

$Y_{31}^{Ю}$ – модуль Юнга, Па

v_1^E – скорость звука, км/с

ГП – параметры приведены для керамики, изготовленной методом горячего прессования,

$\mu_0 J_s$ – составляющая магнитной индукции, Тл

H_c – напряженность коэрцитивного магнитного поля, А/м

μ' – магнитная проницаемость

ρ – плотность, г/см³

R – удельное электрическое сопротивление, Ом·м

B_s – индукция насыщения, Гс

$\Delta E/\Delta H$ – коэффициент магнитоэлектрического преобразования, мВ/(см·Э)