

На правах рукописи



**ЛИСНЕВСКАЯ ИННА ВИКТОРОВНА**

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

02.00.01 – неорганическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Ростов-на-Дону – 2016

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет»

Научный консультант: доктор химических наук, профессор  
**Лупейко Тимофей Григорьевич**

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
**Конаков Владимир Геннадьевич**,  
профессор кафедры физической химии института  
химии ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

доктор химических наук, профессор  
**Кочкаров Жамал Ахматович**,  
профессор кафедры неорганической и физической  
химии ФГБОУ ВПО «Кабардино-Балкарский  
государственный университет им. Х.М. Бербекова»

доктор химических наук, профессор  
**Гасаналиев Абдула Магомедович**  
директор НИИ общей и неорганической химии  
ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный  
педагогический университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт общей и неорганической  
химии им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва)

Защита диссертации состоится «27» апреля 2017 г. в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.10 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149, ауд.231

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149 и на сайте <http://www.kubsu.ru>

Автореферат разослан «    » января 2017 г.

Учёный секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Шкирская С.А.

## Общая характеристика работы

### 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, принцип действия которых основан на явлении электромагнитной индукции. К настоящему времени они достаточно хорошо разработаны, их характеристики достигли практически предельных значений. Преобразование информации, представленной в форме намагниченности, в электрическое напряжение и обратно является также основной задачей спинтроники – современной отрасли микроэлектроники, использующей транспортные свойства спинполяризованных электронов. На текущий момент данная задача требует 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 – магнитострикционный феррит» (магнитоэлектрических (МЭ) композитах). Данные объекты на уровне материала обладают способностью преобразовывать энергию магнитного поля в электрические сигналы и наоборот, что обеспечивает им экономичность и быстродействие.

Впервые предположение о возможности сосуществования магнитного и электрического порядка в однородном кристаллическом теле было сделано Пьером Кюри [1]. В 1960 году Д. Н. Астровым был открыт первый из однофазных мультиферроиков, оксид хрома (III) [2]. 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 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 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 технических устройств.

Исследования МЭ композитов начались в 1970-е годы в Голландии сотрудниками научно-исследовательской лаборатории фирмы "Philips" [3], а с 1990-х годов наблюдается нарастающая волна интереса к данным объектам. 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, исследован целый ряд феррит-пьезоэлектрических систем, изучены пьезоэлектрические, магнитные и МЭ свойства множества двухфазных композитов, накоплен обширный фактический материал. В то же время 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); вопросы химического межфазного взаимодействия рассматриваются, как правило, довольно поверхностно, не уделяется должного внимания 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  $\sim 10$  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  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ , железиттриевого граната (ЖИГ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ), манганита свинца-лантана  $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$ ) 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  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$  и  $BiFeO_3$  может быть осуществлен при рекордно низких температурах –  $\sim 120$  и  $\sim 200^\circ C$  соответственно. Температуры синтеза  $Y_3Fe_5O_{12}$  и  $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$  составляют  $700$  и  $600^\circ C$  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  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  с  $x = 0-0.2$ ) межфазное взаимодействие приводит к образованию новых флюоритоподобных фаз – кубического  $ZrO_2$  или  $Y_2Ti_2O_7$  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 удается 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 ферримагнитной 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 бессвинцовых 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, железиттриевого 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  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , манганита свинца-лантана  $\text{Pb}_{0.35}\text{La}_{0.65}\text{MnO}_3$ ) и мультиферроика  $\text{BiFeO}_3$  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 - магнитострикционный 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  $\text{BiFe}_{0.5}\text{B}_{0.5}\text{O}_3$  ( $\text{B} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Sc}, \text{Y}, [\text{Ni}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}], [\text{Ni}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.75}\text{W}_{0.25}], [\text{Mg}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}], [\text{Ni}_{0.67}\text{Nb}_{0.33}]$ ) со структурой перовскита.

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 магнитодиэлектрическим 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 ODPO-12 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (Лоо, 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 бессвинцовых 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 346 страницах машинописного текста, содержит 33 таблицы, 150 рисунков. Библиография включает 417 наименований работ отечественных и зарубежных авторов.

### **Содержание работы**

Литературный обзор состоит из четырех глав.

В **главе I** рассматриваются мультиферроичные системы и МЭ явления, их классификация, вопросы терминологии. МЭ взаимодействие в системах порождает множество эффектов, которые в соответствующих условиях могут быть обнаружены экспериментально. Наибольшее число публикаций посвящено исследованию 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. Характерным свойством мультиферроиков является также магнитодиэлектрический эффект, т.е. зависимость диэлектрической проницаемости от магнитного поля. Исследованию этих эффектов в мультиферроичных системах посвящена настоящая работа.

**Глава II** содержит информацию о гетерогенных мультиферроичных системах (МЭ композитах), общих принципах их конструирования, способах получения и свойствах МЭ гетероструктур «пьезоэлектрик – магнитострикционный феррит», проблемах взаимного легирования фаз композитов при совместном спекании.



По составу магнитострикционной оксидной компоненты можно выделить несколько больших групп гетерофазных мультиферроичных систем – композиты на основе (1) ферритов-шпинелей, (2) ферритов-гранатов и (3) лантансодержащих манганитов. По типу связности среди тех же систем можно выделить две большие категории – структуры со связностями 3-3, 0-3 и 3-0 (смесевые композиты) и анизотропные гетероструктуры со связностями 1-1, 1-3, 3-1 и 2-2 (стержневые и слоистые композиты).

Наиболее обширная информация накоплена по смесевым композитам на основе ферритов-шпинелей. В зависимости от природы пьезоэлектрической и магнитострикционной компонент, а также способа получения, состава двухфазной смеси, микроструктуры керамики и других факторов значения МЭ коэффициентов  $\Delta E/\Delta H$  композиционной керамики изменяются в довольно широких пределах – от долей до нескольких десятков мВ/(см·Э) [4], [5]. По сравнению со смесевыми композитами гетероструктуры с анизотропным характером расположения фаз обладают более высокими коэффициентами МЭ преобразования, как правило, выше 100 мВ/(см·Э) [6]. В последнее время предпринимаются активные попытки использования «мокрых» методов для изготовления МЭ композитов на основе ферритов-шпинелей [7], но пока нет ясности о преимуществах того или иного типа связности.

МЭ композиционные материалы на основе железоиттриевого граната (ЖИГ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ) и различных пьезоэлектрически активных материалов перспективны для использования в диапазоне СВЧ. Вследствие более слабых магнитострикционных свойств ферритов со структурой граната, данный вид композитов обладает и более низкими коэффициентами МЭ преобразования  $\Delta E/\Delta H$ , от долей единиц для смесевых композитов до полутора десятков мВ/(см·Э) для слоистых гетероструктур [8].

Интерес к композитам на основе лантансодержащих манганитов возник недавно, список публикаций по данной тематике относительно немногочислен и некоторые из них содержат противоречивую информацию [9].

**Глава III** содержит краткие сведения о пьезоэлектрических и магнитострикционных оксидных материалах, используемых в качестве пьезоэлектрических и магнитострикционных фаз МЭ композитов, дан обзор низкотемпературных методов их синтеза.

**Глава IV** посвящена однофазным мультиферроикам. Здесь приведена их современная классификация, обсуждены условия возникновения мультиферроичных свойств в одном материале и способы их комбинирования, подробно рассмотрены высокотемпературные мультиферроики – феррит висмута и соединения со структурами Ауривиллиуса.

В **главе V** дан обзор объектов и методов исследования.

Экспериментальные результаты работы изложены в **VI-XI главах**.

### **Синтез функциональных материалов «мокрыми» методами**

Получение МЭ композиционной керамики потребовало разработки низкотемпературных методов синтеза пьезоэлектрических и магнитострикционных материалов. В **главе VI** обобщены результаты синтеза магнитных материалов - модифицированного феррита никеля  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ , 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. Их синтез проводили тремя способами, в способе 1 в качестве

окислителя использовался кислород воздуха, в способах 2 и 3 – нитрат аммония путем частичной (способ 2) либо полной (способ 3) замены кислорода. Синтез пьезоэлектриков - титаната бария и ЦТСНВ-1 - проводили методом Pechini.

**Модифицированный феррит никеля.** На рис.1,а-б представлены данные дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), а на рис.2 данные рентгенофазового анализа (РФА) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$  способами 1 и 2. Можно видеть, что процессы окисления под действием кислорода воздуха (ксерогель 1) завершаются к  $\sim 300-320^\circ\text{C}$ , под действием нитрата аммония (ксерогель 2) - при  $\sim 170-200^\circ\text{C}$ , т.е. при температуре плавления  $NH_4NO_3$ . Синтез модифицированного феррита никеля способом 3 позволяет получить целевой продукт при рекордно низкой температуре -  $\sim 100-120^\circ\text{C}$  (рис.3, профиль 5).

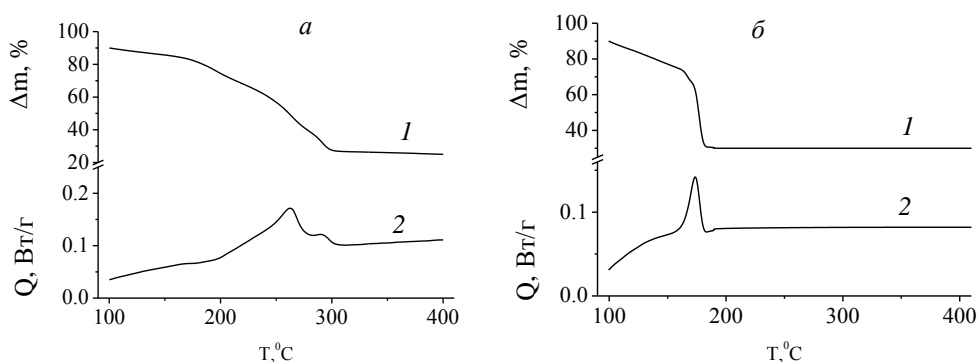


Рис.1. Данные ТГА (кривые 1) и ДСК (кривые 2) для ксерогелей, полученных в ходе синтеза  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$  способами 1 (а) и 2 (б).

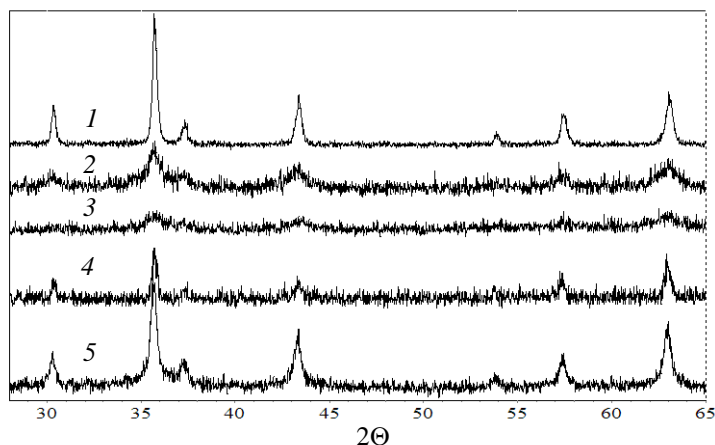


Рис.2. Дифрактограммы порошков, полученных при прокаливании ксерогеля 1 в ходе синтеза  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ , при температурах  $300$  (профиль 1),  $400$  (профиль 2) и  $700^\circ\text{C}$  (профиль 3), ксерогеля 2 при температуре  $200^\circ\text{C}$  (профиль 4) и ксерогеля 3 при температуре  $120^\circ\text{C}$  (профиль 5).

**Железо-иттриевый гранат.** Согласно данным РФА (рис.3), синтез ЖИГ из ксерогелей 1 и 2 проходит через стадию формирования ортоферрита иттрия, сначала в виде неустойчивой гексагональной модификации (рис.3,а), от которой при синтезе из ксерогеля 1 удастся избавиться уже после обжига при  $800^\circ\text{C}$  (рис.4,б, профиль 1), а в образце 2 она сохраняется вплоть до температуры  $1000^\circ\text{C}$ , но уже в виде более устойчивой орторомбической модификации (рис.4,б, профиль 2). Таким образом, присутствие нитрата аммония лишь способствует стабилизации ортоферрита иттрия и является нецелесообразным. В то же время с термодинамической точки зрения образование ЖИГ по сравнению с  $YFeO_3$  явно более выгодно как путем синтеза из оксидов, так и по реакции между ортоферритом иттрия и оксидом железа (рис.5). Таким образом, стабилизацию фазы  $YFeO_3$  в присутствии нитрата аммония можно предположительно обосновать лишь кинетическими причинами.

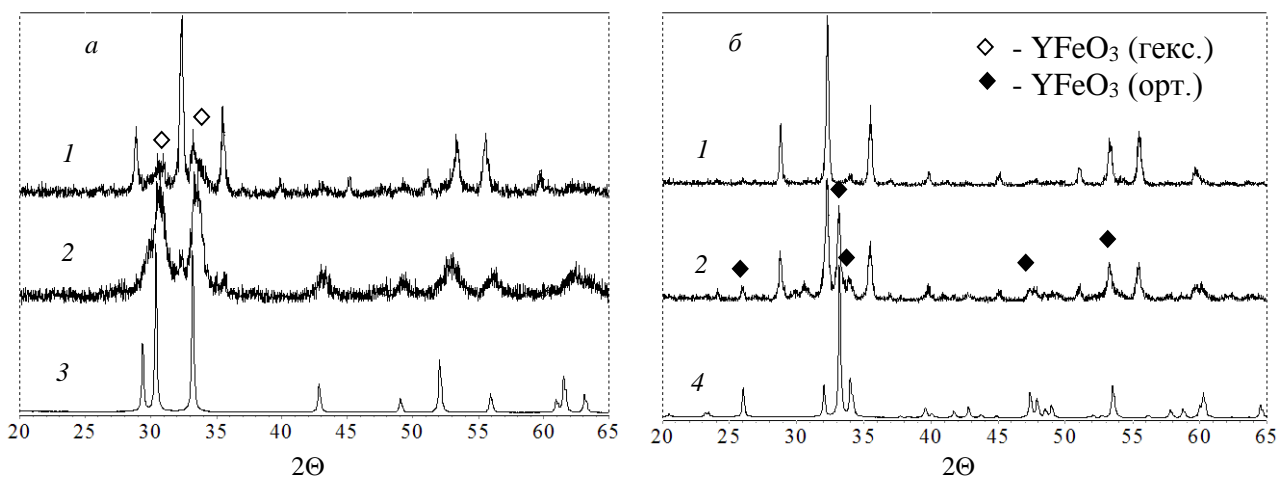


Рис.3. Дифрактограммы порошков, полученных при прокаливании ксерогелей в ходе синтеза ЖИГ способами 1 (профили 1) и 2 (профили 2) при температурах 700 (а) и 800 °С (б) и (для сравнения) дифракционные профили гексагональной (3, ICSD, PDF#480529) и орторомбической (4, ICSD, PDF#860171) модификаций  $YFeO_3$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

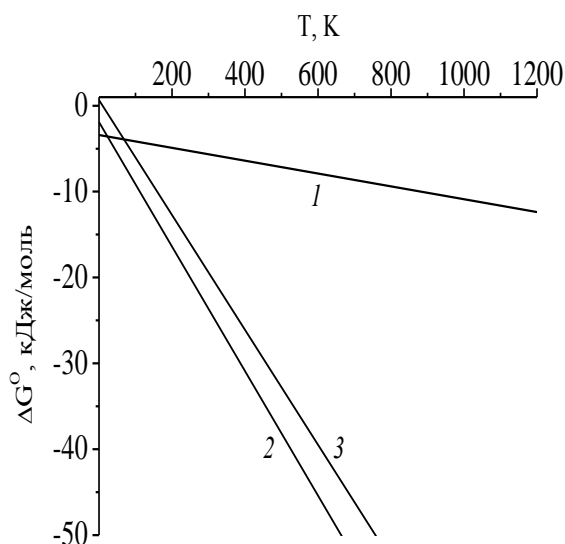
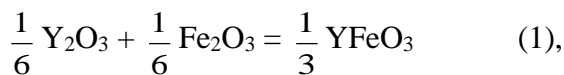
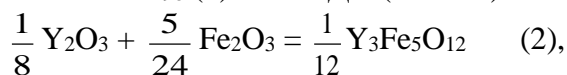


Рис.4. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза  $YFeO_3$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$  (в расчетах использованы термодинамические константы из [10])



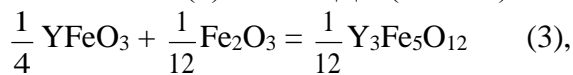
$$\Delta H^{\circ}_{298} (1) = -3.41 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} (1) = 7.47 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$



$$\Delta H^{\circ}_{298} (2) = -1.90 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} (2) = 72.49 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

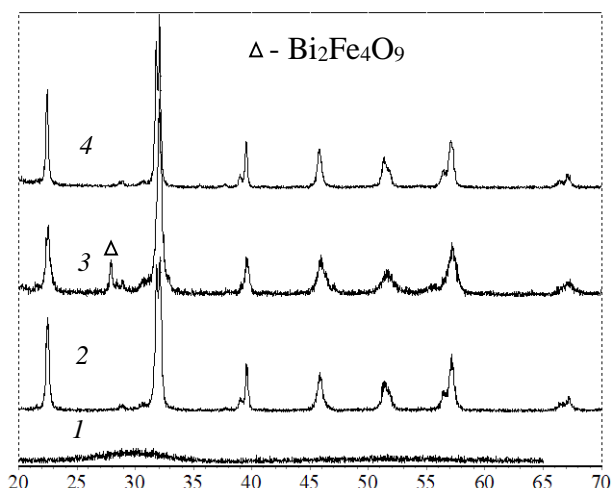


$$\Delta H^{\circ}_{298} (3) = 0.65 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} (3) = 66.89 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

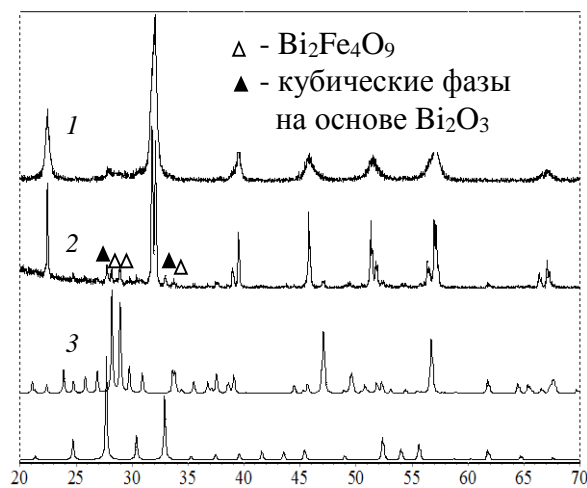
**Ортоферрит и ферроманганит висмута.** В случае феррита висмута однофазный продукт удастся синтезировать способом 1 при 500 (рис.5, профиль 2), способом 2 – при ~170-200°C (рис.6, профиль 1), т.е. при температуре плавления нитрата аммония, но в обоих случаях требуется присутствие небольшого избытка  $Bi_2O_3$  (5 масс.%), без которого в образцах присутствует примесь  $Bi_2Fe_4O_9$  (рис.5, профиль 3). Термодинамический анализ (рис.7) показывает, что в широком температурном интервале образование  $Bi_2Fe_4O_9$  термодинамически несколько более выгодно, чем  $BiFeO_3$ . Кроме того, в реакции (4) изменение энтальпии  $\Delta H^{\circ}_{298} \approx 0$ , поэтому константа равновесия слабо зависит от температуры. Сместить равновесие в сторону образования  $BiFeO_3$  можно путем добавления избыточного количества оксида висмута, что и подтверждается результатами проведенных экспериментов.

В отличие от  $BiFeO_3$  получение  $BiFe_{0.5}Mn_{0.5}O_3$  данным способом, равно как и твердофазным путем, в чистом виде оказалось невозможным.



2θ

Рис.5. Дифрактограммы  $\text{BiFeO}_3$ , 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).



2θ

Рис.6. Дифрактограммы  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированного из ксерогеля 2 при температуре 300 °С (профиль 1) и 800 °С (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).

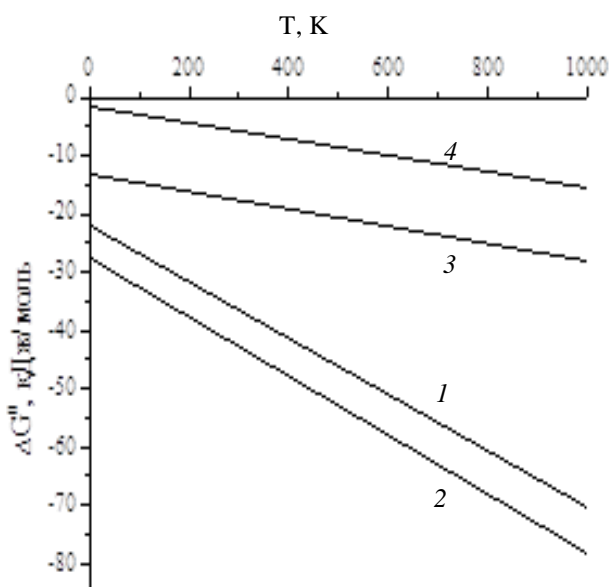
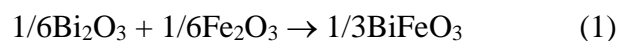
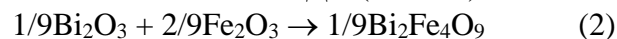


Рис.7. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса для реакций синтеза  $\text{BiFeO}_3$  (1) и  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  (2) из оксидов (в расчетах использованы термодинамические константы из [11]).



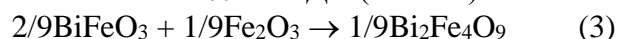
$$\Delta H^\circ_{298} = -22.2 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 48 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$



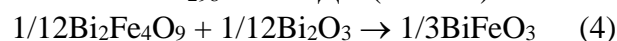
$$\Delta H^\circ_{298} = -27.5 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 51 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -13.3 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 14.6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -1.4 \text{ кДж/моль},$$

$$\Delta S^\circ_{298} = 14.0 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

**Лантансодержащие манганиты.** Синтез манганита свинца-лантана протекает через стадию образования нитрата свинца (рис.8, профиль 1) с последующим разложением его до оксида и параллельным формированием при 500°C фазы перовскита, обедненной свинцом  $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ , где  $x \ll 0.35$  (рис.8, профиль 3). Синтез искомого продукта завершается при 600°C (рис.8, профиль 4), и введение нитрата аммония не способствует снижению температуры синтеза. При замене свинца на барий и стронций процессы синтеза манганитов завершаются лишь при 1000°C, что может быть связано с высокой термической устойчивостью  $\text{BaCO}_3$  и  $\text{SrCO}_3$ , образующихся на промежуточных этапах синтеза.

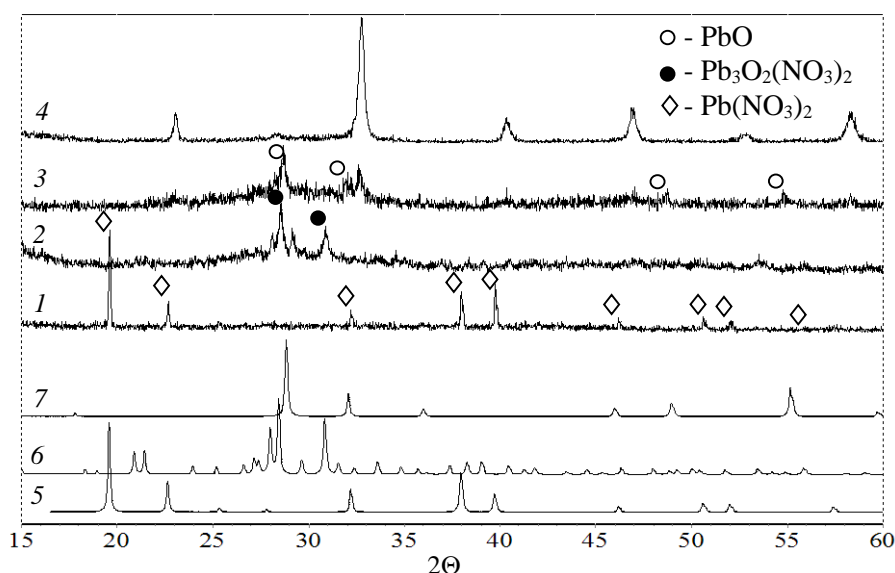


Рис.8. Дифрактограммы порошков, полученных в ходе синтеза  $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$  из ксерогеля 1. прокаленного в течение 2 часов при различных температурах: 1 – 200. 2 – 400. 3 – 500. 4 - 600 °С, и (для сравнения) 5 –  $Pb(NO_3)_2$  (ICSD, PDF#7815260), 6 –  $Pb_3O_2(NO_3)_2$  (ICSD, PDF#400614), 7 –  $PbO$  (ICSD, PDF#850711).

**ВаТiО<sub>3</sub> и ЦТСНВ-1.** Для синтеза титаната бария и ЦТСНВ-1 в рамках настоящего исследования были разработаны методы, в основе которых лежала идея Pechini, заключающаяся в проведении реакций этерификации хелатных комплексов металлов с многоатомными спиртами с образованием полимерных гелей. Этим методом удалось синтезировать ВаТiО<sub>3</sub> и ЦТСНВ-1 при температуре 700°С. Керамика на основе полученных порошков не уступает по свойствам изготовленной традиционным твердофазным способом (таблица 1).

Таблица 1. Пьезоэлектрические и упругие свойства керамики ВаТiО<sub>3</sub> и ЦТСНВ-1

	Метод синтеза	T <sub>сп.</sub> , °С	ρ, г/см <sup>3</sup>	tgδ	K <sub>p</sub>	ε <sub>33</sub> <sup>T</sup> /ε <sub>0</sub>	-d <sub>31</sub> , пКл/Н	Y <sub>31</sub> ·10 <sup>-10</sup> , Па	s <sub>11</sub> <sup>E</sup> ·10 <sup>12</sup> , м <sup>2</sup> /Н
ВаТiО <sub>3</sub>	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
ЦТСНВ-1	тв.-ф.	1250	-	0.02	0.59	1330	150	6,1	5.8
	мокрый	1020	7.2	0.02	0.59	1630	155	5.7	6

### Смесевые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-шпинелей

В главе VII изложены результаты исследований смесевых МЭ композитов на основе ферритов-шпинелей. Выявлен ряд факторов, способствующих повышению эффективности МЭ преобразования смесевой МЭ керамики, а также установлены условия, оказывающие негативное влияние. К положительным факторам следует отнести предварительный обжиг пьезоматериалов; использование в качестве пьезоэлектрической составляющей, как правило, сегнетомягких пьезоматериалов; переход к композитам со структурой «ядро-оболочка» со связностью 0-3. К неблагоприятным факторам относится переход к смесевым гетероструктурам со связностями 3-0, а также 3-3, если обе фазы представляют собой тонкодисперсные порошки пьезоэлектрика и феррита; использование для спекания МЭ керамики метода горячего прессования; введение стекло- и ряда других добавок. Анализ перечисленных

факторов позволяет сделать заключение о том, что негативные последствия вызывают факторы, так или иначе способствующие активизации процессов межфазных взаимодействий, что приводит к деградации свойств пьезофазы композитов; и наоборот.

Так, в таблице 2, п.1-2 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. Очевидно, что чем крупнее частицы, тем больше вероятность того, что после высокотемпературного обжига сохраняются области, не подвергшиеся легированию и имеющие исходный состав, а значит, и свойства.

Таблица 2. Значения МЭ коэффициентов смесевых композитов, полученных обычным спеканием и методом горячего прессования

№ п/п	состав композита, масс. %	$\Delta E/\Delta H$ , мВ/(см·Э)
1.	45%ЦТС-36 <sup>(1)</sup> +55% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	60
2.	60%ЦТС-36+40% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	110
3.	60%ЦТС-36+40% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	100
4.	60%ЦТС-36+40% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ +1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	105
5.	50%ЦТС-36+50% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$ +1% $\text{Bi}_2\text{O}_3$	120
6.	60%ЦТС-36+40% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	105
7.	50%ЦТС-36+50% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	110
8.	50%ЦТС-24+50% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	125
9.	60%ЦТС-24+40% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.02}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$	135
10.	<sup>(2)</sup> 50%ЦТС-36+50% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +10 масс. % стекла <sup>(3)</sup>	<25
11.	<sup>(2)</sup> 50%ПКР7М+50% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +10 масс. % стекла <sup>(3)</sup>	35
12.	<sup>(2)</sup> 50% $\text{BaTiO}_3$ +50% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +10 масс. % стекла <sup>(3)</sup>	<10
13.	<sup>(2)</sup> 50%ПКР7М+50% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +5 масс. % стекла <sup>(3)</sup>	30
14.	<sup>(2)</sup> 60% $\text{BaTiO}_3$ +40% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$ +1 масс. % стекла <sup>(3)</sup>	15
15.	<sup>(2)</sup> 50%ПКР7М+50% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_2\text{O}_4$	40

(1) – ЦТС-36 предварительно не обожжен, во всех остальных случаях порошки ЦТС предварительно прокалены при 1180-1200 °С,  $\text{BaTiO}_3$  при 1300 °С.

(2) – МЭ керамика изготовлена методом спекания под давлением (20 МПа).

(3) – использовалась стеклодобавка состава  $0.4\text{PbO}+0.4\text{V}_2\text{O}_3+0.2\text{GeO}_2$ .

Высокоплотная МЭ керамика, несмотря на предварительную процедуру обжига пьезоматериалов и достигнутый прочный межфазный контакт, способствующий эффективной передаче деформаций от магнитострикционной фазы к пьезоэлектрической, по сравнению с материалами, полученными обычным спеканием, существенно уступает им по значениям пьезоэлектрических и МЭ параметров. Очевидно, при спекании керамики под давлением протекают процессы, связанные с глубоким легированием пьезофазы катионами, входящими в состав феррита. Как следствие, это сказывается на эффективности МЭ преобразования: коэффициенты  $\Delta E/\Delta H$  композиционных материалов, полученных обычным спеканием, в два и более раз выше (таблица 2, п.1-9 и 10-15 соответственно).

Введение стекла, а также донорных добавок (оксидов лантана и ниобия, которые могли бы скомпенсировать негативное влияние на свойства пьезофазы катионов, входящих в состав феррита), приводит к заметному падению МЭ коэффициента. Из



числа изученных добавок только оксид висмута оказывает небольшое положительное влияние на эффективность МЭ преобразования смесевых композитов, что предположительно связано с эвтектическим характером взаимодействия  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и феррита никеля [12] (таблица 2, п.4-5).

Существенное влияние на пьезопараметры МЭ керамики и коэффициенты МЭ преобразования оказывает тип связности. Различие в типах связности композитов одного и того же состава может быть достигнуто путем использования для изготовления МЭ керамики тонкодисперсных порошков пьезоэлектриков и ферритов, полученных золь-гель-методами. На примере композитов на основе  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$  и ЦТСНВ-1 изучено влияние типа связности на свойства МЭ керамики. Композиты получали четырьмя способами. *Способ 1* - из порошков ЦТС и феррита, полученных твердофазным способом; ЦТСНВ-1 предварительно прокаливали при температуре 1180-1200°C в течение 2 часов с целью укрупнения размеров частиц, МЭ керамику спекали при той же температуре. *Способ 2* - из порошка ЦТСНВ-1, полученного при 700°C золь-гель-методом Pechini, и порошка феррита, полученного, как и в способе 1, твердофазным методом. *Способ 3* - из тонкодисперсного порошка феррита, полученного при 300°C из геля на основе ПВС, и из предварительно прокаленного промышленного порошка ЦТСНВ-1. Композиционную керамику в способах 2 и 3 спекали при температуре 1000°C в течение 1 часа. *Способ 4* - синтез из совместного геля методом Pechini. Ожидалось, что описанные способы изготовления композитов 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 (взаимопроникающие каркасы двух фаз), *способы 2 и 3* – композиты со структурой «ядро-оболочка» со связностями 3-0 (зерна феррита в матрице пьезоэлектрика) и 0-3 (наоборот) соответственно. Микроструктурные исследования показали, что в целом ожидаемые типы связности были достигнуты.

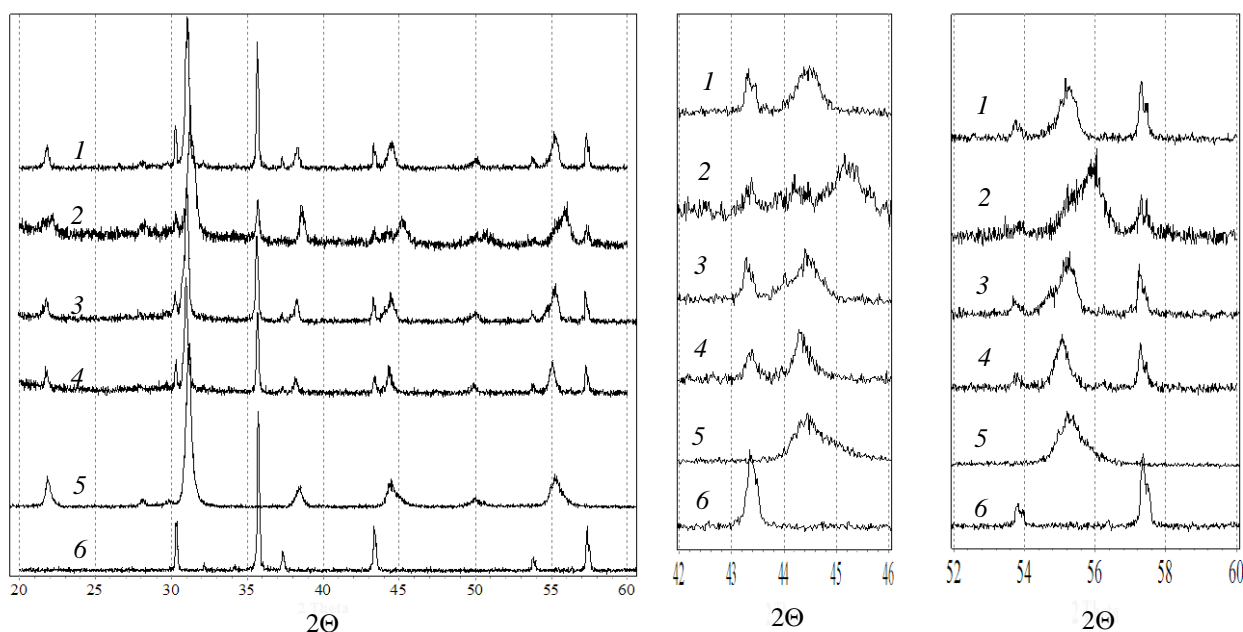


Рис.9. Дифрактограммы образцов 50 масс.% ЦТСНВ-1 + 50 масс.%  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$  изготовленных способами 1-4 (профили 1-4 соответственно), ЦТСНВ-1 (5) и  $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-\delta}$  (6).

Согласно данным РФА, МЭ керамика, полученная способами 1-4, не содержит посторонних фаз (рис.9,а). Однако в образцах, полученных способами 2 и 4, пьезофаза композитов претерпевает существенные изменения, что видно по смещению и изменению формы рефлексов перовскита (рис.9,б-в, профили 2 и 4) относительно чистой фазы (рис.9,б-в, профиль 5) и говорит о глубоких межфазных взаимодействиях вследствие наноразмерного состояния пьезофазы. В случае композитов, полученных способами 1 и 3 (рис.9,б-в, профили 1 и 3), положение рефлексов пьезоэлектрика не изменяется, что может указывать на сохранение в составе МЭ керамики областей нелегированного пьезоматериала. В то же время у рефлексов фазы перовскита можно видеть размытие рефлексов в малоугловую область. Это также говорит о процессах легирования пьезоэлектрика, но лишь по границам раздела фаз. Что касается феррита (рис.9,б-в, профили 1-4 и 6), то его рефлекс не смещаются, они во всех случаях четкие, хорошо очерченные. Отсюда следует, что процессы легирования в системе ЦТСНВ-1 – феррит носят односторонний характер, что может быть объяснено 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. Измерения электрофизических параметров МЭ керамики полностью согласуются с данными РФА. Так, образцы, изготовленные способами 2 и 4, существенно уступают по пьезо- и МЭ свойствам керамике, полученной способами 1 и 3, как это следует из данных таблицы 3. Кроме того, пьезопараметры МЭ керамики, изготовленной способом 3, заметно выше, чем полученной способом 1, как следствие, она обладает и более высокими МЭ свойствами (рис.10). Вероятно, это связано также с улучшением магнитострикционных характеристик ферритового компонента.

Таблица 3. Диэлектрические, пьезоэлектрические, упругие и МЭ 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	$\epsilon/\epsilon_0$	$tg\delta$	$K_p$	$-d_{31}$ , пКл/Н	$d_{33}$ , пКл/Н	$-g_{31}$ , мВ·м/Н	$g_{33}$ , мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$ , Па <sup>-1</sup>	$\Delta E/\Delta H$ , 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

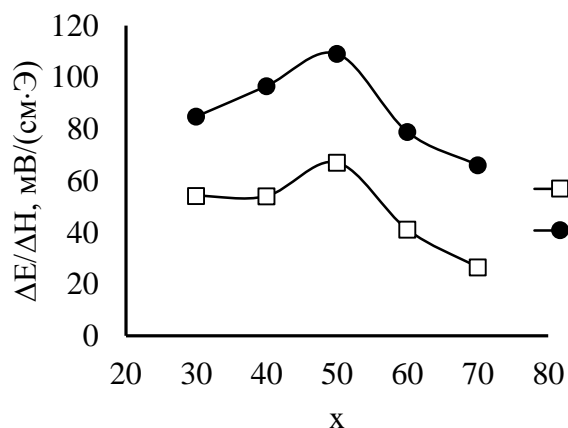


Рис.10. Концентрационные зависимости продольного МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  композиционной керамики  $x$  масс.% ЦТСНВ-1 +  $(1-x)$  масс.%  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ , изготовленной способами 1 и 3.



Еще одно интенсивно развивающееся направление современных исследований МЭ керамических композитов связано с использованием в качестве пьезоэлектрических фаз бессвинцовых пьезоматериалов. Хотя пьезоэлектрическая керамика  $Pb(Zr,Ti)O_3$  в целом на данный момент имеет более высокие пьезопараметры, вопросы охраны окружающей среды могут потребовать замены материалов на свинцовой основе. Полученные в рамках настоящей работы МЭ композиты на основе ниобатов щелочных металлов и твердых растворов на основе титаната натрия-висмута, известных из литературных данных [13], [14], демонстрируют перспективность данного направления. МЭ керамика на основе наиболее удачных бессвинцовых пьезоэлектриков не содержит посторонних фаз, обладает пьезопараметрами на уровне композитов на основе ЦТС и имеет те же порядки коэффициентов МЭ преобразования (до 120 мВ/(см·Э)). В таблице 4 приводятся составы и свойства бессвинцовых композитов с наибольшей эффективностью МЭ преобразования.

Таблица 4. Свойства МЭ композитов (1) - 60 масс.%  $[Li_{0.06}(Na_{0.52}K_{0.48})_{0.94+y}]NbO_3$  ( $y=0.1$ ) + 40 масс.%  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ ; (2) - 40 масс.%  $(Bi,Na,K,Sr,La)TiO_3$  + 60 масс.%  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$

	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$tg\delta$	$K_p$	$-d_{31}$ , пКлН	$d_{33}$ , пКлН	$-g_{31}$ , мВ·м/Н	$g_{33}$ , мВ·м/Н	$s_{11}^E \cdot 10^{12}$ , Па <sup>-1</sup>	$\Delta E/\Delta H$ , мВ/(см·Э)
1	110	0.20	0.08	5	30	5	30	-	120
2	90	0.08	0.07	3.7	8	4.8	10	5.2	120

### Стержневые и слоистые магнитоэлектрические композиты на основе ферритов-шпинелей

Стержневые и слоистые МЭ композиты, исследованию которых посвящена глава VIII, представляют собой мультиферроичные гетероструктуры со связностями 1-3 и 3-1 (соответственно стержни пьезоэлектрика в матрице феррита и наоборот), 1-1 (чередующиеся в шахматном порядке стержни пьезоэлектрической и магнитоэлектрической компонент), а также 2-2 (чередующиеся слои пьезоэлектрика и феррита). Они относятся к анизотропным двухфазным системам «пьезоэлектрик – магнитоэлектрический феррит» и благодаря этому существенно отличаются от смесевых МЭ композитов, в которых во всех трех измерениях характер распределения фаз одинаков. Для их получения в рамках настоящей работы были предложены оригинальные методики.

По первой из них были получены гетероструктуры со связностью 2-2, изготовленные с использованием технологии шликерного литья путем спекания чередующихся слоев пьезоэлектрика и феррита. Показано, что имеется некоторый оптимальный интервал толщин используемых пленок (80-180 мкм), когда значения МЭ коэффициентов наиболее велики. По сравнению со смесевыми МЭ керамиками пьезопараметры данного типа композитов в 4-5 раз выше. Как следствие, более высоки и их МЭ коэффициенты, которые достигают 170-190 мВ/(см·Э). Анализ полученных данных показывает, что существует однозначная корреляция между коэффициентами  $\Delta E/\Delta H$  и пьезочувствительностью  $g_{33}$  композитов (рис.11). В то же время корреляции коэффициентов  $\Delta E/\Delta H$  и  $g_{ij}$  чистых пьезокерамик не обнаружено вследствие возможных процессов легирования.

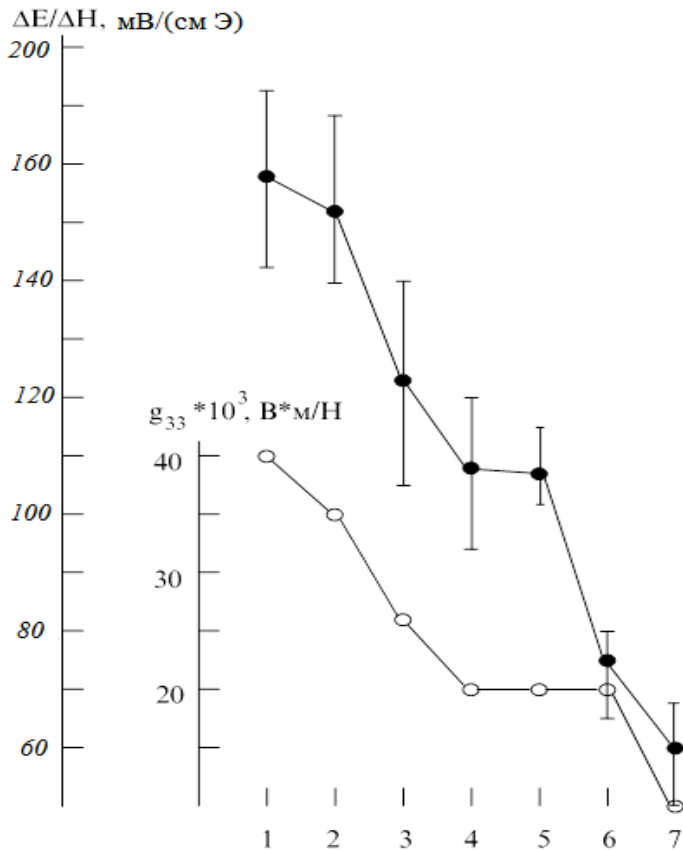


Рис.11. Корреляция МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  и пьезочувствительности  $g_{33}$  слоистых композитов на основе промышленных пьезоматериалов (1 - ЦТССТ-2, 2 - ЦТС-36, 3 - ЦТС-19, 4 - ПКР-8, 5 - ЦТСНВ-1, 6 - ЦТС<sub>Т</sub>БС-2, 7 - ЦТС-24)

Для получения стержневых композитов со связностями 1-3, 3-1, 1-1 был применен специально разработанный метод с применением клеевого связующего, 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. Схема метода, а также фотографии полученных гетероструктур представлены на рис.12-13.

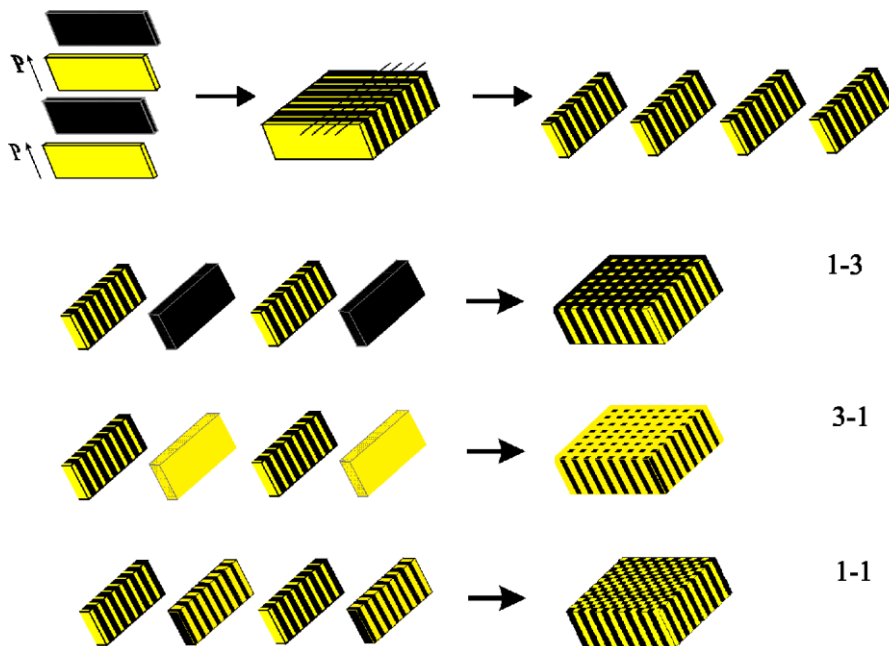


Рис.12. Схема изготовления стержневых МЭ композитов (символом  $P \uparrow$  показано направление поляризации пьезоэлектрика)

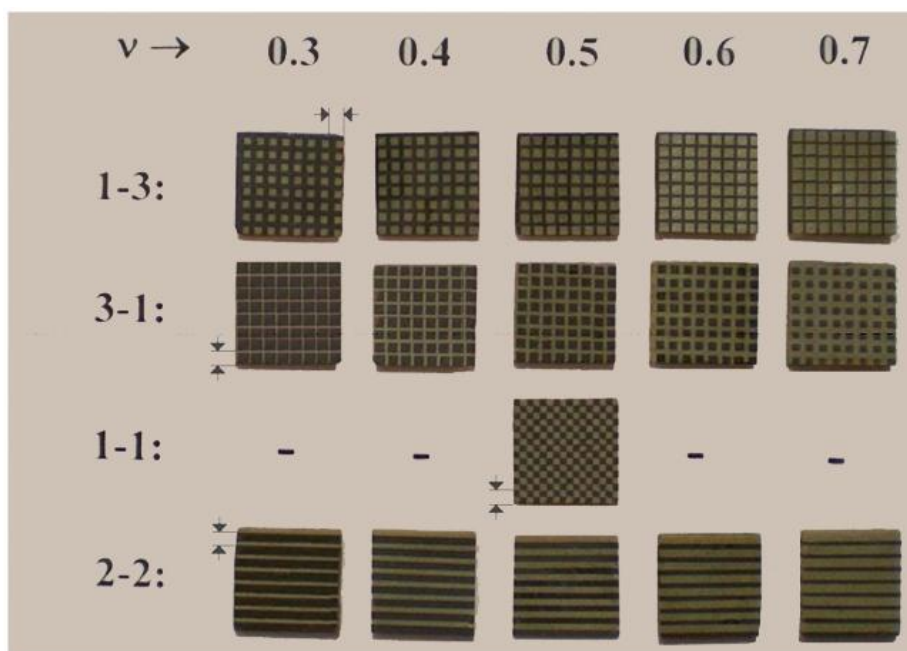


Рис.13. Фотографии МЭ композитов с различными типами связности (стрелками выделен линейный размер повторяющегося фрагмента  $l_s$ ).

Таблица 5. 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	$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$	$\text{tg}\delta$	$d_{33}$ , пКл/Н	$g_{33}$ , мВ·м/Н	$\Delta E/\Delta H$ , мВ/(см·Э)	$H$ , кА/м
ЦТС-36						
1-1	220	0.35	90	46	290	45
3-1					255	50
1-3					270	55
2-2					235	65
ЦТСНВ-1						
1-1	440	0.2	145	38	245	45
3-1					245	45
1-3					265	55
2-2					225	65
ЦТС-19						
1-1	510	0.15	145	32	170	45
2-2					160	60
ЦТС <sub>T</sub> БС-2						
1-1	620	0.15	160	29	165	45
2-2					155	65
ЦТССТ-2						
1-1	750	0.20	180	27	160	50
3-1					145	55
1-3					135	65
2-2					135	65

На величину коэффициента МЭ преобразования стержневых композитов, как следует из данных таблицы 5, оказывает существенное влияние природа пьезоматериала и тип связности. Величина  $\Delta E/\Delta H$  композитов коррелирует с их пьезочувствительностью  $g_{33}$ , равно как и с пьезочувствительностью чистых пьезокерамик (рис.14). Анализ полученных данных показывает, что, как правило, наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают гетероструктуры со связностью 1-1. Наибольшими коэффициентами МЭ преобразования  $\Delta E/\Delta H$  обладают образцы на основе ЦТС-36, рекордсмена по  $g_{33}$  среди пьезоматериалов группы ЦТС.

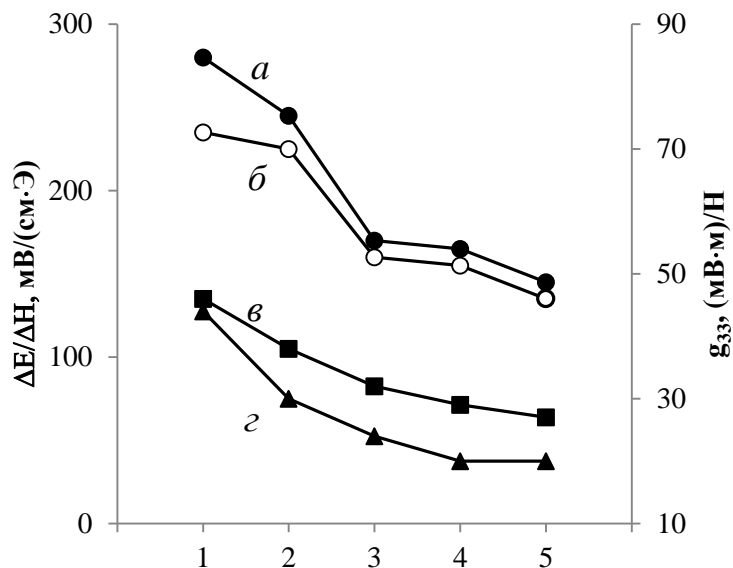


Рис.14. Корреляция МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  композитов 0.5 ЦТС + 0.5  $NiCo_{0.02}Si_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$  со связностями 1-1 (а) и 2-2 (б) ( $l_{\Sigma} = 1$  мм) с пьезочувствительностями  $g_{33}$  композитов (в) и пьезоматериалов (г); 1 – ЦТС-36, 2 – ЦТСНВ-1, 3 – ЦТС-19, 4 – ЦТСТБС-2, 5 – ЦТССТ-2.

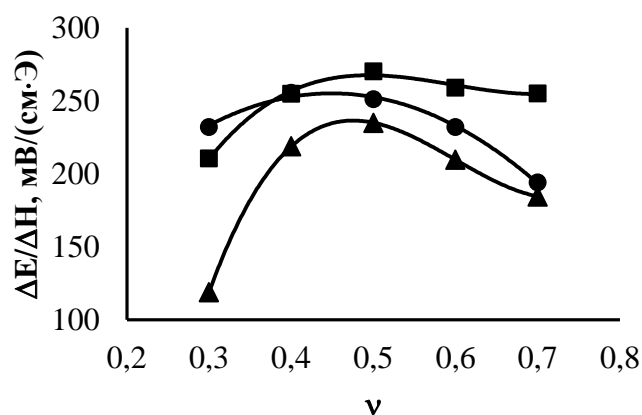


Рис.15. Концентрационные зависимости пьезопараметров и МЭ коэффициента композитов  $\nu$  ЦТС-36 + (1- $\nu$ )  $NiCo_{0.02}Si_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$  с различными типами связности.

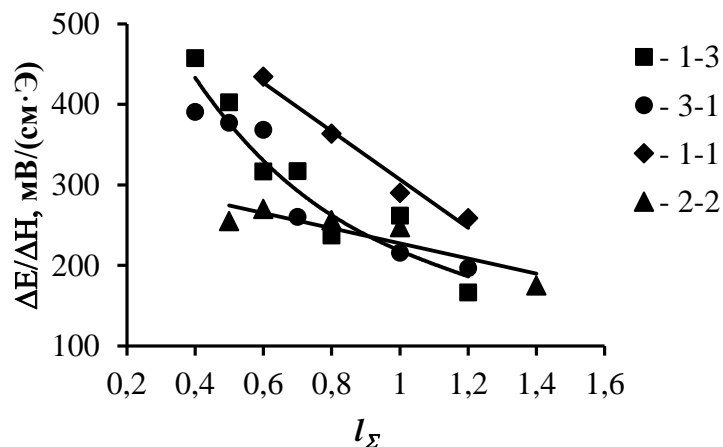


Рис.16. Зависимость МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  композитов 0.5 ЦТС-36 + 0.5  $NiCo_{0.02}Si_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$  от линейных размеров повторяющегося фрагмента  $l_{\Sigma}$

На примере композитов на основе ЦТС-36 изучено влияние объемного содержания фаз на их свойства. Как показано на рис.15, максимум МЭ коэффициента у композитов всех типов связности наблюдается при равном объемном содержании фаз. Наиболее высокой эффективностью МЭ преобразования обладают композиты со связностью 1-1 состава  $0.5 \text{ ЦТС-36} + 0.5 \text{ NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-\delta}$ , и для них при толщине повторяющегося фрагмента  $l_{\Sigma} = 1 \text{ мм}$  величина  $\Delta E/\Delta H$  составляет  $280 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$ . При уменьшении линейных размеров повторяющегося фрагмента у композитов всех типов связности наблюдается рост  $\Delta E/\Delta H$  (рис.16), при этом для композитов со связностью 1-1 параметр  $\Delta E/\Delta H$  на  $\sim 20 \%$  выше во всем диапазоне  $l_{\Sigma}$ . С уменьшением  $l_{\Sigma}$  уменьшается и напряженность постоянного подмагничивающего поля. На лучших композиционных образцах значение  $\Delta E/\Delta H$  достигает рекордной величины  $\sim 500 \text{ мВ}/(\text{см}\cdot\text{Э})$  на частоте  $1 \text{ кГц}$ , что существенно больше, чем МЭ чувствительность вдали от частоты электромеханического резонанса для смесевых и слоистых структур на основе материалов ЦТС и ферритов-шпинелей, описанных и в настоящей работе, и в литературе.

### Магнитоэлектрические композиты на основе железиттриевого граната

В главе IX приводятся результаты изучения композитов на основе железиттриевого граната (ЖИГ,  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ), представленных двумя большими группами МЭ керамик – на основе (1) пьезоматериалов ЦТС и (2) титаната бария-свинца.

В системах ЦТС – ЖИГ вне зависимости от марки ЦТС согласно данным РФА (рис.17) в результате высокотемпературного обжига образуется посторонняя фаза - твердый раствор на основе кубической модификации  $\text{ZrO}_2$ , стабилизирующейся в присутствии оксида иттрия согласно уравнению:

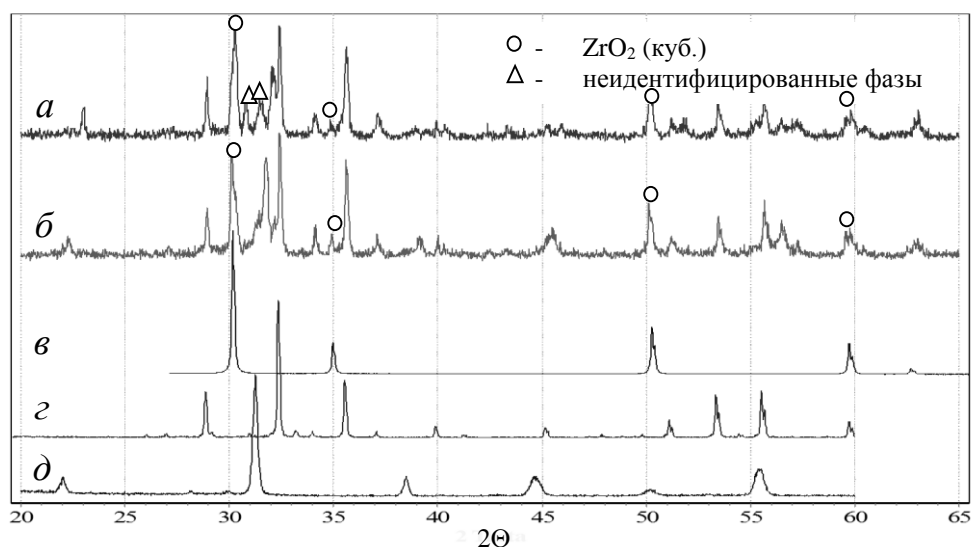
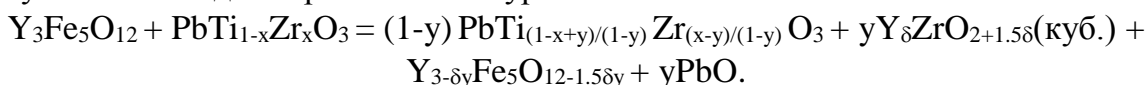
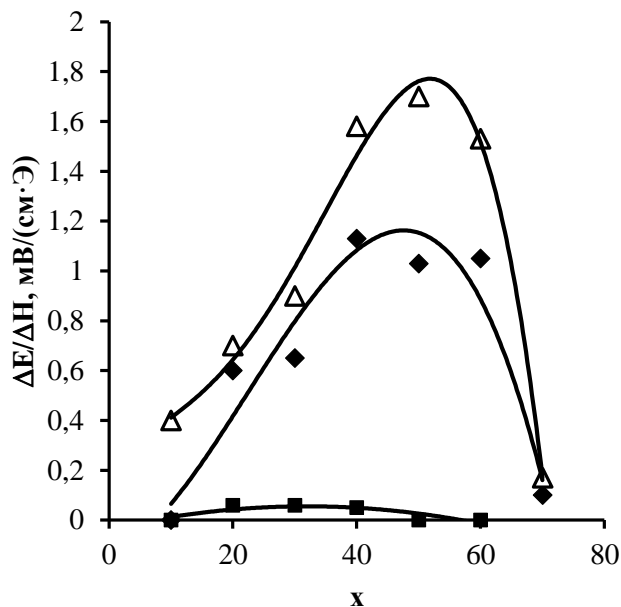


Рис.17. Дифрактограммы композитов 50 масс.% ЦТС + 50 масс.% ЖИГ после обжига при  $1200 \text{ (а)}$ ,  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  (б), флюоритоподобного  $\text{ZrO}_2$  (в, ICSD PDF#811550), ЖИГ (г) и ЦТС (д).

Количество посторонней фазы удается существенно снизить в случае образцов, изготовленных с использованием тонкодисперсных порошков пьезоэлектрика и граната. Но и в этих случаях вследствие межфазных взаимодействий наблюдается чрезвычайно резкое снижение пьезосвойств композитов по сравнению с параметрами чистого пьезоматериала ЦТСНВ-1 даже при небольшом процентном содержании ЖИГ.

Это подтверждается модельными экспериментами по легированию ЦТСНВ-1 малыми добавками оксидов, входящих в состав ЖИГ (1-5 мол.%), при этом наблюдается падение пьезоконстант  $d_{33}$  и  $g_{33}$  на порядки. Как следствие, МЭ коэффициенты  $\Delta E/\Delta H$  композитов невелики, максимальные значения у образцов со структурой «ядро – оболочка» и связностью 0-3 составляют  $\sim 1.6$  мВ/(см·Э) (рис.18). Близкие величины МЭ коэффициентов демонстрирует также МЭ керамика на основе ряда других пьезоматериалов ЦТС (ЦТС-36, ЦТС<sub>ТБС</sub>-2 и др.).

Рис.18. Концентрационные зависимости параметров смесевых МЭ композитов (100-х) масс.% ЦТСНВ-1 + х масс.% ЖИГ, изготовленных различными способами.



С целью полного исключения межфазного взаимодействия из предварительно поляризованной пьезокерамики методом склеивания были получены композиты со связностью 2-2. Как и в случае композитов на основе ферритов-шпинелей, это привело к существенному росту пьезопараметров и увеличению эффективности МЭ преобразования почти на порядок - до 12-15 мВ/(см·Э) (рис.19).

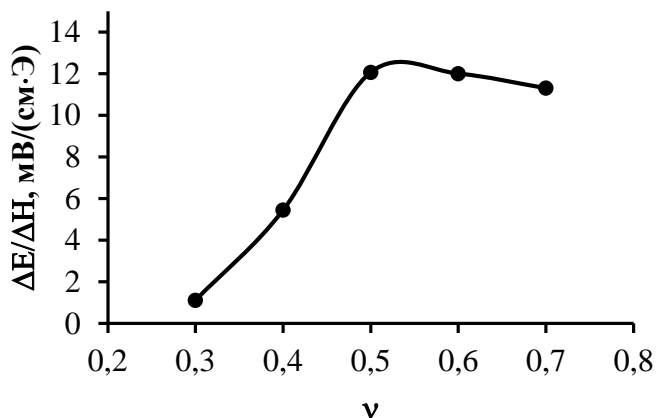
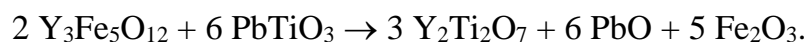


Рис.19. Зависимость МЭ коэффициента от объемного содержания фаз слоистых композитов  $v$  ЦТС-36 – (1- $v$ ) ЖИГ ( $v$  - объемная доля пьезоэлектрика)

В системах  $VaTiO_3$  – ЖИГ и  $PbTiO_3$  – ЖИГ при температурах, достаточных для получения плотной керамики, происходит соответственно частичное разложение граната с образованием ортоферрита иттрия  $YFeO_3$  (рис.20,б) и образование больших количеств посторонней фазы  $Y_2Ti_2O_7$  со структурой пирохлора (рис.21,а) согласно уравнению:



Образование фазы со структурой пироклора происходит также и при использовании в качестве пьезоэлектрической составляющей композитов твердых растворов  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  с  $x > 0.2$ .

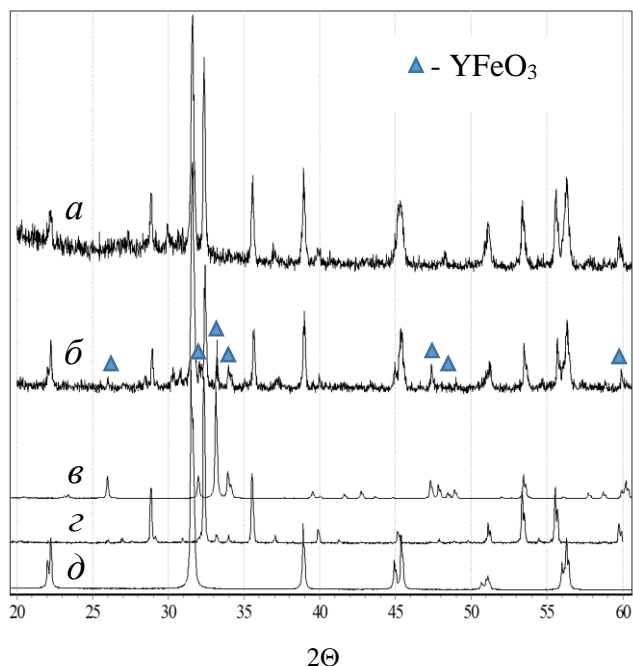


Рис.20. Дифрактограммы композитов 50 масс.%  $BaTiO_3$  + 50 масс.% ЖИГ (а) – после обжига при 1200 °С, (б) – после обжига при 1280 °С, (в) –  $YFeO_3$  (данные ICSD, PDF#860170), (г) ЖИГ, (д)  $BaTiO_3$  (данные ICSD, PDF#831880)

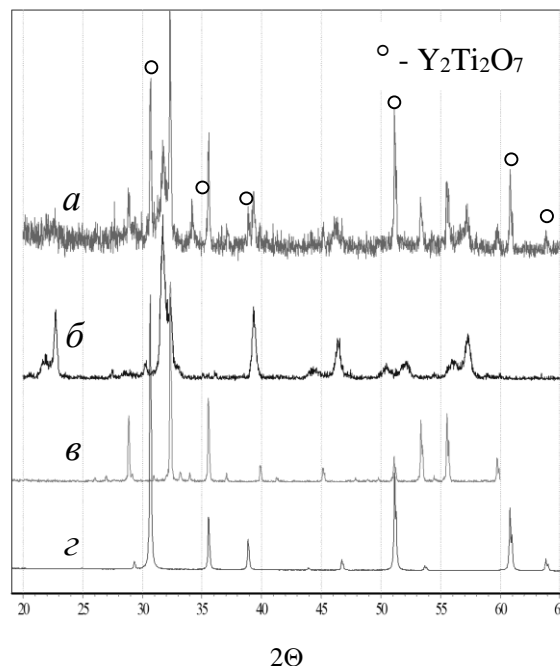


Рис.21. Дифрактограммы (а) композитов 50 масс.%  $PbTiO_3$  + 50 масс.%  $Y_2Fe_5O_{12}$ , (б)  $PbTiO_3$ , (в) ЖИГ, (г)  $Y_2Ti_2O_7$  (данные ICSD, PDF#85-1584).

Качественная керамика без примесных фаз получена лишь в системах на основе  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  с  $x = 0.1-0.2$ , при этом наибольшими пьезопараметрами и, как следствие, МЭ коэффициентами обладают композиты на основе  $Ba_{0.9}Pb_{0.1}TiO_3$  и промышленного ЖИГ марки 10СЧ6, для которых значения  $\Delta E/\Delta H$  достигают  $\sim 10$  мВ/(см·Э) (рис.22). Это рекордные значения среди смесевых МЭ композитов на основе ЖИГ, как полученных в настоящей работе, так и известных из литературных источников.

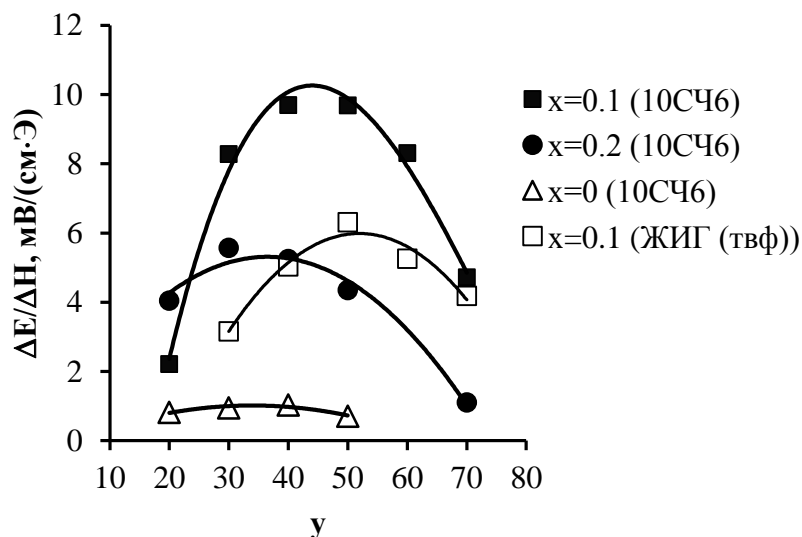


Рис.22. Концентрационные зависимости МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  смесевых МЭ композитов (100-у) масс.%  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  + у масс.% ЖИГ.

## Магнитоэлектрическая керамика на основе лантансодержащих манганитов

В главе X рассмотрены МЭ композиты на основе лантансодержащих манганитов, которые в последнее время привлекают все больший интерес исследователей, т.к. манганиты обладают эффектом КМС, а также не уступают по магнитоэлектрическим свойствам ферритам-шпинелям. В литературе содержатся противоречивые данные о свойствах композитов данного типа [9]. В рамках настоящей работы изучены две системы  $(100-x)$  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) и показано, что в результате высокотемпературной обработки в них протекают процессы глубокого межфазного взаимодействия вплоть до полного растворения фаз друг в друге. Как следствие, композиты имеют низкое удельное электрическое сопротивление, их не удается качественно поляризовать, поэтому у композиционной керамики обеих систем не удается зарегистрировать какую-либо МЭ активность.

### Проблемы синтеза мультиферроиков $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$

В главе XI, части 1 описаны результаты синтеза висмутсодержащих мультиферроиков со структурой перовскита состава  $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  (где  $\text{B}^{3+}$ : 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), перспективных, в частности, для проведения ЯГР-исследований для получения информации об особенностях диэлектрических свойств соединений, родственных  $\text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  [15]. Однако твердые растворы  $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  не удается синтезировать в чистом виде как при обычном, так и при повышенном давлении (20 МПа), а также путем увеличения времени изотермических выдержек или золь-гель-методом. Невозможность получения подобных соединений обоснована с помощью теоретического анализа их структур с учетом геометрических критериев устойчивости структуры перовскита, а также характеристик химических связей. Расчеты показали, что все изученные в настоящей работе композиции  $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{O}_3$  по величине толеранц-фактора укладываются в поле устойчивости перовскита (рис.23), но выпадают из него по параметрам напряженности и направленности связей (рис.24).

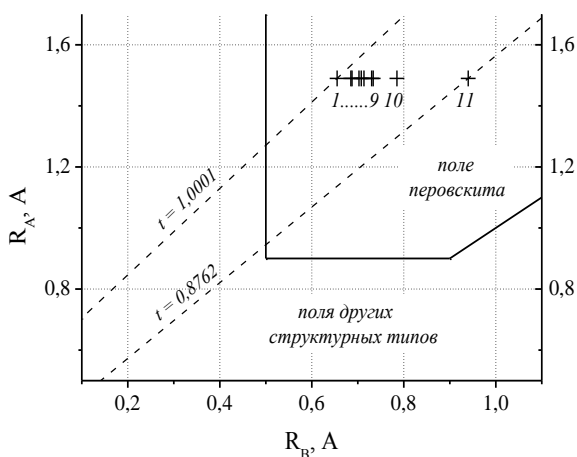


Рис.23. Диаграмма устойчивости перовскита и других структурных типов и расположение на ней твердых растворов  $\text{BiFe}_{0.5}\text{V}_{0.5}^{3+}\text{O}_3$

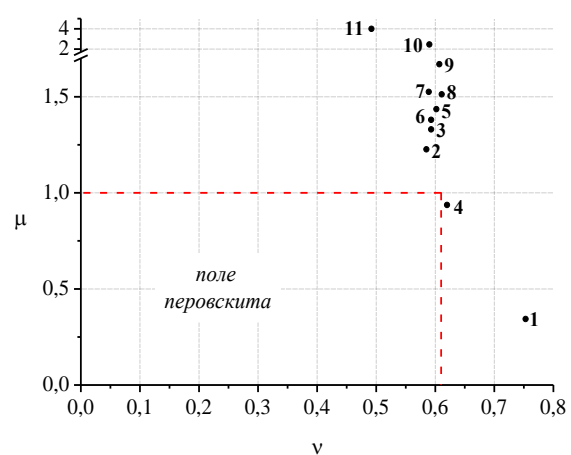


Рис.24. Диаграмма параметров направленности ( $\nu$ ) и напряженности ( $\mu$ ) связей и расположение на ней соединений  $\text{BiB}^{3+}\text{O}_3$  относительно области устойчивости структуры перовскита (ограничена пунктирными линиями).



## Фазы Ауривиллиуса с магнитоактивными катионами

В главе XI, части 2 речь идет о результатах поиска мультиферроичных соединений со структурами Ауривиллиуса. Наиболее интересные данные получены в двух системах,  $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$  и  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ . Для образцов, принадлежащих системе  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ , на кривых ДСК (рис.25) обнаруживается серия температурных аномалий, свидетельствующих об имеющих место фазовых переходах. С целью выяснения их природы были исследованы температурные зависимости относительной диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь без воздействия и под действием постоянного магнитного поля. Зависимости  $\varepsilon/\varepsilon_0(T)$  (рис.26,а) (равно как и  $\text{tg}\delta(T)$ ) без приложения поля не имеют аномалий, но в присутствии постоянного магнитного поля проходят через максимум, для материала  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$  с  $m = 5$ ,  $\delta = 0.1$  это наблюдается при температуре  $\sim 340^\circ\text{C}$  (рис.26,б), что находится в области аномалий на кривой ДСК (рис.25). По всей вероятности, в данном интервале температур исследуемые материалы претерпевают магнитный фазовый переход, что индуцирует появление аномалий в диэлектрических свойствах. Таким образом, показано, что полученные материалы обладают магнитодиэлектрическим (МДЭ) эффектом, величина которого в максимуме составляет  $\sim 50\%$  в постоянном магнитном поле 1 Тл. Похожие кривые ДСК получены для образцов родственной системы  $\text{Bi}_5\text{Ti}_2(\text{TiFe})_{1-x}(\text{NiNb})_x\text{O}_{15}$ , кроме того, показано, что они проявляют слабовыраженные пьезоэлектрические свойства. Полученные результаты позволяют надеяться, что путем подбора и варьирования концентрации легирующих добавок удастся снизить ферримагнитную точку Кюри до температур близких к комнатным с сохранением высокой величины МДЭ, что перспективно для различных практических приложений [16].

Требуются дальнейшие исследования.

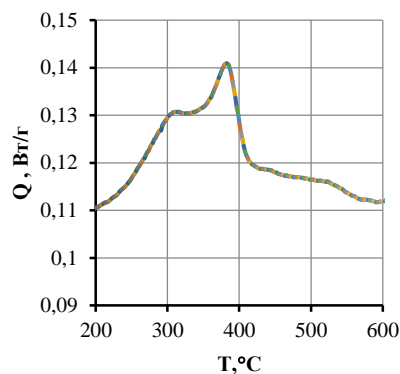


Рис.25. Данные ДСК для образца системы  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ ,  $m = 5$ ,  $\delta = 0.1$

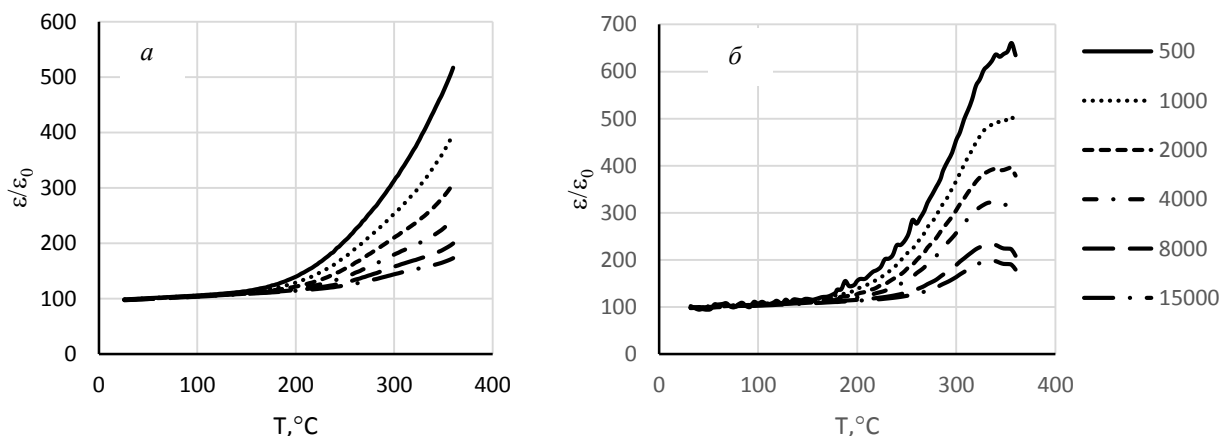


Рис.26. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (прямой ход) при разных частотах переменного электрического поля для образца  $\text{Bi}_{m-1}\text{Bi}_2\text{Fe}_{m-3}\text{Ti}_{(3-\delta)}(\text{Ni}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})_\delta\text{O}_{3m+3}$ ,  $m=5$ ,  $\delta=0.1$ , (а) без приложения магнитного поля, (б) с приложением постоянного магнитного поля 1 Тл

## ВЫВОДЫ

1. В системах «пьезоэлектрик – магнитоэлектрический феррит» на основе модифицированного феррита никеля и железоиттриевого 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 магнитоэлектрических 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 на основе ферритов-шпинелей и ЖИГ содержат в своем составе 40-60 масс.% пьезоэлектрика и демонстрируют на частотах порядка 1 кГц (вдали от частоты электромеханического резонанса) величины МЭ коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  соответственно до 120-140 и 10 мВ/(см·Э); данный уровень эффективности МЭ преобразования в этом классе МЭ композитов 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. МЭ активность керамик «пьезоэлектрик – манганит» зарегистрировать не удалось вследствие деградации фаз в результате межфазных взаимодействий, протекающих в ходе высокотемпературного обжига керамических образцов.

2. Межфазное химическое взаимодействие, возникающее при изготовлении смесевых МЭ композитов, неизбежно приводит к более или менее глубокому изменению состава и свойств исходных фаз. При этом МЭ керамика на основе ферритов-шпинелей, как правило, не содержит посторонних фаз, однако фазы композитов взаимодействуют между собой на уровне легирования. В системах пьезоэлектрик – ЖИГ межфазное взаимодействие 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  $Ba_{1-x}Pb_xTiO_3$  ( $x > 0.2$ )). В обоих случаях процессы легирования и химические реакции с образованием новых продуктов соответственно протекают преимущественно путем односторонней диффузии катионов, входящих в состав феррита, в сторону пьезоэлектрической компоненты. 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); и наоборот. Процессы межфазного взаимодействия в системах на основе лантансодержащих манганитов протекают двусторонне и зачастую приводят к практически полному взаимному растворению фаз с образованием единого твердого раствора со структурой перовскита.

3. Существенно уменьшить последствия межфазного взаимодействия или даже полностью его избежать можно при изготовлении слоистых и стретневых МЭ композитных гетероструктур, для получения которых в работе впервые предложены оригинальные методы: (1) для изготовления гетероструктур со связностью 2-2 – метод, основанный на технологии шликерного литья и (2) для получения композитов со связностями 2-2, 1-1, 1-3, 3-1 – способ с применением клеевого связующего. МЭ композиты «пьезоэлектрик – феррит-шпинель», полученные данными способами, характеризуются рекордно высокими коэффициентами МЭ преобразования  $\Delta E/\Delta H$  на

частоте 1 кГц: изготовленные способом (1) – до 190 мВ/(см·Э), способом (2) – до 500 мВ/(см·Э), что существенно больше, чем эффективность МЭ преобразования вдали от частоты электромеханического резонанса для смесевых и слоистых структур на основе материалов ЦТС и ферритов-шпинелей, как полученных в настоящей работе, так и описанных в литературе. Выявлены корреляции коэффициента  $\Delta E/\Delta H$  и пьезочувствительностей  $g_{ij}$  композитов и чистых пьезоматериалов.

4. Разработаны новые и оптимизированы известные низкотемпературные способы получения магнитострикционных и пьезоэлектрических прекурсорных фаз, использованные для изготовления МЭ керамики, а также имеющие самостоятельное значение. Для синтеза  $BaTiO_3$  и ЦТСНВ-1 адаптирован широко известный метод Pechini, что позволило синтезировать данные пьезоэлектрики при температуре  $\sim 700^\circ\text{C}$ , при этом керамика, изготовленная из полученных порошков, оказалась не менее эффективной по сравнению с изготовленной твердофазным методом. Магнитные материалы - ферриты  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-8}$  и  $Y_3Fe_5O_{12}$  и манганит  $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$  - синтезированы из гелей на основе поливинилового спирта со средними размерами частиц  $\sim 20-50$  нм. Синтез  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-8}$  осуществлен при рекордно низких температурах –  $\sim 100-300^\circ\text{C}$  (известные из литературы значения температур синтеза ферритов-шпинелей «мокрыми» методами составляют  $\sim 400-500^\circ\text{C}$ ).  $Y_3Fe_5O_{12}$  удастся синтезировать при  $\sim 800^\circ\text{C}$ , что типично для ферритов-гранатов. Температура синтеза  $Pb_{0.35}La_{0.65}MnO_3$  составляет  $\sim 600^\circ\text{C}$ , что примерно на  $300^\circ$  ниже, чем при его синтезе путем соосаждения оксалатов, описанном в литературе.

5. Разработаны низкотемпературные методы синтеза ортоферрита висмута, одного из важнейших и наиболее перспективных мультиферроиков со структурой перовскита, позволяющие получить его в чистом виде при температурах  $500-600^\circ\text{C}$ , если окислителем является кислород, и при рекордно низкой температуре  $\sim 200^\circ\text{C}$  в присутствии нитрата аммония. В то же время попытки синтеза твердых растворов на основе  $BiFeO_3$  состава  $BiFe_{0.5}B_{0.5}O_3$  ( $B = Cr, Mn, Sc, Y, [Ni_{0.5}Ti_{0.5}], [Mg_{0.5}Ti_{0.5}], [Ni_{0.75}W_{0.25}], [Mg_{0.75}W_{0.25}], [Mg_{0.67}Nb_{0.33}], [Ni_{0.67}Nb_{0.33}]$ ), представляющих интерес как объекты для ЯГР-исследований, не увенчались успехом. Оказалось, что их получение 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.

6. Исследованы возможности гетеровалентного легирования соединений со структурами Ауривиллиуса катионами  $Ni^{2+}$  и  $Nb^{5+}$  в соответствии с формулами  $Bi_{m-1}Bi_2Fe_{m-3}Ti_{(3-\delta)}(Ni_{1/3}Nb_{2/3})_\delta O_{3m+3}$ ,  $Bi_3Ti_{1-2.5x}Nb_{1+1.5x}(Fe_{1/2}Ni_{1/2})_x O_9$ ,  $Bi_4Ti_{3-2.5x}(Nb_{1/2}Fe_{1/2})_x(Nb_{2/3}Ni_{1/3})_{1.5x} O_{12}$ ,  $Na_{0.5-1.5x}La_{0.5+1.5x}Bi_4Ti_{4-2x}Ni_xFe_x O_{15}$  и  $Bi_5Ti_2(TiFe)_{1-x}(NiNb)_x O_{15}$ , 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  $\sim 300-400^\circ\text{C}$  (предположительно в точке ферромагнитного фазового перехода), величина которого в максимуме достигает 50 % в постоянном магнитном поле 1 Тл. Полученные результаты позволяют надеяться, что путем подбора и варьирования концентрации легирующих добавок удастся снизить ферромагнитную точку Кюри синтезированных продуктов до температур близких к комнатным с сохранением высокой величины МДЭ, что перспективно для различных практических приложений. Требуется дополнительные исследования.

## Список научных публикаций автора по теме диссертации

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. // Неорг. матер. – 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. // Неорг. матер. – 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. // Неорг. матер. – 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. 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.
12. Лисневская И. В. Низкотемпературный метод синтеза мультиферроика  $BiFeO_3$  / Лисневская И.В., Петрова А.В. // Неорг. матер. – 2009. – Т. 45 – № 8 – С.1001-1005.
13. Лисневская И.В. Новый низкотемпературный метод синтеза мультиферроика  $BiFeO_3$  / Лисневская И.В., Петрова А.В. // Сборник трудов 12-го Междунар. Симпозиума ОДРО-12 «Порядок, беспорядок и свойства оксидов», г. Лоо, 12-17 сентября – 2009. – С.81–84.
14. Лисневская И. В. Сравнение свойств магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 +  $Ni_{0.9}Co_{0.1}Cu_{0.1}Fe_{1.9}O_{4-\delta}$ , 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.
15. 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.
16. Лисневская И. В. Стержневые магнитоэлектрические композиты ЦТС-36/ $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$  со связностями 1-3, 3-1 и 1-1 / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г. // Неорг. матер. – 2012. – Т. 48 – № 4 – С.482–487.
17. 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.
18. 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.
19. Лисневская И. В. Влияние типа связности, природы пьезоматериала и толщины стержней на свойства магнитоэлектрических композитов 50 об. % ЦТС/50 об. %  $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-\delta}$  / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г., Лагунова Н.Г. // Неорг. матер. – 2014. – Т. 50 – № 7 – С.778–783.

20. 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.
21. Лисневская И.В. Сравнение свойств магнитоэлектрических композитов ЦТСНВ-1 –  $\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Cu}_{0,1}\text{Fe}_{1,9}\text{O}_{4-d}$ , 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.
22. 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.
23. 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.
24. Лисневская И. В. Синтез мультиферроиков  $\text{BiFe}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_3$  / Лисневская И.В., Лупейко Т.Г., Бикяшев Э.А. // ЖНХ – 2015. – Т. 60 – № 2 – С.176-182.
25. 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.
26. Lisnevskaya I. V. Synthesis Problems of Multiferroic  $\text{BiFe}_{0,5}\text{B}_{0,5}\text{O}_3$  / Lisnevskaya I. V., Lupeyko T.G., Bikyashv E.A. // International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications”, Azov, May19-22 – 2015. – С.150.
27. 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.
28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. Лисневская И.В. Межфазное взаимодействие и электрофизические свойства бессвинцовых магнитоэлектрических композитов (100-х) масс.%  $\text{BaTiO}_3$  + х масс.%  $\text{La}_{0,7}\text{Ba}_{0,3}\text{MnO}_3$  / 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.
32. 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.
33. Лисневская И.В. Электрофизические и магнитоэлектрические свойства стержневых композитов 50 об.% ЦТС-36 – 50 об.%  $\text{NiCo}_{0,02}\text{Cu}_{0,02}\text{Mn}_{0,1}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_{4-d}$  / 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.
34. 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. – 2016. – Т. 13 – №6 – С.1125-1133.

35. 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.
36. 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.
37. 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.
38. 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.

### Список цитированной литературы

1. Curie P. J. *Phys.* – 1894. – Т. 3 – № 3 – С.393–415.
2. Астров Д.Н. *ЖЭТФ* – 1960. – Т. 38 – С.984.
3. Boomgaard J. et al. *J. Mater. Sci.* – 1974. – Т. 9 – № 10 – С.1705–1709.
4. Hanumaiah A. et al. *Bulletin of Materials Science* – 1994. – Т. 17 – № 4 – С.405–409.
5. Boomgaard J. et al. *Journal of Materials Science* – 1978. – Т. 13 – № 7 – С.1538–1548.
6. Yang H. et al. *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 646 – С.1104–1108.
7. Shi D. et al. *Journal of Alloys and Compounds* – 2014. – Т. 617 – С.485–490.
8. Wang F. et al. *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 632 – С.460–466.
9. Nayek C. et al. *Materials Research Bulletin* – 2013. – Т. 48 – № 3 – С.1308–1311.
10. Piekarczyk W. et al. *Zeitschrift für Naturforschung A* – 1979. – Т. 34 – № 4.
11. Phapale S. et al. *Journal of Nuclear Materials* – 2008. – Т. 373 – № 1-3 – С.137–141.
12. Л. М. Витинг. *Высокотемпературные растворы-расплавы*. Москва, МГУ, 1991. 224с.
13. Li H.-T. et al. *Journal of Alloys and Compounds* – 2015. – Т. 634 – С.163–167.
14. Panda P.K. *Journal of Materials Science* – 2009. – Т. 44 – № 19 – С.5049–5062.
15. Раевский И.П. и др. *Известия РАН, сер. физ.* – 2003. – Т. 67 – № 7 – С.962–964.
16. Choudhury D. et al. *Physical Review Letters* – 2012. – Т. 108 – № 12 – С.127201.

### Список сокращений

$\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$  – относительная диэлектрическая проницаемость,  
 $K_p$  – радиальный коэффициент электромеханической связи,  
 $-d_{31}, d_{33}$  – пьезомодули (пКл/Н),  
 $-g_{31}, g_{33}$  – пьезочувствительности (мВ·м/Н),  
 $s_{11}^E$  – упругая податливость ( $\text{Па}^{-1}$ ),  
 $Y_{31}$  – модуль Юнга (Па),  
 $\text{tg}\delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь (%),  
 $\Delta E/\Delta H$  – магнитоэлектрический коэффициент (мВ/(см·Э)),  
 $\Delta G^\circ$  – изменение свободной энергии Гиббса (кДж/моль).

### Благодарность

Автор выражает искреннюю благодарность заведующему кафедрой общей и неорганической химии Кубанского государственного университета, д.х.н., профессору **Букову Николаю Николаевичу** за неоценимую помощь, оказанную в подготовке материалов диссертации.