

На правах рукописи



Александрова Инга Андреевна

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

Специальность 1.4.1. Неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Ростов-на-Дону — 2024

Работа выполнена в ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет».

Научный руководитель: **Лисневская Инна Викторовна**

доктор химических наук, заведующий кафедрой общей и неорганической химии ЮФУ

Официальные оппоненты:

Гороховский Александр Владиленович
доктор химических наук, профессор, заведующий
кафедрой «Химии и химической технологии
материалов» ФГБОУ ВО «Саратовский
государственный технический университет имени
Гагарина Ю.А.»

Бузько Владимир Юрьевич
кандидат химических наук, доцент кафедры
радиофизики и нанотехнологий ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Южно-Российский государственный
политехнический университет (НПИ) имени М.И.
Платова», г. Новочеркасск

Защита диссертации состоится 30 января 2025 г. в 16:00 на заседании
диссертационного совета 24.2.320.04 на базе ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул.
Ставропольская, д. 149, ауд. 3030Л.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО
«Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар,
ул. Ставропольская, д. 149, на сайтах ВАК Министерства науки и высшего
образования РФ <https://vak.minobrnauki.gov.ru/> и ФГБОУ ВО «Кубанский
государственный университет» <https://www.kubsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» ноября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук



С.А. Шкирская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы диссертационного исследования

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

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

Степень разработанности темы исследования

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

Уже в первых работах по МЭ композитам CoFe_2O_4 - BaTiO_3 , несмотря на эвтектический характер взаимодействия между компонентами, указывалось

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

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

на образование примесных фаз со структурой гексаферрита³, что подтверждается и в более поздних работах⁴. На кафедре общей и неорганической химии ЮФУ, на базе которой выполнена и настоящая работа, накоплен обширный фактический материал по межфазным взаимодействиям в оксидных системах пьезоэлектрик феррит. Показано, что в композитах на основе модифицированного феррита никеля и материалов на основе цирконата-титаната свинца (ЦТС) взаимодействие протекает на уровне легирования, последствия которого можно существенно снизить путем перехода к системам со связностью 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита) и снижения температуры спекания за счет использования порошка феррита, синтезированного гель-методом⁵. В системах на основе железо-иттриевого граната (YIG) и свинецсодержащих пьезоэлектриков (материалов ЦТС, титаната свинца, титаната бария-свинца с высоким содержанием последнего) образуются примесные фазы на основе флюоритоподобного ZrO_2 ⁶ или $Y_2Ti_2O_7$ со структурой пирохлора⁷. Предложен ряд подходов, позволяющих подавлять или сводить к минимуму нежелательные межфазные реакции в системах пьезоэлектрик – феррит. Помимо уже упомянутого способа получения МЭ керамики при пониженных температурах спекания за счет применения тонкодисперсных порошков компонентов, полученных золь-гель-методами⁸ эффективным оказался метод варьирования состава компонентов композита⁷⁻⁸: так, показано, что композиты без посторонних фаз могут быть получены на основе титаната бария-свинца с малым содержанием последнего (не более 10 мол.%). Настоящая работа является продолжением проводимых на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ исследований в области межфазных взаимодействий в оксидных гетерогенных мультиферроичных системах.

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

Задачи:

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

- на основе железо-иттриевого граната и известных из литературы

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

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

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

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

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

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

высокоэффективных бессвинцовых пьезоэлектриков с большими величинами пьезоконстант (ниобата лития-натрия-калия (1)⁹, титаната натрия-висмута (2), цирконата-титаната бария-кальция (3)),

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

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

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

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

Научная новизна:

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

2) На основании данных рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что в системах (1) и (2) высокотемпературный обжиг приводит к образованию по границам зерен новых термодинамически более

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

(2) (100-x) масс.% $[\text{96 мол.}\% \text{Bi}_{10.5}(\text{Na}_{0.84}\text{K}_{0.16})_{0.5}\text{TiO}_3 + 4 \text{ мол.}\% \text{SrTiO}_3 + 0.2 \text{ масс.}\% \text{La}_2\text{O}_3]$ (BNT) + x масс.% $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (YIG), x = 30-70

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

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

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

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

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

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

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

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

6) На примере системы (4) исследовано и обосновано влияние ряда факторов (снижение температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, синтезированных специально разработанными для этого гель-методами, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и нек. др.) на свойства МЭ керамики.

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

Практическая значимость работы. В рамках диссертационного исследования разработан комплекс химико-технологических мер, обеспечивающих получение МЭ композиционных бессвинцовых и свинецсодержащих оксидных гетероструктур с высокой эффективностью МЭ преобразования и улучшенными пьезохарактеристиками, перспективных для изготовления на их основе МЭ преобразователей

различного назначения, что подтверждено двумя объектами ноу-хау. Получена новая информация о межфазных взаимодействиях в феррит-пьезоэлектрических оксидных системах и их комплексном влиянии на свойства композитов, которая позволяет оптимизировать технологические регламенты получения композиционной керамики с наибольшей эффективностью МЭ преобразования. Перспективность применения разработанных композитов в качестве чувствительных элементов датчиков магнитных полей подтверждена в экспериментальном устройстве, разработанном в ООО «Галомедтех» (г. Ростов-на-Дону). Экспериментальные разработки использованы на кафедре общей и неорганической химии ЮФУ при обучении студентов бакалавриата и специалитета, что отражено в рабочих программах дисциплин «Неорганические материалы», «Магнитные материалы и мультиферроики» и нек. др., а также применены в проектных и выпускных квалификационных работах студентов химического факультета ЮФУ.

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

Положения, выносимые на защиту:

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

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

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

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

5) Выявлено и обосновано влияние различных факторов (снижение

температуры спекания за счет использования тонкодисперсных порошков компонентов, введение стеклообразующей добавки, варьирование гранулометрического состава пьезокомпонента и нек. др.) на электрофизические, диэлектрические, пьезоэлектрические, магнитные, МЭ свойства бессвинцовых композитов системы (4).

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

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

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

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

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснованы актуальность и практическая значимость темы диссертационного исследования, сформулированы цели и задачи работы, а также показана научная новизна.

Работа состоит из трех частей. В первой части исследования представлен литературный обзор, в котором обсуждаются классификации мультиферроичных систем, общие принципы конструирования активных композитов, механизмы реализации магнитоэлектрического эффекта в двухфазных мультиферроичных системах и критерии их эффективности; дана характеристика строения, свойств и способов получения прекурсоров для изготовления МЭ композиционной керамики, описаны смесевые МЭ композиты на основе оксидных пьезоэлектрических и магнестрикционных компонентов; особое внимание уделено описанию и оценке известного из литературы массива данных, касающихся состояния границ между фазами МЭ композитов, как на уровне легирования компонентов, так и с точки зрения их химического взаимодействия с образованием посторонних фаз, с целью выявления их влияния на свойства фаз и композитов в целом.

Во второй части работы дана информация об объектах и примененных физико-химических методах исследования.

В третьей части представлены полученные результаты, сгруппированные в трех разделах, каждый из которых посвящен отдельным группам систем и содержит описание подготовки образцов, подробный анализ полученных результатов и выводы. При описании систем (4) и (6) особое внимание уделено результатам исследования фазообразования в ходе синтеза цирконата-титаната бария-кальция и модифицированного гексаферрита свинца гель-методами, что имеет самостоятельное значение.

Системы (1)-(3) на основе железо-иттриевого граната (YIG). Интерес к мультиферроичным системам на основе YIG обусловлен тем, что они обладают резонансным МЭ эффектом, который проявляется в смещении линии ферромагнитного резонанса (ФМР) при воздействии на материал электрического поля. Применение YIG в качестве магнестрикционного компонента этих композитов обосновано тем, что он характеризуется рекордно малой шириной линии ФМР.

В настоящей работе впервые получены и охарактеризованы МЭ композиты $(100-x)$ масс.% FE + x масс.% YIG ($x = 30-70$ с шагом 10 масс.%), на основе YIG и известных из литературы бессвинцовых пьезоэлектриков (FE) ниобат лития-натрия-калия ($[\text{Li}_{0.06}(\text{Na}_{0.52}\text{K}_{0.48})]_{1.04}\text{NbO}_3$, KLNN¹⁰), модифицированный титанат натрия-висмута ([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], BNT¹¹) и цирконат-титанат бария-кальция ($\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$, BCZT¹²).

¹⁰ Li H. T. [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Vol. 634. – P. 163-167.

¹¹ Zhang Y. R., Li J. F., Zhang B. P. // J. of the Amer. Ceram. Soc. – 2008. – Vol. 91. – №. 8. – P. 2716-2719.

¹² Liu W., Ren X. // Physical review letters. – 2009. – Vol. 103. – №. 25. – P. 257602.

Методом РФА установлено, что в KLNN- и BNT-содержащих системах в результате высокотемпературного обжига образуются посторонние фазы, соответственно, $YNbO_4$ со структурой фергюссонита и пирохлороподобный $Y_2Ti_2O_7$, как это показано на Рис. 1А и 1Б, и лишь композиты на основе BCZT (Рис. 1С) не содержат посторонних фаз несмотря на высокие температуры спекания МЭ керамики (1250-1280°C). Керамика на основе BCZT (Рис. 2)

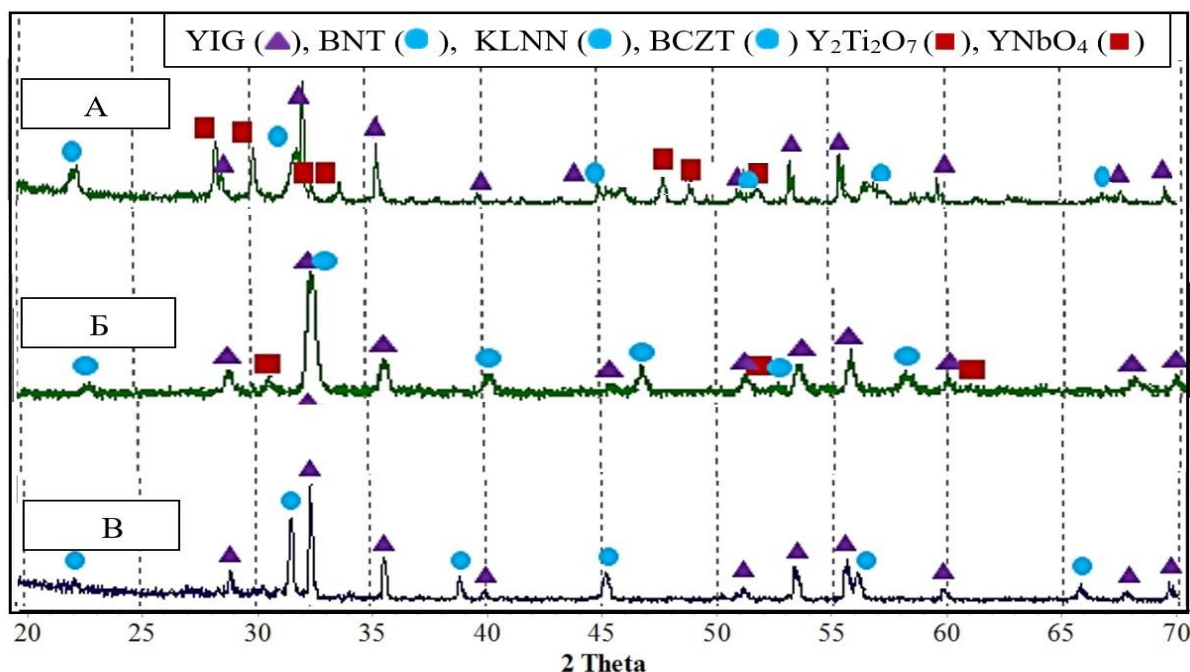


Рис. 1. А) Дифрактограммы МЭ композитов (100- x) масс.% KLNN + x масс.% YIG; Б) (100- x) масс.% BNT + x масс.% YIG; В) (100- x) масс.% BCZT + x масс.% YIG при $x=60$

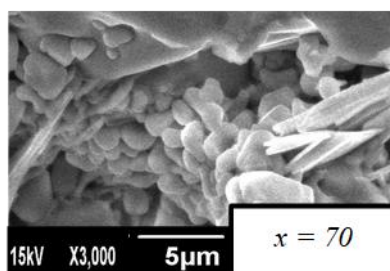
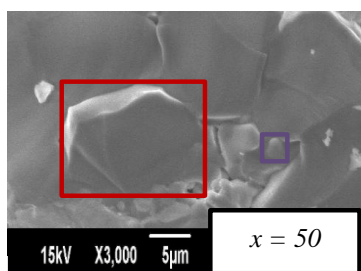
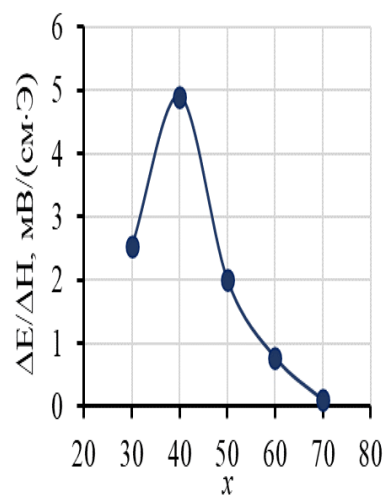


Рис. 2. Фотографии микроструктуры МЭ керамики (100- x) масс.% BCZT + x масс.% YIG

Рис. 3. Концентрационная зависимость МЭ коэффициента композитов (100- x) масс.% BCZT + x масс.% YIG →



состоит из довольно обширных областей сросшихся между собой зерен пьезоэлектрика (более темные области) со средними размерами ~10 мкм, между которыми располагаются прослойки фазы феррита (более светлые участки) с размерами частиц примерно на порядок меньше. Наибольшей эффективностью МЭ преобразования обладают образцы, принадлежащие

системе (100- x) масс.% BCZT + x масс.% YIG, для которых максимальное значение коэффициента МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H$ достигает ~ 5 мВ/(см·Э) при $x = 40$ (Рис. 3).

Таблица 1. Свойства МЭ керамики (100- x) масс.% FE + масс.% YIG¹³

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

Анализ свойств композитов на основе YIG позволяет выявить ряд эффектов взаимного межфазного влияния (таблица 1). По сравнению с композитами на основе BCZT керамика KLNN-содержащей системы демонстрирует более высокие пьезоэлектрические параметры. Это указывает на хорошую сохранность пьезофазы, что коррелирует с данными РФА. Сопоставление с керамикой на основе BCZT позволяет увидеть, что KLNN-содержащие композиты при равном количестве феррита характеризуются существенно более высокой коэрцитивностью, т.е. являются более магнитожесткими. Возможно, это служит причиной того, что коэффициенты МЭ преобразования этих композитов невелики и не превышают 1.2 мВ/(см·Э). Еще одной и по всей видимости более значимой причиной неожиданно низких значений коэффициента МЭ преобразования может быть то, что примесная фаза ($YNbO_4$) по границам зерен ухудшает межфазный контакт и препятствует эффективной передаче деформаций. По сравнению с рассмотренными композитами того же состава пьезосвойства системы на основе BNT заметно хуже. Этот факт также находится в соответствии с данными РФА, подтверждающими легирование пьезофазы

¹³ $\varepsilon/\varepsilon_0$ – относительная диэлектрическая проницаемость, $\text{tg}\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь, d_{33} – пьезомодуль, g_{33} – пьезочувствительность, K_p – радиальный коэффициент электромеханической связи, $\lg R$ – логарифм удельного электрического сопротивления, M_R – остаточная намагничённость, M_S – намагничённость насыщения, H_c – коэрцитивная сила, $\Delta E/\Delta H$ – коэффициент МЭ преобразования.

компонентами феррита. Судя по величинам напряженности коэрцитивного поля BNT-содержащая керамика, как и композиты на основе BCZT, является магнитомягкой. Тем не менее эффективность их МЭ преобразования не превышает 0.2 мВ/(см·Э), что может быть связано с деградацией пьезофазы вследствие высокотемпературных межфазных реакций, приводящих к образованию пироклороподобного $Y_2Ti_2O_7$. Итак, в системе KLNН – YIG межфазное взаимодействие носит признаки встречного, а в системе BNT – YIG – одностороннего (от феррита к пьезоэлектрику) процесса.

Системы (4)-(5) на основе модифицированного феррита никеля. Известно, что ферриты со структурой шпинели в семействе оксидных материалов с магнитострикционными свойствами обладают наиболее высокими константами магнитострикции, поэтому композиты на их основе имеют, как правило, повышенные коэффициенты МЭ преобразования, в них сравнительно редки высокотемпературные реакции, приводящие к образованию посторонних фаз, поэтому они наиболее перспективны для создания активных элементов для приборов и устройств различного назначения. Среди ферритов со структурой шпинели улучшенными свойствами в динамическом режиме обладает феррит никеля и твердые растворы на его основе. В настоящей работе исследованы композиты на основе бессвинцового пьезоэлектрика цирконата-титаната бария-кальция (BCZT, система (4)) и обогащенного железом свинецсодержащего пьезоматериала феррониобата-титаната свинца (PFNPT, система (5)).

Система (4). Как и в случае композитов на основе YIG, полученная твердофазным способом бессвинцовая МЭ композиционная керамика на основе модифицированного феррита никеля (100-х) масс.% $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ (BCZT) + х масс.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-d}$, (NCCMF) не содержит посторонних фаз, а также признаков межфазного взаимодействия даже на уровне легирования, как это показано на Рис. 4. На фотографиях микроструктуры хорошо заметны различия в объемном содержании фаз и четко очерченные контуры частиц каждой из фаз в местах их соприкосновения (Рис.5).

Керамика обладает высоким удельным электрическим сопротивлением на постоянном токе ($\sim 10^9$ Ом·см) и во всем исследованном диапазоне х демонстрирует сочетание магнитных и пьезоэлектрических свойств, которые

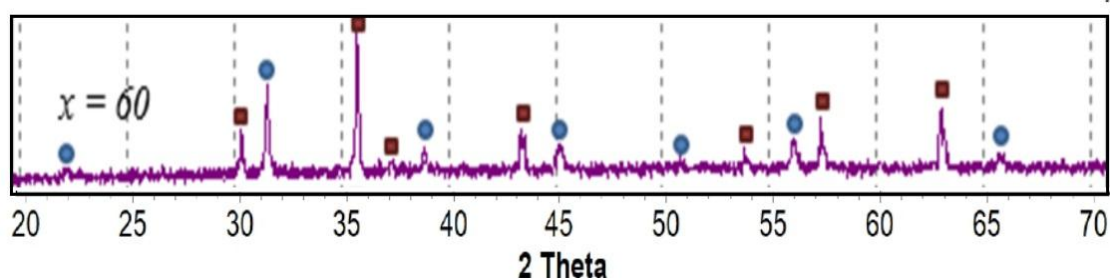


Рис.4. Порошковая дифрактограмма композита (100-х) масс.% BCZT + х масс.% NCCMF, х=60

закономерно зависят от состава композитов. На Рис. 6 приведена концентрационная зависимость МЭ коэффициента с максимумом $\Delta E/\Delta H \approx 90$ мВ/(см·Э) при $x = 60-70$ масс. %. Для них намагниченность насыщения и остаточная намагниченность составляет соответственно ~ 22 и ~ 0.5 эме/г, коэрцитивная сила ~ 30 кЭ, диэлектрическая проницаемость при комнатной температуре на частоте 1 кГц и 1 МГц равна соответственно ~ 90 и ~ 70 для $x = 60$ и ~ 55 и ~ 40 для $x = 70$, тангенс угла диэлектрических потерь на указанных частотах соответственно 0.4-0.5 и ~ 0.03 , пьезомодуль для образцов с $x = 60$ и 70 составляет 16 и 9 пКл/Н, пьезочувствительность 16.3 и 14.3 мВ·м/Н соответственно. По совокупности свойств композиты системы (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF не уступают аналогичным композитам на основе свинецсодержащих пьезоэлектриков, известным из литературы¹⁴.

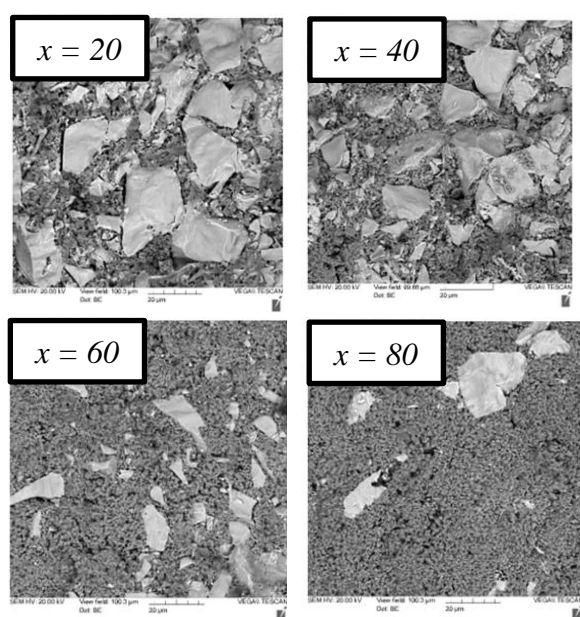


Рис. 5. Фотографии микроструктуры МЭ керамики (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF

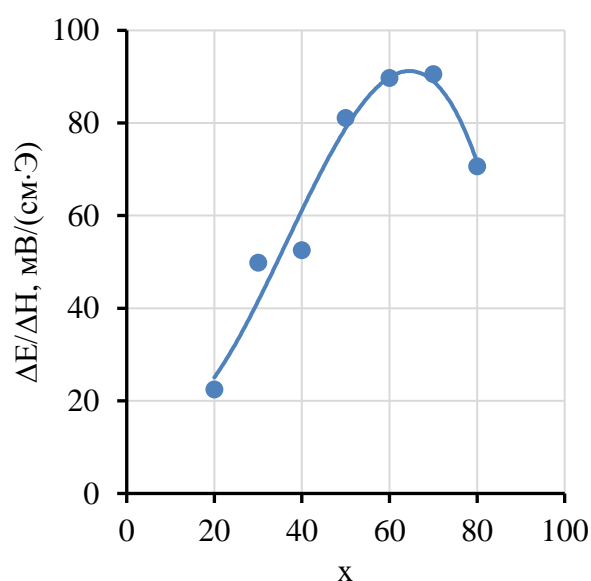


Рис. 6. Концентрационная зависимость коэффициента МЭ преобразования композитов (100-x) масс.% BCZT + x масс.% NCCMF

С целью исследования влияния различных технологических факторов на свойства МЭ керамики x масс.% BCZT – (100-x) масс.% NCCMF в данной системе были получены композиты с использованием феррита и пьезоэлектрика, изготовленных гель-методами (обозначенные соответственно как варианты 2 и 3), а также изучено влияние стеклообразующей добавки SiO₂ (вариант 4) и размера частиц пьезокомпонента (вариант 5). Показано, что композиты, полученные с использованием тонкодисперсного порошка феррита (вариант 2), обладают улучшенными пьезосвойствами по сравнению с аналогичными составами, изготовленными из прекурсорных фаз, полученных твердофазным способом,

¹⁴ I.V. Lisnevskaya, T.G. Lupeiko, N.G. Lagunova // Inorganic Materials. – 2014. – Vol. 50. – № 7. – P. 723-727.

вследствие снижения температуры спекания МЭ керамики и уменьшения последствий межфазного взаимодействия, а также перехода к преимущественному типу связности 0-3 (зерна пьезоэлектрика в матрице феррита). Несмотря на это, она обладает той же МЭ активностью, что и полученная из твердофазно синтезированных прекурсоров. Предположительно феррит, полученный гель-методом, содержит примесь магнетита Fe_3O_4 , магнитострикция которого имеет знак противоположный магнитострикции феррита никеля, поэтому полученный гель-методом феррит обладает пониженной магнитострикцией, однако, это требует дополнительных исследований. Керамика x масс.% BCZT – $(100-x)$ масс.% NCCMF, полученная с использованием тонкодисперсного порошка пьезоэлектрика (вариант 3), обладает нулевыми пьезопараметрами и нулевой МЭ активностью. Это предположительно связано с тем, что свойства титаната-цирконата бария-кальция весьма чувствительны к размерам кристаллитов и резко ухудшаются при их уменьшении¹⁵. МЭ композиционная керамика 40 масс.% $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Ti}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ + 60 масс.% $\text{NiCo}_{0.02}\text{Cu}_{0.02}\text{Mn}_{0.1}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_{4-d}$ с добавкой SiO_2 , хотя и не содержит посторонних фаз и имеет более высокую плотность и электрическое сопротивление, однако существенно уступает керамике без добавки по пьезоэлектрическим свойствам и эффективности МЭ преобразования. Наконец, показано, что эффективным способом влияния на МЭ коэффициент керамики BCZT – NCCMF является варьирование размера частиц пьезоэлектрика, однако в рамках настоящей работы оптимума достичь не удалось, требуются дополнительные исследования в области меньших размеров частиц пьезоматериала. Таким образом, ни один из примененных способов не позволил улучшить свойства МЭ керамики $(100-x)$ масс.% BCZT – x масс.% NCCMF, тем не менее в ряде случаев получены обнадеживающие результаты и намечены пути для дальнейших исследований.

Система (5). Обогащенные железом сегнетоэлектрики представляют особый интерес в качестве пьезоактивных компонентов МЭ керамики типа пьезоэлектрик – феррит в связи со сходством состава фаз и связанным с этим ожидаемым уменьшением последствий межфазного легирования при высокотемпературном обжиге. На основе высокоэффективного Fe-содержащего сегнетоэлектрика $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})_{0.935}\text{Ti}_{0.065}\text{O}_3$ (PFNPT) твердофазным способом при температуре спекания 1050°C в настоящей работе впервые получена не содержащая посторонних фаз МЭ композиционная керамика $(100-x)$ масс.% PFNPT + x масс.% $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{1.9}\text{O}_{4-d}$ (NCCF) (рис. 7,а) с плотностью ~ 80 % от теоретической. При этом показано, что на эффективность МЭ преобразования и прочие свойства композитов PFNPT - NCCF оказывает влияние способ предварительной обработки прекурсора PFNPT (Таблица 2):

¹⁵ Xin-Gui Tang, Helen Lai-Wah Chan // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – № 3. – P. 034109.

максимум МЭ коэффициента $\Delta E/\Delta H = 75$ мВ/(см·Э) наблюдается у образцов с $x = 50-60$ (Рис. 8), изготовленных из порошка PFNPT с добавкой карбоната лития (прекурсор 3), что в 1.5-2.5 раза больше, чем у образцов без добавки Li_2CO_3 , изготовленных на основе порошков PFNPT (прекурсоры 1 и 2 до и после обжига при температуре спекания соответственно), отличающихся средними размерами зерен. Повышение температуры спекания МЭ композитов до 1150°C (прекурсор 3') приводит к образованию по границам зерен посторонней фазы $\text{Pb}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (Рис. 7,б). МЭ коэффициент в этом случае не превышает 15 мВ/(см·Э), наблюдается ~ 3 -кратное падение пьезопараметров (пьезомодулей d_{ij} , g_{ij} , таблица 2, прекурсор 3'), что связано с деградацией пьезофазы, а также их магнитных свойств (намагниченностей M_S , M_R), что предположительно объясняется изменением катионного распределения по подрешеткам А и В структуры шпинели за счет повышения температуры спекания.

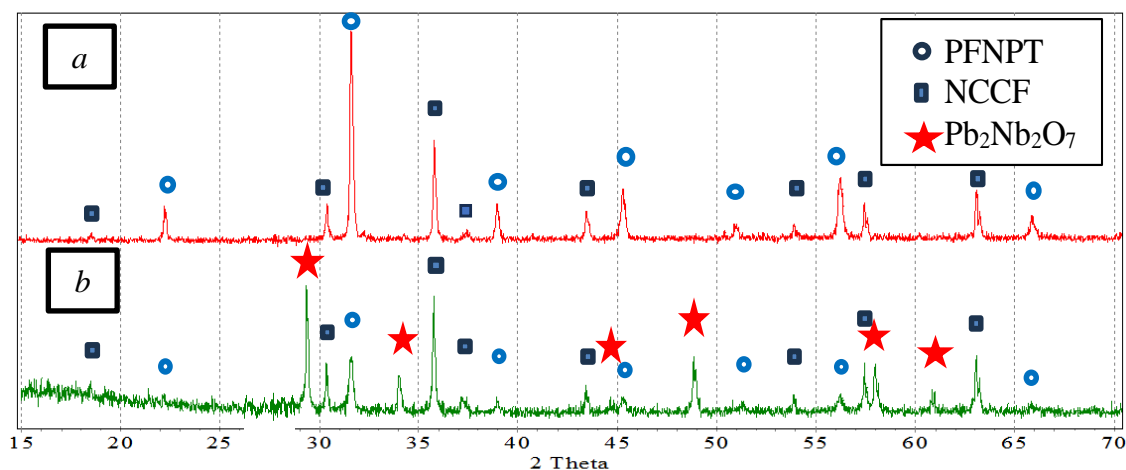


Рис. 7. Порошковые дифрактограммы МЭ композитов (100- x) масс.% PFNPT + x масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT-прекурсора 3 при температуре 1050°C (а) и 1150°C ($x = 50$, б)

Таблица 2. Свойства МЭ композитов 50 масс.% PFNPT* + 50 масс.% NCCF

PFNPT-прекурсор	ρ , г/см ³	$\lg R$	$\lg \delta$	ϵ/ϵ_0	K_p	d_{33} , пКл/Н	$-d_{31}$, пКл/Н	g_{33} , мВ·м/Н	$-g_{31}$, мВ·м/Н	M_R , еме/Г	M_S , еме/Г	H_C , кЭ	$\Delta E/\Delta H$, мВ/(см·Э)
1	5.27	9.8	0.20	733	0.057	24	7.4	3.7	1.1	0.66	22	48	29
2	5.41	9.8	0.20	318	0.068	23	7.2	8.0	2.6	0.64	21	43	50
3	5.32	10.7	0.07	234	0.076	21	7.3	10.1	3.5	0.66	20	45	75
3'	5.54	8.9	0.14	237	-	8	-	3.8	-	0.27	8	59	15

*PFNPT-прекурсоры: 1 - после синтеза при 900°C , 2 и 3 – после прокаливания при 1050°C без (2) и при 1020°C с добавкой Li_2CO_3 (3); 3' – керамика спекена при 1150°C

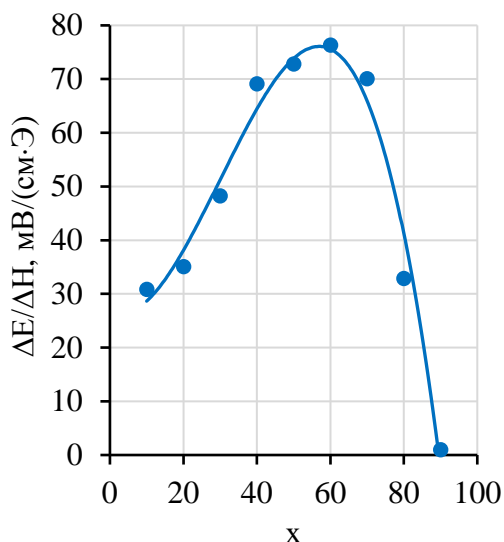


Рис. 8. Концентрационная зависимость коэффициента МЭ преобразования композитов (100 x) масс.% PFNPT (прекурсор 3) + x масс.% NCCF

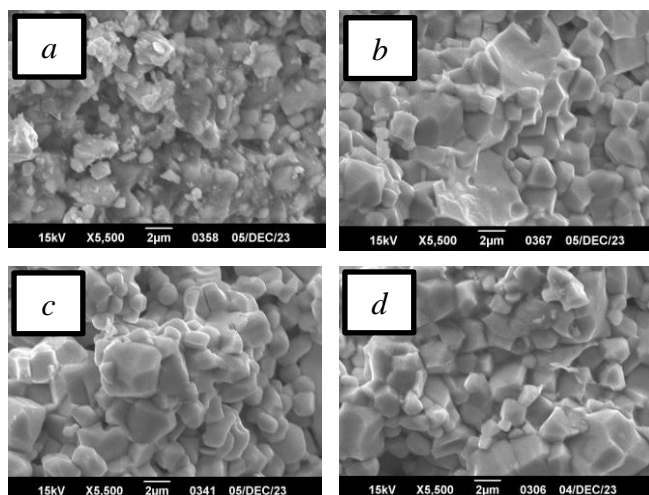
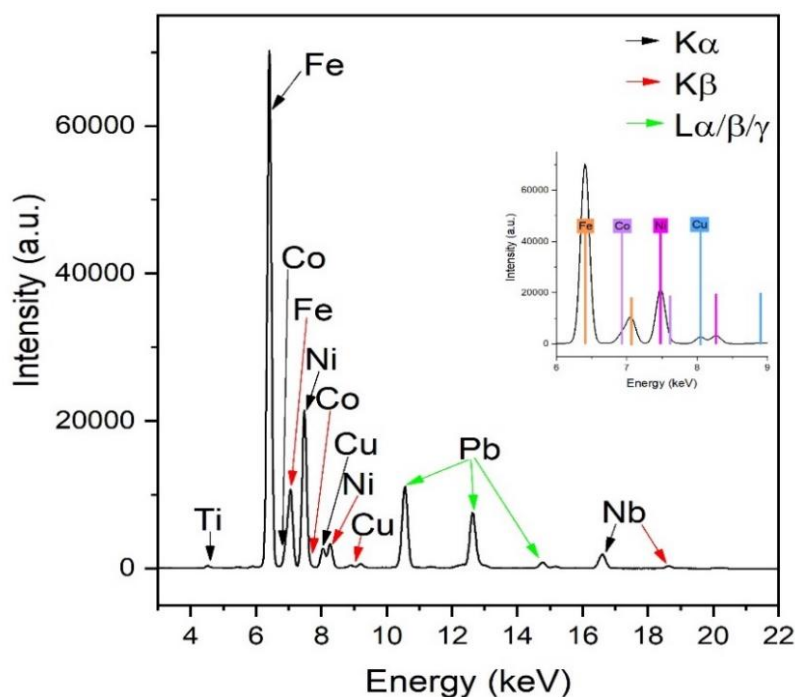


Рис. 9. Микроструктура МЭ керамики 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленной на основе PFNPT-прекурсоров 1 (a), 2 (b), 3 (c) и 3' (d)



элемент	эксперимент
	расчет
Pb	38.23
	44.42
Fe	35.91
	30.40
Ni	13.12
	12.35
Nb	7.69
	9.31
Cu	1.39
	1.49
Co	1.29
	1.37
Ti	0.57
	0.67

Рис 10. XRF-спектр и состав (в масс. %) композита 40 масс.% PFNPT + 60 масс.% NCCF

На Рис. 9 представлены фотографии микроструктуры композитов 50 масс.% PFNPT + 50 масс.% NCCF, изготовленных на основе PFNPT-прекурсоров 1-3 и 3'. Можно видеть, что зерна пьезоэлектрика в составе керамики 1 ожидаемо более мелкокристалличны (средний размер

зерен составляет соответственно ~ 5 мкм) по сравнению с образцами 2 и 3 (размер некоторых частиц пьезокомпонента достигает 10 мкм и более). В керамике 3' можно отметить некоторую оплавленность зерен пьезоэлектрика, что может быть связано с образованием посторонней фазы со структурой пирохлора по границам зерен. Что касается магнестрикционного компонента, то он в составе всех композитов представляет собой сравнительно мелкокристаллическую фазу со средними размерами частиц ~ 1 мкм.

XRF-анализ керамики $(100-x)$ PFNPT + x масс.% NCCF (Рис. 10)¹⁶ показал, что содержание свинца практически во всех образцах в среднем на 8-10 % ниже расчётного, что можно объяснить его летучестью. Как следствие, содержание железа немного завышено; для остальных элементов, содержание которых относительно железа и свинца существенно ниже, расчетные и экспериментальные данные удовлетворительно согласуются между собой (в пределах погрешности метода).

Система (б) на основе модифицированного гексаферрита свинца. Очевидным преимуществом таких композитов в отличие, например, от аналогичных систем на основе магнитомягких ферритов (шпинелей или гранатов), является отсутствие необходимости создания подмагничивающего поля для реализации МЭ эффекта, т.к. композиционная керамика на основе гексаферритов в силу их магнитотвердости может быть предварительно намагничена и, следовательно, способна сохранять собственную остаточную намагниченность при условии ее эксплуатации в переменных магнитных полях невысокой напряженности, не достаточной для размагничивания.

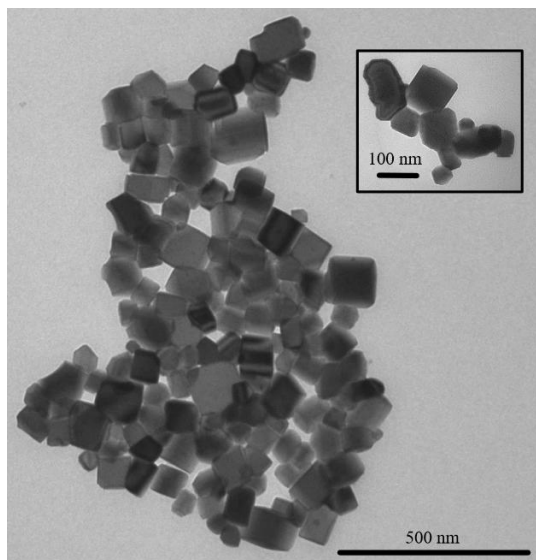


Рис. 11. ПЭМ-изображение наночастиц PLFZ ($x = 0,1$)

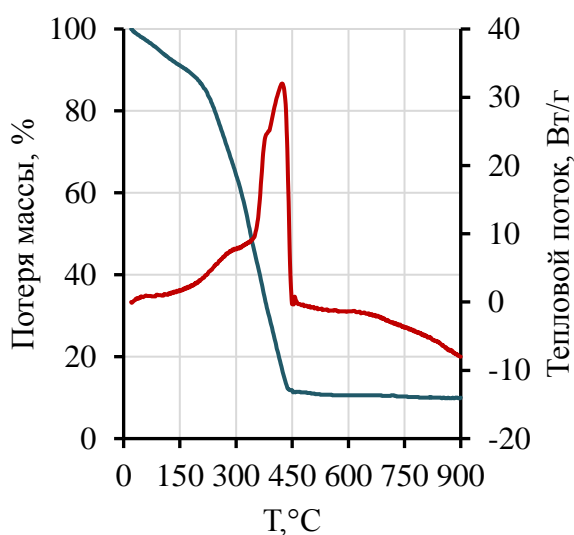


Рис. 12. Кривые ТГА (1) и ДСК (2) ксерогеля, полученного при синтезе $PbFe_{12}O_{19}$

¹⁶ Так как определение содержания кислорода и лития XRF-методом затруднено, массовое содержание Pb, Fe, Ni, Co, Cu, Ti, Nb рассчитано без их учета и суммарно составляет 100 %.

Первоначально был разработан низкотемпературный гель-метод синтеза нанопорошков ферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ (PLFZ), в результате чего в диапазоне $x = 0-0.5$ были получены нанопорошки со средним размером частиц ~ 100 нм (Рис. 11), при этом методами ТГ, ДСК (Рис. 12) и РФА (Рис. 13) установлено, что в ходе синтеза гексаферритов $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{12-x}\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ с $x = 0-1$ из цитратно-глицеринового геля процесс фазообразования происходит через стадию формирования Fe_3O_4 . После обжига при $800-900$ °С составов с $0 \leq x \leq 0,5$ остается небольшое количество примесной фазы гематита Fe_2O_3 , тогда как при $x > 0,5$ в образцах гексаферритов уже образуется перовскитоподобная примесная фаза LaFeO_3 , а при $x = 0,9-1$ продукты синтеза практически не содержат искомой фазы и представляли собой смесь LaFeO_3 , Fe_2O_3 и Fe_3O_4 .

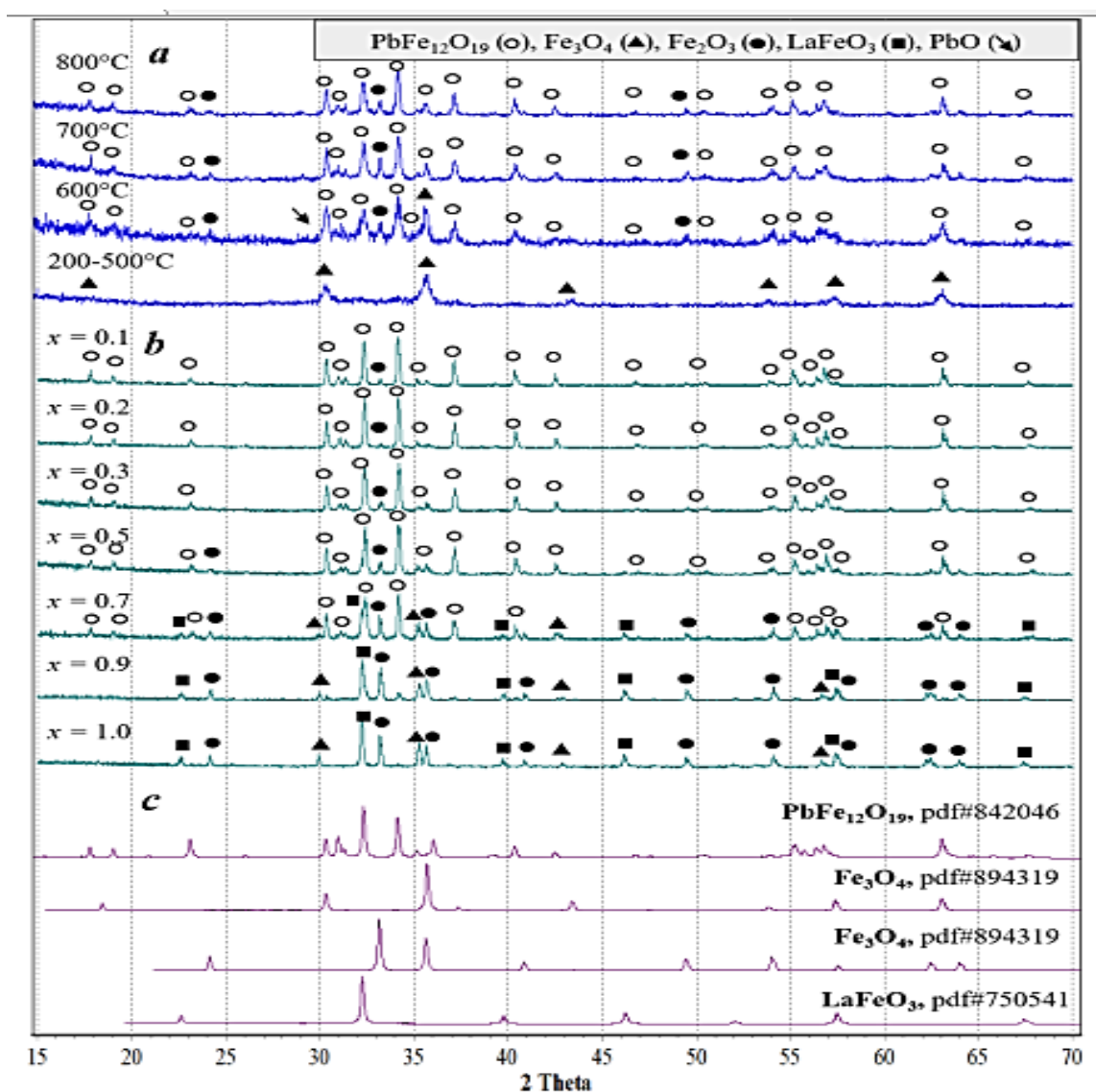


Рис. 13. Дифрактограммы продуктов, полученных гель-методом: (а) $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$ после прокаливания при различных температурах, (б) PLFZ после прокаливания при 800 °С и (в) дифрактограммы некоторых оксидов фазы из базы ICDD (для сравнения)

На основе полученных нанопорошков модифицированного гексаферрита свинца твердофазным способом были получены композиты 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % PLFZ ($x = 0-0,5$, ЦТСНВ-1 — промышленный пьезоматериал на основе цирконата-титаната свинца) без посторонних фаз (Рис. 14) со средними размерами частиц феррита и пьезоэлектрика соответственно ~ 1 и ~ 5 мкм (Рис.15). При этом в ходе высокотемпературного обжига двухфазных смесей достигнуты неожиданные синергетические эффекты: при увеличении x в диапазоне от 0 до 0,5 наблюдается значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов, а также изменение их магнитных параметров в сторону увеличения магнитомягкости (Рис. 16): пьезоэлектрические коэффициенты $d_{33} = 10-60$ и $-d_{31} = 2-30$ пКл/Н, коэффициенты пьезоэлектрического напряжения $g_{33} = 2-13$ и $-g_{31} = 1-5$ мВ·м/Н, коэффициент электромеханической связи $K_p = 0,03-0,13$, коэрцитивность $H_c = 3-1$ кЭ, намагниченность насыщения $M_s = 50-30$, остаточная намагниченность $M_r = 25-12$ эме/г. Предварительно намагниченная и электрически поляризованная МЭ керамика 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % PLFZ ($x = 0-0,5$) обладала линейным МЭ эффектом. Максимальный коэффициент МЭ преобразования $\Delta E/\Delta H \sim 1,75$ мВ/(см·Э) наблюдался для состава с $x = 0.5$.

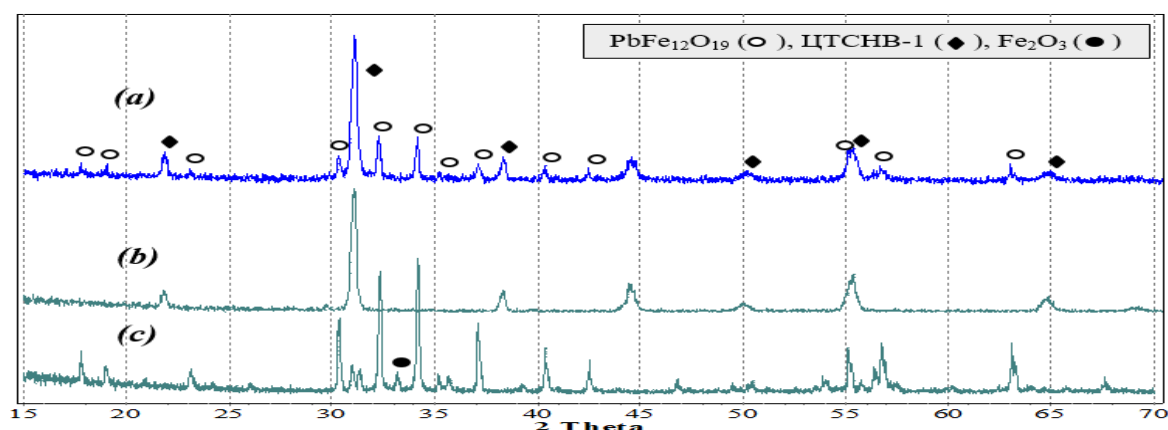


Рис. 14. Порошковые рентгенограммы (a) композиционной керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % PLFZ ($x = 0,1$) и чистых фаз: (b) ЦТСНВ-1 и (c) $Pb_{0.9}La_{0.1}Fe_{11.9}Zn_{0.1}O_{19}$

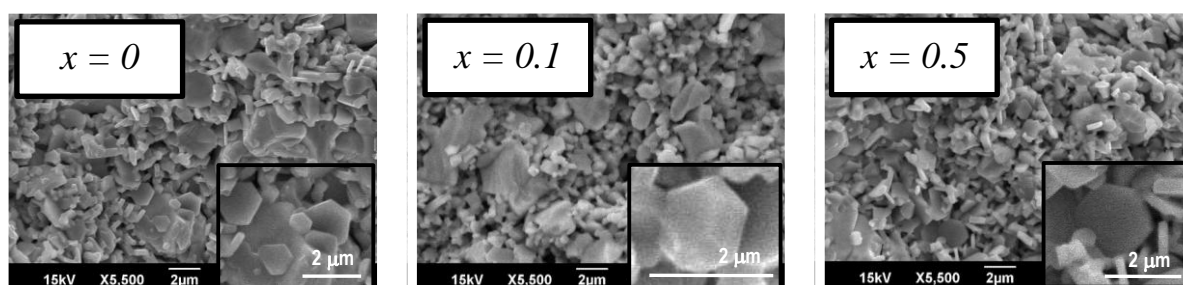


Рис. 15. Фотография микроструктуры МЭ керамики 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % PLFZ

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

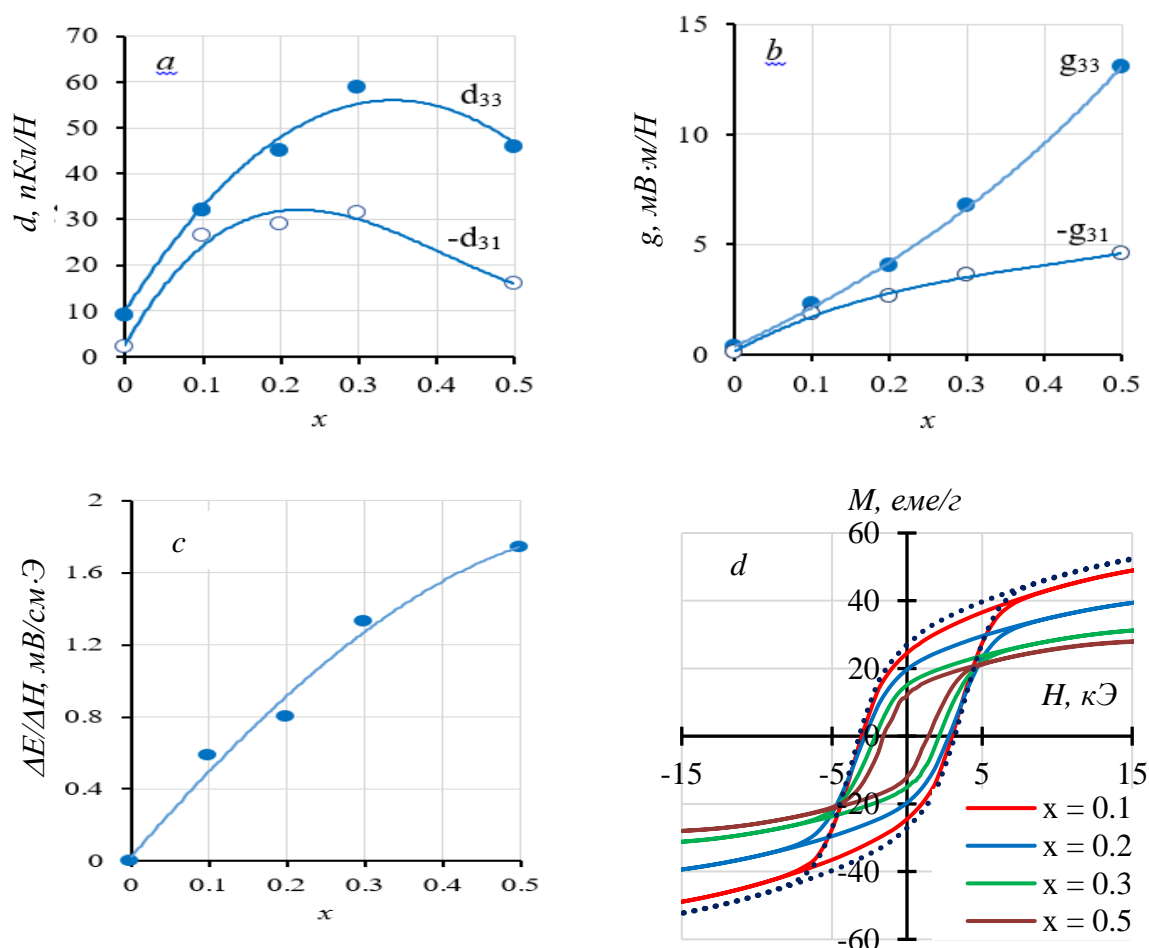


Рис. 16. Концентрационные зависимости пьезомодулей (а), пьезочувствительностей (б), коэффициента МЭ преобразования (с) и петли магнитного гистерезиса (д) композитов 50 масс. % ЦТСНВ-1 + 50 масс. % $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1) при увеличении доли легирующей добавки происходит неожиданное и значительное улучшение пьезоэлектрических свойств композитов, а также

одновременное изменение магнитных параметров композитов в сторону увеличения магнитомягкости;

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

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

Итак, исходя из совокупности полученных в настоящей работе результатов и на основе массива литературных данных можно сделать вывод, что эффективный МЭ керамический состав – это в общем случае не есть просто механическая смесь высокоэффективных пьезоэлектрика и феррита, на основе индивидуальных свойств которых можно спрогнозировать свойства композита. В большинстве случаев межфазные взаимодействия приводят к заранее непредсказуемым синергетическим и диссинергетическим эффектам.

Список публикаций по теме диссертации:

Статьи в журналах:

1. Lisnevskaya I.V., **Aleksandrova I.A.** Gel synthesis of hexaferrites $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ and properties of multiferroic composite ceramics PZT– $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ // *Nanomaterials* (Q1, IF 5.3). - 2020. Vol. 10, I. 9. - P. 1-15. DOI: 10.3390/nano10091630

2. Lisnevskaya I.V., **Aleksandrova I.A.** Magnetoelectric composites of lead-free piezoelectrics and yttrium iron garnet: interfacial reactions and functional properties // *Applied Physics A: Materials Science & Processing* (Q2, IF 2.7). - 2020. Vol. 126. I. 6.- P. 406. DOI: 10.1007/s00339-020-03602-6

3. Lisnevskaya I.V. Lead-free multiferroic barium-calcium zirconate-titanate & doped nickel ferrite composites / Lisnevskaya I.V., **Aleksandrova I.A.**, Savinov A.N. // *Journal of Composites Science* (Q2, IF 3.3). -2023. - Vol. 7. I. 1.- P. 2. DOI: 10.3390/jcs7010002

4. Lisnevskaya, I. V. Fe-enriched two-phase multiferroic composites based on lead ferroniobate-titanate and modified nickel ferrite / Lisnevskaya, I. V, **Aleksandrova, I. A.**, Reshetnikova, E. A., Davydova, A. A., Sheptun, I. G., Raevski, I. P., & Rusalev, Y. V. // *Ceramics International* (Q1, IF 5.2). – 2024. Vol. 50. I. 10.- P. 17613-17623. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.02.250

Тезисы докладов:

1. Лисневская И.В., **Александрова И.А.**, Мягкая К.В. Золь-гель-синтез гексаферрита свинца-лантана // Труды VI Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (LFPM-2017)», в 2 т. г. Ростов-на-Дону - 2017. - С. 77-80.

2. Лисневская И.В., **Александрова И.А.** Золь-гель-синтез гексаферрита свинца // Труды VII Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (LFPM-2018)», в 2 т. г. Ростов-на-Дону - 2018. - С. 72-75.

3. Лисневская И.В., **Александрова И.А.** Гель-синтез гексаферритов свинца, легированных алюминием и цинком, и свойства магнитоэлектрической керамики на их основе // Труды VIII Международного междисциплинарного Молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (LFPM-2019)», в 2 т. г. Ростов-на-Дону - 2019. - С. 16-19.

4. Лисневская И.В., **Александрова И.А.** Эффект взаимного улучшения

параметров фаз при совместном спекании в магнитоэлектрических композитах ЦТСНВ-1 - $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0-0.5$) // Труды IX Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов (LFPM-2020)», в 2 т. г. Ростов-на-Дону - 2020. - С. 20-21.

5. **Александрова И.А.**, Лисневская И.В. Межфазные взаимодействия в бессвинцовых мультиферроичных системах пьезоэлектрик – железиттриевый гранат // Тезисы докладов XIX Всероссийской конференции молодых ученых. «Актуальные проблемы неорганической химии: материалы для генерации, преобразования и хранения энергии». г. Москва, МГУ - 2020. - С. 117-118.

6. Lisnevskaya I.V., **Aleksandrova I.A.** Interfacial reactions and functional properties of magnetoelectric composites of lead-free piezoelectrics and yttrium iron garnet // В книге: Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications (PHENMA 2021). Abstracts & Schedule. Kitakyushu, Japan - 2021. - P. 169.

7. Лисневская И.В., **Александрова И.А.**, Савинов А.Н. Свойства бессвинцовых магнитоэлектрических композитов (100-х) масс.% $Ba_{0.85}Ca_{0.15}Ti_{0.9}Zr_{0.1}O_3$ + X масс.% $NiCo_{0.02}Cu_{0.02}Mn_{0.1}Fe_{1.8}O_{4-d}$ // Труды XI Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов». г. Ростов-на-Дону - 2022. С. 301-302.

8. **Александрова И.А.**, Лисневская И.В. Исследование фазообразования при гель-синтезе гексаферритов $Pb_{1-x}La_xFe_{12-x}Zn_xO_{19}$ ($x = 0-1$) и их свойства // Тезисы докладов XVIII Ежегодной молодежной научной конференции «Наука Юга России: достижения и перспективы». Ростов-на-Дону - 2022. - С. 41.

9. **Александрова И.А.**, Лисневская И.В., Давыдова А.А. Магнитоэлектрическая композиционная керамика на основе железосодержащего пьезоэлектрика феррониобата-титаната свинца и модифицированного феррита никеля // Труды XII Международного междисциплинарного молодежного симпозиума «Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (LFPM-2023)»: в 2 т. г. Ростов-на-Дону - 2023. - С. 46-48.

10. Lisnevskaya I.V., **Aleksandrova I.A.** Lead-free multiferroic composite ceramics based on barium-calcium zirconate-titanate and modified nickel ferrite // International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" (PHENMA-2023). Abstracts & Schedule. - 2023. - С. 180.

11. **Александрова И.А.**, Лисневская И.В. Синтез пьезоэлектрика цирконата-титаната свинца гель-методом // Тезисы докладов XIX Ежегодной Всероссийской молодежной научной конференции «Угрозы и риски на Юге России в условиях геополитического кризиса. Достижения и перспективы научных исследований молодых ученых Юга России». Ростов-на-Дону - 2023. - С. 102.

Ноу-хау:

1. О введении режима коммерческой тайны для объекта ноу-хау «Композиционная керамика на основе обогащенного железом пьезоэлектрика титаната-феррониобата свинца и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели»: приказ Минобрнауки России ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» от 5 марта 2024 г. № 364.

2. О введении режима коммерческой тайны для объекта ноу-хау «Бессвинцовая магнитоэлектрическая композиционная керамика на основе титаната-цирконата бария-кальция и модифицированного феррита никеля со структурой шпинели»: приказ Минобрнауки России ФГАОУ ВО «Южный федеральный университет» от 5 марта 2024 г. № 365.