

На правах рукописи

ВОЛКОВ Дмитрий Вячеславович

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МАНГАНИТА
ЛАНТАНА-ВИСМУТА И ТИТАНАТОВ-ЦИРКОНАТОВ
ЩЁЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Специальность

1.3.8 Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата физико-математических наук

Ростов-на-Дону – 2024

Работа выполнена в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий Научно-исследовательского института физики Южного федерального университета.

<i>Научный руководитель:</i>	доктор физико-математических наук Вербенко Илья Александрович (Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, главный научный сотрудник)
<i>Официальные оппоненты:</i>	доктор физико-математических наук, профессор Малышкина Ольга Витальевна (Тверской государственный университет, кафедра компьютерной безопасности и математических методов управления, профессор)
	кандидат физико-математических наук Амиров Абдулкарим Абдулнатипович (Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», УСИУ «СИЛА», старший научный сотрудник)

Защита диссертации состоится 19 июня 2024 года в 15:00 часов на заседании диссертационного совета ЮФУ801.01.06 по физико-математическим наукам (специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния и 1.3.20. Кристаллография, физика кристаллов) при НИИ физики ЮФУ по адресу: Ростов-на-Дону, пр-т Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ, ауд. 411.

С диссертацией можно ознакомиться в Зональной научной библиотеке имени Ю.А. Жданова Южного федерального университета по адресу: Ростов-на-Дону, ул. Зорге, 21Ж и на официальном сайте: <https://hub.sfedu.ru/diss/show/1326994>.

Автореферат разослан

_____мая 2024 года

Отзыв на автореферат (в нем укажите дату, полностью свои фамилию, имя, отчество, ученую степень со специальностью, звание, организацию, подразделение, должность, адрес, телефон, e-mail и с согласием на обработку персональных данных) с нумерацией страниц, с заверенной подписью рецензента и печатью учреждения, следует направлять Гегузиной Г.А., ученому секретарю диссертационного совета ЮФУ01.07 обязательно в формате .pdf – на e-mail geguzina@sfedu.ru, а затем в бумажном виде в 2 экз. по адресу: г. Ростов-на-Дону, просп. Стачки, 194, НИИ физики ЮФУ.

Ученый секретарь диссертационного совета

ЮФУ01.07 при НИИ физики ЮФУ

Гегузина Галина Александровна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Особенности современных тенденций в развитии техники создают жёсткие запросы к разрабатываемым материалам, значительно расширяющие их технические регламенты и области применения. Одним из результатов этого стало возникновение в физике конденсированного состояния новых классов материалов и новых направлений научных исследований, в том числе исследования мультиферроиков и экологически безопасных материалов.

Наиболее исследуемыми в настоящее время сегнетоактивными материалами являются экологически чистые бессвинцовые керамические материалы, использование которых при разработке устройств позволит значительно снизить загрязнение окружающей среды. Сегнетоэлектрические материалы применяются во многих областях науки и техники [1]. Например, их применяют при разработке устройств накопления, хранения, отдачи электрической энергии в зависимости от величины их диэлектрической проницаемости и устойчивости к высоким напряжениям. С этой точки зрения востребованными являются диэлектрики, в которых при разных температурах существуют упорядоченные зарядовые подсистемы: сегнетоэлектрическая или антисегнетоэлектрическая.

Системы твёрдых растворов (ТР) на основе таких диэлектриков исследуются на предмет наличия морфотропных областей, в которых достигаются высокие значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических параметров. Тем не менее, изготовление ТР различных составов осложнено тем, что, во-первых, их конечные компоненты спекаются при различных температурах, а во-вторых, их химическим разложением как на границах разных фаз материала, так и по всему его объёму. Решение этих проблем, наряду с другими, может позволить создать перспективные основы для надёжных и высокоэффективных накопителей электрической энергии, которые за счёт своей большой энергоёмкости, высокого КПД и широкого

диапазона рабочих температур, составили бы конкуренцию существующим подобным накопителям.

К другой группе относятся материалы, сочетающие в себе сегнетоэлектрические, магнитные и/или сегнетоэластические свойства. В них, кроме того, наблюдаются такие эффекты, как магнитоэлектрический, магнитодиэлектрический и эффект магнетосопротивления, необходимые для создания устройств управления электрическим и магнитным полями [2 - 3], энергонезависимой памяти, в том числе и для развития спинтроники.

Известны ТР на основе манганита лантана-висмута, которые могут быть мультиферроиками, а также ТР титанатов-цирконатов бария, которые могут использоваться в качестве накопителей энергии. При введении различных модификаторов и варьировании методов получения, они могли бы стать основой новых функциональных материалов, в которых могут возникать эффекты, подобные описанным выше.

Таким образом, чтобы удовлетворять современным технологическим запросам, сегнетоэлектрики и магнитные материалы должны обладать экологичностью, управляемостью параметрами, однородностью состава, чтобы использовать их при разработке и создании новых устройств микро- и нанoeлектронной техники, записи информации и управления магнитным полем. Суммируя всё сказанное выше, можно заключить, что комплексное изучение закономерностей формирования структуры и свойств бессвинцовых многокомпонентных сегнетоактивных сред является актуальными задачами физики конденсированного состояния и материаловедения.

Цель работы: установить закономерности фазобразования и формирования макрооткликов керамических твёрдых растворов на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и влияния на них различных модификаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить задачи:

- оптимизировать существующие технологические регламенты и синтезировать партии опытных образцов ТР на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$;

- установить взаимосвязь между структурными характеристиками, микроструктурой, диэлектрическими откликами и магнитными свойствами исследуемых ТР в широком интервале температур и электрических полей:

- установить корреляционные связи «состав - структура - свойства» в исследуемых ТР;

- определить механизмы магнитных и зарядовых упорядочений, и формирования на их основе макрооткликов исследуемых ТР;

- сформулировать выводы и определить возможности применения полученных сегнетоактивных материалов на практике.

Научная новизна полученных результатов. В ходе выполнения работы впервые:

- синтезированы системы ТР: $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$;

- установлено влияние катионного состава на фазообразование, структурные, диэлектрические и магнитные свойства ТР: $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.03, 0.05$ или 0.10 , $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ при $x = 0.05, 0.10$ или 0.15 и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$;

- синтезированы системы ТР: $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ где $x = 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.30$ или 0.45 . А также модифицированные ТР на их основе: $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ где $x = 0.03, 0.06$ или 0.09 ;

- экспериментально найдены оптимальные условия приготовления системы ТР между $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и AgNbO_3 методом двухстадийного твердофазного синтеза с последующим спеканием по обычной керамической технологии;

- установлено влияние на фазообразование, структурные, и диэлектрические характеристики катионного состава и термодинамической предыстории в ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и AgNbO_3 .

Теоретическая и практическая значимость полученных результатов заключается в том, что разработаны и созданы бессвинцовые многокомпонентные диэлектрические среды, проявляющие одновременно несколько принципиально разных макроскопических откликов: сегнетоэлектрических, релаксорных, ферромагнитных, что позволяет достичь высоких значений диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических параметров, чувствительности к магнитному полю и плотности энергии. Это позволит расширить список материалов для востребованной электронной компонентной базы, создать перспективные основы для надёжных и высокоэффективных датчиков, преобразователей, а также, накопителей энергии, которые за счёт большой энергоёмкости, высокого КПД и широкого диапазона рабочих температур, составят конкуренцию существующим накопителям электрической энергии.

В ходе выполнения работы:

- разработаны регламенты получения керамических материалов на основе модифицированных ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$;
- установлены связи «состав - структура - свойства» для модифицированных ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$;
- определены основные приложения для исследованных объектов и дальнейшие пути усовершенствования их свойств.

Основные научные положения, выносимые на защиту

1. При введении в *A*-подрешётку лантан-висмутового манганита катионов бария или свинца для полученных методом двухстадийного твердофазного синтеза и спечённых по обычной керамической технологии твёрдых растворов $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ где $x = 0.05 \dots 0.10$ коэффициенты магнитодиэлектрического эффекта и эффекта магнитосопротивления

увеличиваются при $B = 0,86$ Тл и $T = 80$ К, по сравнению с лантан-висмутовым манганитом на фоне повышения плотности, однородности микроструктуры керамики и снижения доли катионов Mn^{4+} .

2. При замещении в B -подрешётке лантан-висмутового манганита катионов марганца катионами железа или кобальта в твёрдых растворах $Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO_3$, $Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO_3$ при $x = 0.15$ происходит ослабление, по сравнению с лантан-висмутовым манганитом, эффекта магнитосопротивления, что связано с разрывом цепочек сверхобменного взаимодействия $Mn^{3+}-O^{2-}-Mn^{4+}$.

3. Применение механоактивации перед спеканием твёрдых растворов $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ с $x = 0.10...0.45$ позволяет оптимизировать температурно-временные регламенты, в том числе, добиться снижения температуры спекания на 50 К, повышения относительной плотности, однородности структуры и микроструктуры керамики, а также уменьшения размеров полярных областей, что приводит к снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и усилению его размытия при $x = 0.10...0.15$.

4. Введение от 3 до 9 мол. % $AgNbO_3$ в твёрдые растворы $BaZr_xTi_{1-x}O_3$ в морфотропной области, где $x = 0.15...0.30$, приводит к формированию двух сосуществующих перовскитных фаз, возникновению широкой области температурной стабильности диэлектрической проницаемости и способствует переходу твёрдых растворов в состояние типа дипольного стекла при температуре ниже 100 К.

Надёжность и достоверность полученных результатов основаны на фактах использования комплекса взаимодополняемых экспериментальных методов, метрологически аттестованной технологической и измерительной аппаратуры, а также обусловлены проведением исследований на большом количестве образцов каждого состава. Отмечаются беспримесность изготовленных опытных образцов ТР, высокая плотность образцов, однородность их поверхностей и сколов, воспроизводимость структурных и диэлектрических характеристик от образца к образцу внутри каждой группы.

Апробация основных результатов исследования проведена на следующих научных конференциях: Международный молодёжный симпозиум «Физика бесвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. (Анализ современного состояния и перспективы развития)» 2019 – 2022; Междударная научно-практическая конференция "Открытые физические чтения" г. Луганск, 2019 – 2021 г; Anniversary International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" PHENMA 2019, 2022; Международный молодёжный научный форум «ЛОМОНОСОВ» 2021-2022 г; 10(15) Международном семинаре по физике сегнетоэластиков 2022; 54-й Школе ПИЯФ по физике конденсированного состояния, 2020; Международной онлайн-конференции «Исследование сегнетоэлектрических материалов российскими учёными. Столетие открытия сегнетоэлектричества» (СЭ-100) 2020. Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-26, 2020 и ВНКСФ-26.2 2022); Всероссийской конференции по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII) 2021; III Молодёжной всероссийской с международным участием научной конференции "Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения" 2021; XI Всероссийской научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых учёных 2022 Ежегодная молодёжная научная конференция «Достижения и перспективы научных исследований молодых учёных Юга России», 2019-2023.

Публикации автора. Основные результаты опубликованы в 21 работе, из них 3 статьи в рецензируемых российских и зарубежных изданиях и 1 глава зарубежной коллективной монографии, индексируемые в БД Scopus, а также 1 статья в журнале из Перечня ВАК РФ, 2 статьи в других российских журналах, 12 статей и 2 тезиса в трудах международных и всероссийских конференций, индексируемые в БД РИНЦ.

Личный вклад автора состоит в его участии на всех этапах изготовления керамических образцов ТР совместно с Сорокун Т. Н. и Глазуновой Е. В.; во всех измерениях диэлектрических свойств, в широком интервале температур совместно с Кубриным С. П. и Ситало Е. И. Автор самостоятельно измерил магнитные свойства ТР в широком диапазоне частот и температур, получил петли гистерезиса «поляризация – электрическое поле» и провёл их цифровую обработку. Автор непосредственно участвовал в описании структуры образцов совместно с Шилкиной Л. А. и их микроструктуры, снимки которой получены Назаренко А. В. и Нагаенко А. В.; в описании рентгеновских фотоэлектронных спектров, полученных Козаковым А. Т., и намагниченности ТР, измеренной Русалёвым Ю. И. Совместно с научным руководителем определена тема диссертации, обсуждены и сформулированы полученные результаты, выводы и научные

положения, а также подготовлены совместные публикации и доклады на конференциях. Консультировали по методикам некоторых измерений, Павленко А. В., Андриюшин К. П., Павелко А. А. и Болдырев Н. А. Автор благодарит всех этих коллег, без участия, помощи и консультаций которых работа могла бы не состояться.

Объём и структура работы состоят из введения, 4 разделов, заключения, списка цитируемой литературы из 107 наименований и 2 приложений, изложенных на 131 странице, включая 79 рисунков и 20 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность темы исследования, сформулированы его цели и задачи, представлены объекты, продемонстрированы научная новизна результатов и их практическая значимость, сформулированы основные научные положения.

В **первом** разделе представлен обзор литературы по теме диссертации, где проанализировано современное состояние исследований в области дизайна, создания и исследования бессвинцовых мультиферроиков, анализируются особенности существующих материалов для сегнетоактивных накопителей энергии. Определены основные пути развития их исследований для указанных областей техники и технологии, а также проанализированы основные результаты, достигнутые в этом за последние годы.

Во **втором** разделе описаны методы изготовления образцов, в том числе метод двухстадийного твердофазного синтеза с промежуточным помолотом из соответствующих оксидов и карбонатов квалификации осч, чда или ч и спекание керамики по обычной керамической технологии. Описаны методы исследования образцов: рентгенофазовый анализ измельчённой керамики для исключения влияния возникающих в процессе её изготовления поверхностных дефектов, напряжений и текстур, проведён с использованием дифрактометра ДРОН-3 на $\text{CoK}\alpha$ -излучении по схеме фокусировки по Брэггу – Брентано. Плотность керамики определяли методом взвешивания в н-октане,

а микроструктуру на поперечных сколах керамики без проводящего слоя - с помощью растрового JSM-6390L и сканирующего Carl Zeiss EVO 40 электронных микроскопов, а размер частиц – с использованием специального программного обеспечения. На прецизионном анализаторе импеданса Wayne Kerr 6500 B, Agilent E4980A, измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339B, заливного криостата со встроенным нагревателем и электропечи были определены: диэлектрическая проницаемость на неполяризованных образцах в диапазоне температур $T = (80...650)$ К и частот $f = (10^2...10^6)$ Гц; магнитодиэлектрический (MD), магнитоэлектрический (ML) и эффект магнитосопротивления (МС) при $T = 80$ К и магнитной индукции $B = 0,86$ Тл; Элементный состав определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; намагниченность – на вибрационном магнитометре при комнатной температуре и индукции магнитного поля до 1,7 Тл.

В **третьем** разделе определена структура ТР $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ где $x = 0.03...0.10$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ где $x = 0.05...0.15$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ где $x = 0...0.02$ и влияние на неё модификаторов, показана связь между химическим составом, структурой и макросвойствами. Все исследованные ТР, кроме немодифицированного $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, беспримесны и имеют структуру типа перовскита. Для ТР с модификаторами Pb^{2+} и Co^{3+} обнаружен инвариный эффект, при котором структурные изменения происходят без изменения параметра a элементарной ячейки. Для ТР с Ba^{2+} и Co^{3+} наблюдаются признаки морфотропного фазового перехода, сопровождающиеся резким изменением параметра a . Микроструктура всех образцов мелкозернистая со средним размером D зерна в интервале от 4 до 17 мкм. Зёрна имеют [A18] форму многогранников, границы зёрен преимущественно плоские. Для ТР, модифицированных Nb^{5+} , зёрна имеют форму правильной прямоугольной призмы, что свидетельствует об их свободном росте с участием жидкой фазы. У образцов с добавлением Fe^{3+} и Co^{3+} скол керамики проходит преимущественно по зерну, что свидетельствует о сопоставимой прочности

самого зерна по сравнению с межзёренной прослойкой, а также об уходе значительной части модификаторов в межкристаллитные прослойки, формировании в них каркасных включений и цементации микроструктуры. Модифицирование ТР катионами Pb^{2+} и Ba^{2+} приводит к снижению D и повышению итоговой плотности (рисунок 1). Увеличение доли Fe^{3+} практически не сказывается на D , а в случае ТР с Co^{3+} наблюдается его уменьшение, что свидетельствует об изменении кинетики спекания. Снижение размера микроструктуры также свидетельствует о возрастании её дефектности и об изменении масштаба формируемых неоднородностей.

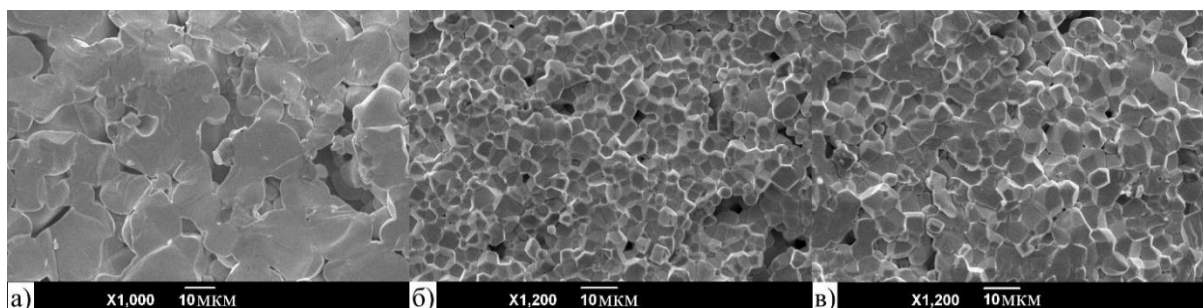


Рисунок 1 – Микроструктура участков поверхности скола разных составов ТР

а) $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, б) $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.10$

в) $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ при $x = 0.10$ [A19].

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для ТР, модифицированных Fe^{3+} и Co^{3+} , в окрестности предполагаемого фазового перехода из парамагнитной в ферромагнитную фазу при $T = (80...130)$ К наблюдаются сильно размытые максимумы, сдвигающиеся [A2, A20] в область высоких температур при увеличении частоты измерительного поля. Дальнейшее увеличение температуры приводит к резкому возрастанию действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости и усилению дисперсии, что в случае ϵ'' , по всей видимости, связано с возрастанием электропроводности керамики. На основании зависимостей ϵ'' и ϵ' сделан вывод о том, что наблюдаемая релаксация не может быть отнесена к типу Дебая. Такой характер релаксации является следствием процессов накопления заряда на границах раздела: граница зерно – зерно, однородная кристаллическая структура – область сдвига, дислокационные границы, обусловленные неоднородным распределением противоположных катионов.

Свой вклад также вносит локальное нарушение стехиометрии состава, связанное с избытком или дефицитом анионов кислорода и катионов висмута, неоднородностью локальных состояний и электронно-дырочным обменом между разно-валентными катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} . Все эти неоднородности приводят к возникновению межслоевой поляризации типа Максвелла - Вагнера, оказывая влияние как непосредственно на диэлектрическое поведение объектов, так и на связь диэлектрической подсистемы и распределения магнитных моментов в керамике, согласно модели, предложенной Каталаном [4]. Для образца $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ энергия активации $E_{\text{акт}} = 0,14$ эВ. Для образца $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ $E_{\text{акт}} = 0,13$ эВ. Полученные значения $E_{\text{акт}}$ связаны с процессами прыжковой проводимости между Mn^{3+} и Mn^{4+} и с ионизацией кислородных вакансий [A2, A15]. Эти процессы не только вносят вклад в проводимость, но также могут вызывать дипольные эффекты, ответственные за возникновение диэлектрической релаксации. Полученная нами керамика характеризовалась [A17] большой проводимостью при $T = 80$ К и постоянном токе - $\gamma \sim 10^{-6} (\text{Ом} \cdot \text{м})^{-1}$, что может быть связано с присутствием значительного числа ионов переменной валентности $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$. Для всех ТР при $T = 80$ К и приложении внешнего магнитного поля обнаружено значительное отрицательное МС: для ТР с Fe^{3+} оно составило 5 % и практически не изменялось с ростом доли модификатора (рисунок 2), из за того, что введение катионов Fe^{3+} не повлияло на величину D , а за счёт отличающейся от Mn^{3+} геометрии орбиталей Fe^{3+} нарушило сверхобменное взаимодействие между катионами марганца. Для ТР с Co^{3+} МС ослабевает с ростом доли модификатора, от 17 до 12 %, что, как и в случае с Fe^{3+} связано с нарушением сверхобменного взаимодействия. Для ТР с Pb^{2+} и Ba^{2+} в A -подрешётке МС усиливалось с увеличением доли модификатора ($x = 0.03 \dots 0.10$) до значений 43 и 25 %, соответственно, что объясняется повышением однородности микроструктуры и переходом части катионов $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$. Причём изменение валентности Мп подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунок 3).

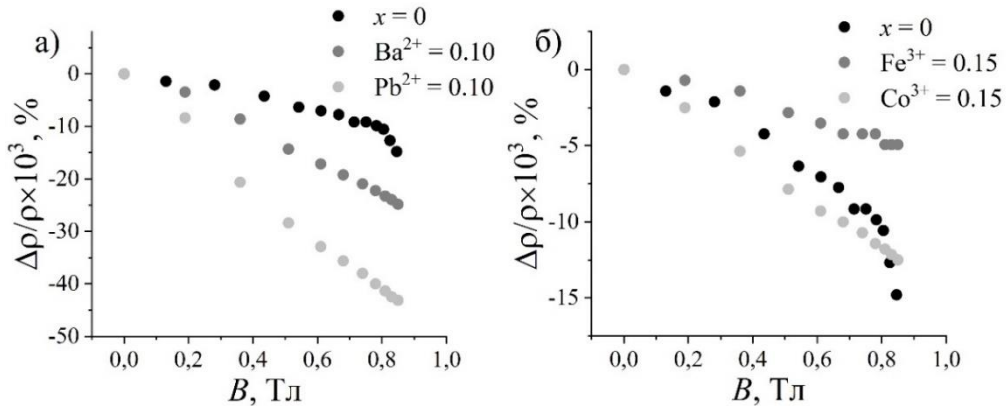


Рисунок 2 – Зависимость удельного сопротивления от B при 80 К для ТР с $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.90}\text{Pb}_{0.10}\text{MnO}_3$ (а); для ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}_3$ (б).

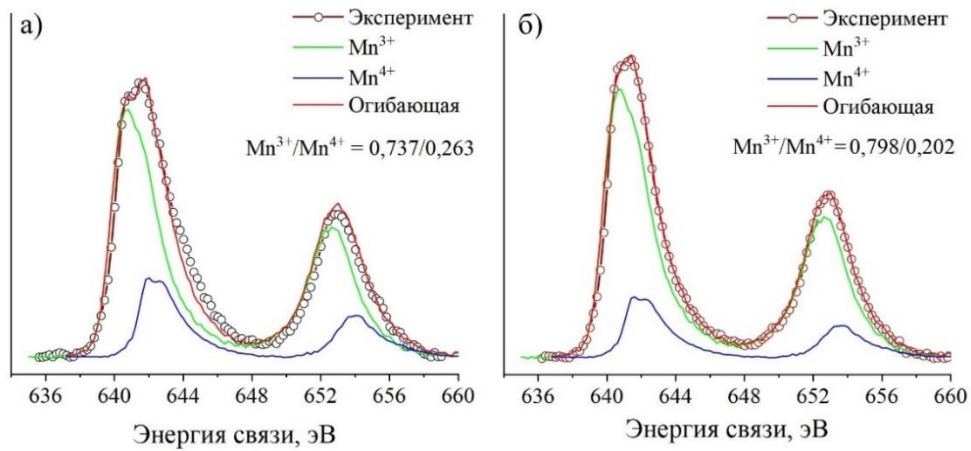


Рисунок 3 – Относительная концентрация ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.90}\text{Pb}_{0.10}\text{MnO}_3$ (а) и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.90}\text{Ba}_{0.10}\text{MnO}_3$ (б).

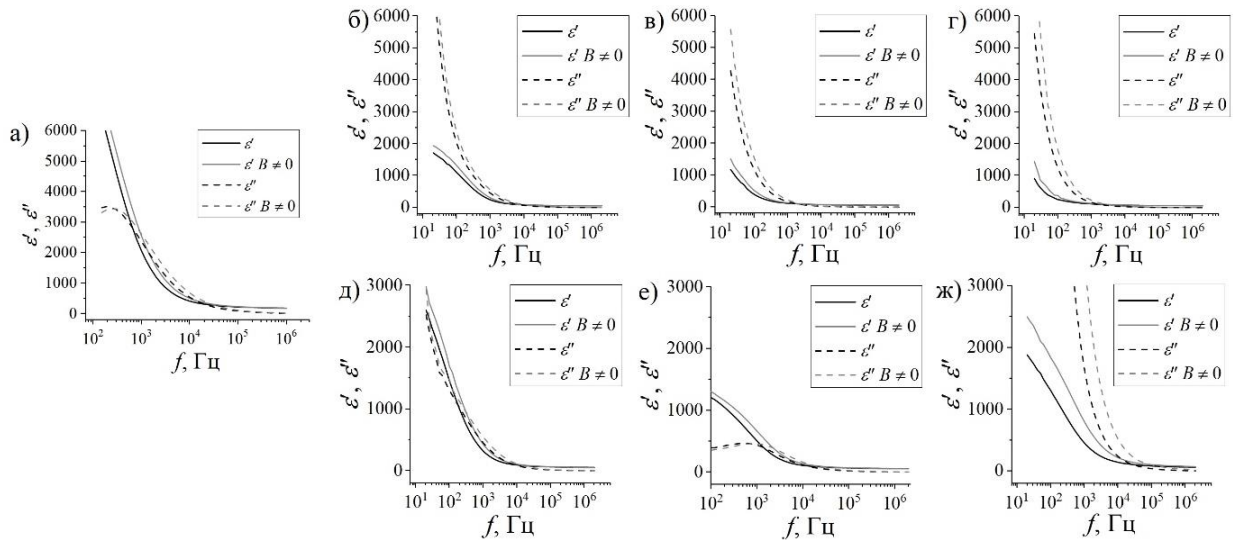


Рисунок 4 – Зависимости диэлектрической проницаемости при $T = 80$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц в присутствии или отсутствии магнитного поля: без модификаторов (а) и с различными модификаторами $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (б - г), $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (д - ж).

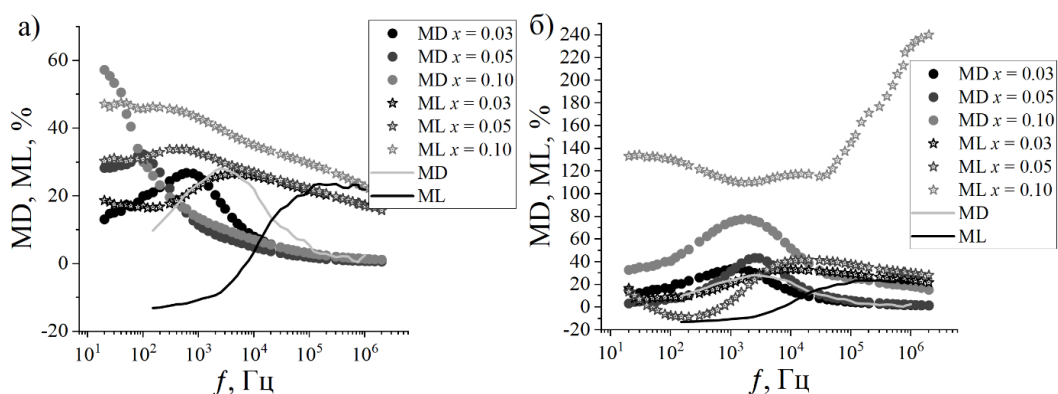


Рисунок 5 – Зависимости MD и ML TR от $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц при температуре 80 К и магнитной индукции $B = 0,86$ Тл. Для TR $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (а) для TR $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (б). Сплошная линия соответствует TR без модификатора.

Зависимости диэлектрической проницаемости (рисунок 4, а – ж) при $T = 80$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц сдвигаются в присутствии магнитного поля в область более высоких частот. Во всех TR обнаружены значительные MD и ML эффекты (рисунок 5). Для TR, модифицированных Co^{3+} , максимальный MD изменялся от 31 до 25 % с увеличением доли модификатора. Для TR, модифицированных Ba^{2+} , максимальный MD изменялся от 27 до 57 % с увеличением доли модификатора. Для TR, модифицированных Pb^{2+} максимальный MD изменялся от 34 до 77 % с увеличением доли модификатора. Для единственного TR, модифицированного Nb^{5+} , MD снизился от 37 до 27 %. Значения MD, полученные для TR, модифицированных Ba^{2+} и Pb^{2+} , превышают MD для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$. По-видимому, изменение MD, как и MC вызвано значительными изменениями в микроструктуре соответствующей керамики и валентными состояниями катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в их составе.

Приведённые выше результаты позволили сформулировать *первое* и *второе* научные положения, выносимые на защиту.

В **четвёртом** разделе для TR системы $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ или 0.45 и системы $(1-y)\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ установлено влияние термодинамической предыстории на фазообразование и структуру керамики. Показана возможность изготовления TR $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ методом двухстадийного твердофазного синтеза без образования примесных фаз с применением

механоактивации (МА) и без неё [A5, A6]. Установлено, что при концентрациях $x = 0.15; 0.25$ или 0.45 происходит возрастание относительной плотности ТР, а при промежуточных концентрациях $x = 0.10; 0.20$ или 0.30 плотность ТР значительно снижается (рисунок 6), что подтверждает предположение о наличии нескольких морфотропных областей. По данным рентгеноструктурного анализа интенсивность линии 110 твёрдого раствора, изготовленного без МА, оказалась ниже, с диффузным рассеянием и с сателлитами, чётко видимыми в её основании. В основании линии 110 твёрдого раствора, изготовленного с применением МА, сателлиты отсутствуют, как и диффузное рассеяние (рисунок 7).

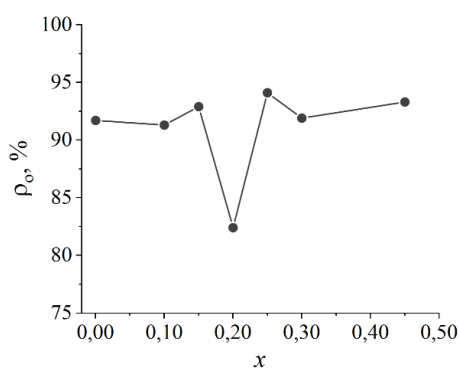


Рисунок 6 – Плотность ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ полученных с предварительной МА. Линия соединяет составы с одинаковой термодинамической предысторией.

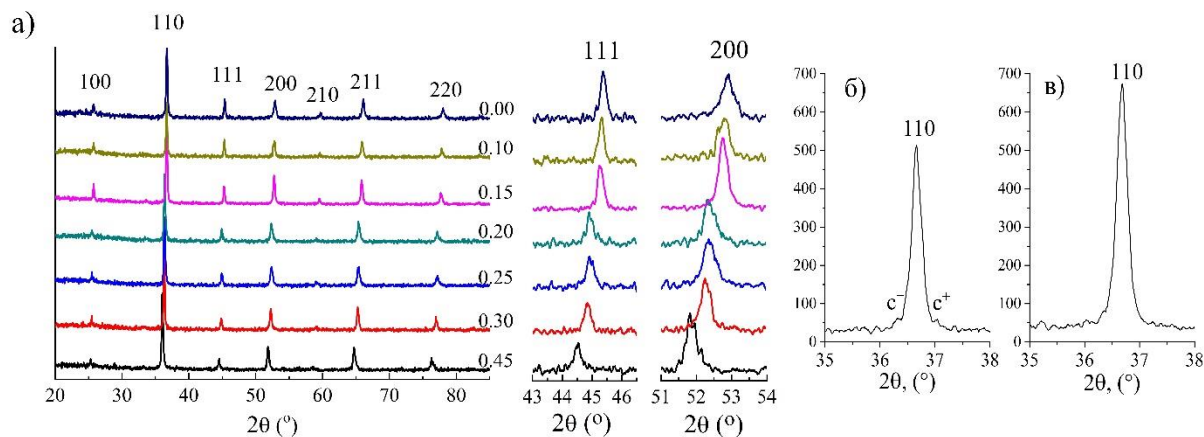


Рисунок 7 – Фрагменты рентгенограмм: (а) ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ спечённые при $T_{сп} = 1733$ К. Числа в конце рентгенограмм показывают молярные концентрации x ; пик 220 ТР с $x = 0.15$ (б) и пик 220 ТР с $x = 0.15$ с предварительной МА (в).

Длины волн модуляции составили, соответственно, $308 \text{ \AA}$ (по сателлиту c^-) и $293 \text{ \AA}$ (по сателлиту c^+), то есть средняя величина кластера в неоднородной структуре равна $\approx 300 \text{ \AA}$. Кластерами - области, в которых произошла сегрегация атомов одного сорта, на которую указывает диффузное рассеяние.

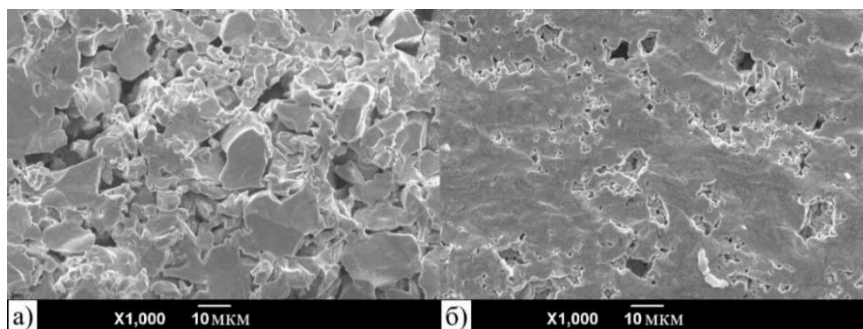


Рисунок 8 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.20$ спечённых без МА (а) и с предварительной МА (б)

Таким образом, можно сделать вывод, что использование МА при изготовлении ТР системы $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ способствует образованию однородного состава с равномерным распределением Ti^{4+} и Zr^{4+} в кристаллической решётке. Использование МА также приводит (рисунок 8) к росту параметров плотности за счёт повышения реакционной способности перед спеканием и снижения пористости. Для ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных при $T_{\text{сп}} = 1733$ К с предварительной МА и без, были исследованы зависимости действительной ε' и мнимой ε'' частей диэлектрической проницаемости от температуры (рисунок 9) на частотах измерительного поля $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц в интервале температур $T = (300 \dots 650)$ К [A7].

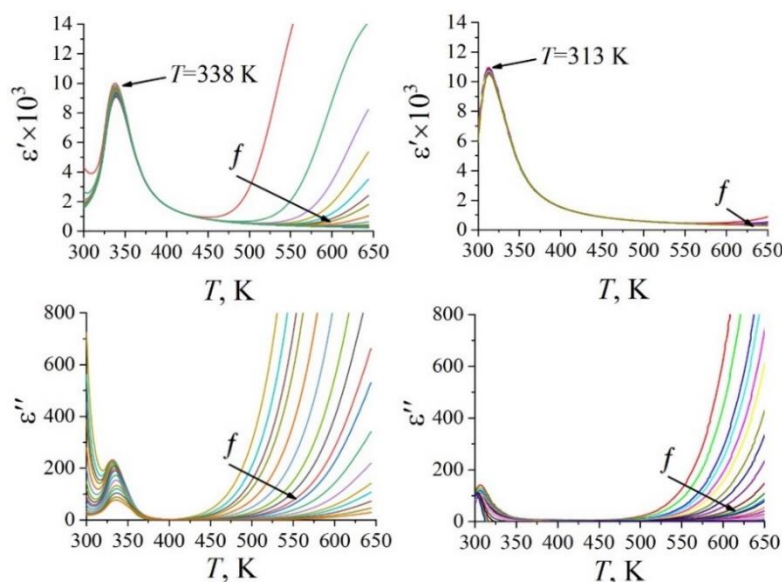


Рисунок 9 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с $x = 0.15$, полученные при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева) и с предварительной МА (справа).

На спектрах наблюдаются максимумы, связанные с фазовым переходом ТР из сегнетоэлектрической фазы в параэлектрическую. Температуры этих максимумов снижаются при увеличении доли Zr^{4+} . Для ТР, прошедших МА,

температуры максимумов ε' и ε'' испытывают дополнительное смещение в область более низких температур [A20], что является следствием повышения однородности структуры и, вероятно, разрушения кластерного упорядочения. При $x = 0.10$; 0.15 или 0.20 ТР системы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ демонстрируют релаксорное поведение, при котором максимум ε' испытывает смещение в область более высоких температур при увеличении частоты f . Эти результаты и позволили сформулировать *третье* научное положение.

Далее разработаны технологические регламенты приготовления беспримесных ТР между $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и AgNbO_3 со структурой типа перовскита методом двухстадийного твердофазного синтеза из прекурсоров. Установлено, что полученные ТР беспримесные и не являются однородными (рисунок 10) при комнатной температуре.

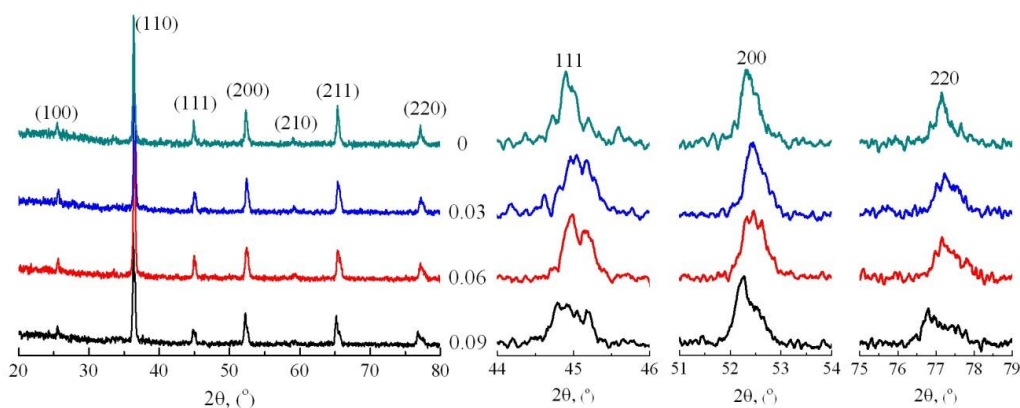


Рисунок 10 – Рентгенограммы ТР $(1 - y)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3 - y\text{AgNbO}_3$ и дифракционные пики 111, 200, 220 в увеличенном масштабе.

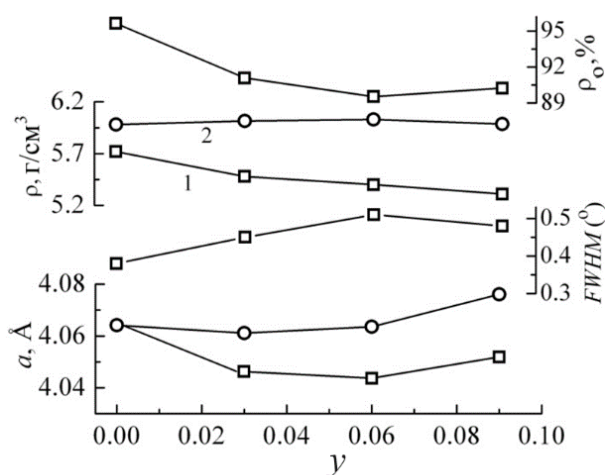


Рисунок 11 – Параметр ячейки, a , полуширина $FWHM$ дифракционного пика 200, экспериментальная (1), рентгеновская (2) и относительная плотности для разных составов ТР $(1 - y)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3 - y\text{AgNbO}_3$ от содержания AgNbO_3

Введение AgNbO_3 в эти твёрдые растворы позволило снизить температуру спекания ТР, сохраняя беспримесность и высокую плотность за счёт появления дополнительных центров кристаллизации. Однако повышение концентрации AgNbO_3 ведёт к дестабилизации зёрненной структуры и формированию (рисунок 11) двух сосуществующих перовскитных фаз с близкими параметрами a элементарной ячейки [А4].

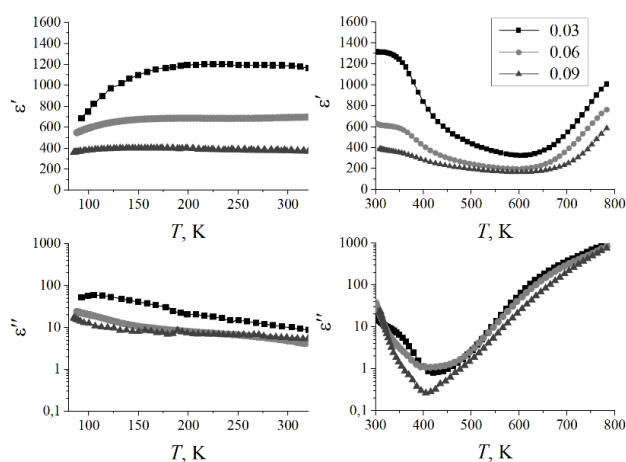


Рисунок 12 – Сравнение спектров диэлектрической проницаемости ТР $(1-y)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ с $y = 0.03 \dots 0.09$ при $f = 10^3$ Гц.

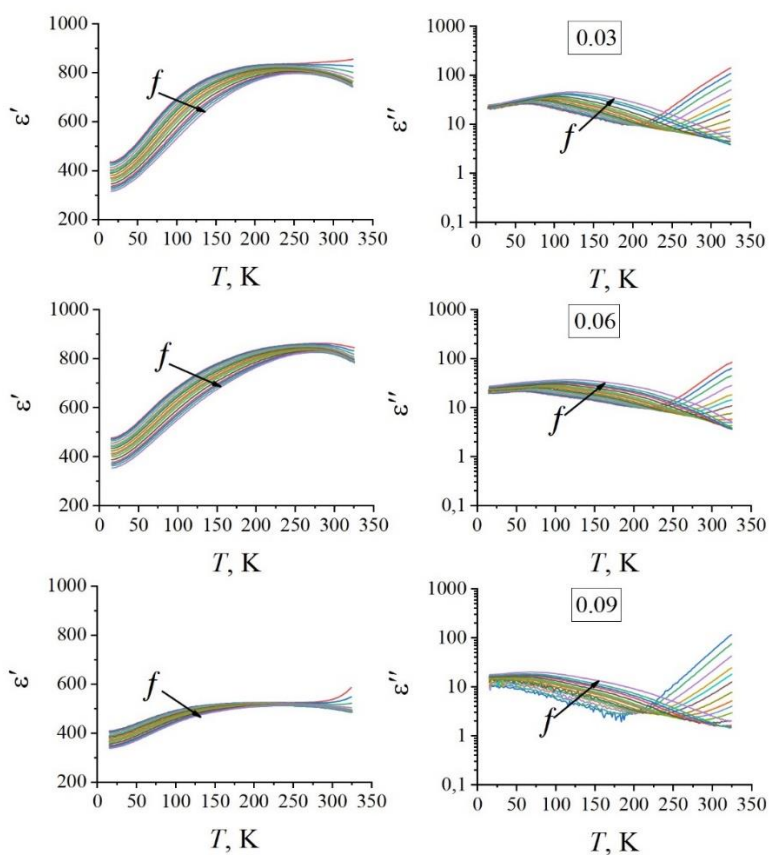


Рисунок 13 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ составов $(1-y)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ при $y = 0.03, 0.06$ и 0.09 при $T = (15 \dots 320)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц в режиме нагрева.

При введении AgNbO_3 в составы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с концентрациями Zr^{4+} $x = 0.15, 0.20, 0.25$ или 0.30 на спектрах диэлектрической проницаемости формируются (рисунок 12 и 13) широко размытые максимумы, связанные с наличием фазового перехода керамики в состояние типа дипольного стекла. При $T = (280 \dots 340)$ К наблюдается усиление частотной дисперсии диэлектрических параметров, которое сопровождается уменьшением величины диэлектрической проницаемости. Такое поведение свидетельствует о начале перехода керамики ТР в состояние типа замороженного дипольного стекла, которое не завершается в исследуемом температурном интервале. Эти результаты позволили сформулировать **четвёртое** научное положение, выносимое на защиту.

На основании серии измерений петель диэлектрического гистерезиса ТР между прекурсорами $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и AgNbO_3 нами установлено, что эти петли P - E не испытывают насыщения (рисунок 14) вплоть до напряжения пробоя (НП). Введение небольших долей AgNbO_3 приводит к его снижению, что объясняется дестабилизацией микроструктуры, однако НП вновь возрастает при концентрации AgNbO_3 равной 0.09 . Можно было бы ожидать, что введение больших долей AgNbO_3 приведёт к увеличению НП, но при этом усилит фазовое расслоение, которое могло бы привести к возникновению дополнительных нежелательных эффектов.

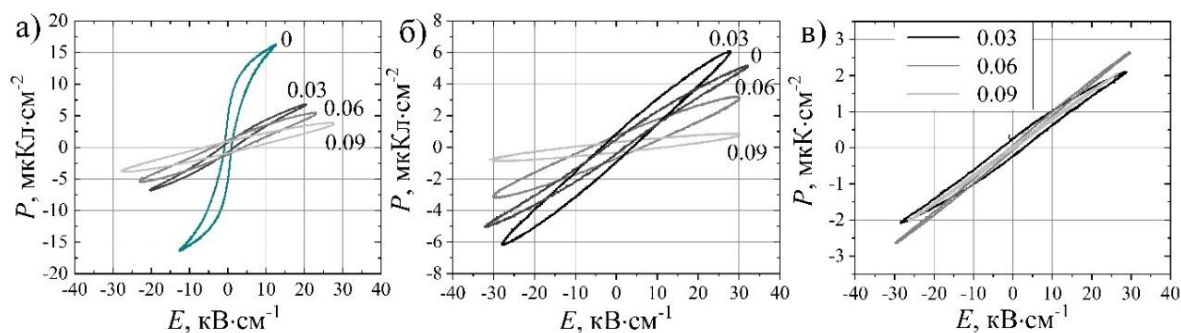


Рисунок 14 – Петли P - E для ТР $(1-y)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ (а), $(1-y)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ (б) и $(1-y)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-y\text{AgNbO}_3$ (в).

Концентрации y показана на поле рисунка.

По результатам эксперимента нами выявлены составы [A1] с наибольшими величинами запасённой энергии W и коэффициента полезного действия η (таблица 1). Расчёты выполнены по формулам:

$$W_{\text{рек}} = \int_{P_{\text{ост}}}^{P_{\text{макс}}} E dP; \quad W = \int_0^{P_{\text{макс}}} E dP; \quad \eta = \frac{W_{\text{рек}}}{W} \cdot 100\%,$$

где W представляет собой плотность накопленной энергии, $W_{\text{рек}}$ — восстанавливаемую плотность накопленной энергии, $P_{\text{макс}}$ и $P_{\text{ост}}$ — соответственно, максимальную и остаточную поляризации.

Таблица 1 – Значения W , $W_{\text{рек}}$ и η , полученные по результатам аппроксимации петель P - E при напряжённости поля $E = 2$ кВ различных составов ТР

Состав	W , Дж·см ⁻³	$W_{\text{рек}}$, Дж·см ⁻³	η , %
BaTi _{0.85} Zr _{0.15} O ₃ без AgNbO ₃	0,080	0,043	53
BaTi _{0.85} Zr _{0.15} O ₃ + 3 мол. % AgNbO ₃	0,074	0,055	74
BaTi _{0.80} Zr _{0.20} O ₃ без AgNbO ₃	0,088	0,068	77
BaTi _{0.80} Zr _{0.20} O ₃ + 3 мол. % AgNbO ₃	0,086	0,065	76

Установлено, что форма петель P - E модифицированных ТР аналогична форме, известной для сегнетомягких материалов. Полученные данные целесообразно использовать для оптимизации процессов производства бессвинцовой сегнетокерамики на основе ТР BaZr_xTi_{1-x}O₃ с добавлением AgNbO₃, в том числе для упрощения технологии синтеза и достижения более низкой температуры спекания, обеспечивающей оптимизацию ряда физических свойств.

В Заключение представлены основные научные результаты и выводы.

1. Оптимизированы параметры технологии изготовления беспримесных ТР Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{1-x}Fe_xO₃, Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{1-x}Co_xO₃ (Bi_{0.5}La_{0.5})_{1-x}Pb_xMnO₃, (Bi_{0.5}La_{0.5})_{1-x}Ba_xMnO₃, Bi_{0.5}La_{0.5}Mn_{0.98}Nb_{0.02}O₃, BaZr_xTi_{1-x}O₃ и AgNbO₃ при заданных x методом двухстадийного твердофазного синтеза.

2. Показано, что частичное замещение катионами Ba²⁺, Co³⁺, Pb²⁺, Nb⁵⁺ приводит к уменьшению D и повышению однородности ТР по сравнению с чистым Bi_{0.5}La_{0.5}MnO₃. Установлено, что для ТР с Fe³⁺ этот эффект менее выражен.

Установлены корреляции прочностных свойств микроструктуры их керамики с вводимыми модификаторами.

3. Установлено, что в ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в диапазоне температур $T = (80 \dots 150)$ К возникают экстремумы, являющиеся следствием недебаевской диэлектрической релаксации, которые смещаются в область высоких температур с возрастанием частоты измерительного поля. Причинами этого, по всей видимости, является поляризация типа Максвелла - Вагнера в системе кристаллит - прослойка и зависимость от температуры окислительно-восстановительные процессы.

4. Для ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ обнаружен инвариантный эффект, при котором структурные изменения происходят без изменения параметра ячейки a , а для ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ наблюдаются признаки морфотропного фазового перехода, сопровождающиеся резким изменением параметра элементарной ячейки.

5. При изовалентном замещении в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ катионов B магнитоактивными катионами Fe^{3+} или Co^{3+} происходит ослабление эффекта МС вследствие нарушения сверхобменного взаимодействия в цепочках $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

6. При гетеровалентном замещении в подрешётке $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ катионов A катионами Pb^{2+} и Ba^{2+} наблюдается усиление эффекта МС вследствие повышения однородности структуры и увеличения доли катионов Mn^{3+} .

7. При замещении катионов B в подрешётке $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ катионами Nb^{5+} , наблюдается усиление эффекта МС вследствие повышения однородности микроструктуры и повышения её плотности.

8. В твёрдых растворах $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, где $x = 0.05; 0.1$ или 0.15 , $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ где $x = 0.03; 0.05$ или 0.1 и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ основной вклад в электропроводность при низких температурах вносит механизм прыжковой проводимости, и имеющий характерные значения энергий активации $E_a = (0,1 \dots 0,2)$ эВ и времён релаксации порядка 10^{-4} с.

9. Введение модифицирующих добавок в A - и B -подрешётки ТР манганита лантана-висмута со структурой типа перовскита позволяет в значительных пределах управлять магнитоёмкостью, возникающей как комбинация явлений типа максвелл-вагнеровская поляризация и МС.

10. Применение механоактивации перед спеканием твёрдых растворов $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.10 \dots 0.45$ позволяет оптимизировать

температурно-временные регламенты, в том числе, добиться снижения температуры спекания на 50 К, повышения относительной плотности, однородности структуры и микроструктуры керамики.

11. Повышение химической однородности структуры в ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ приводит к снижению температуры фазового перехода и диэлектрической проницаемости.

12. В ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с модификатором AgNbO_3 обнаружены широкие области температурной стабильности диэлектрических параметров, а на основании серии измерения петель диэлектрического гистерезиса P - E выявлены составы с наибольшими запасённой энергией и значениями η .

13. Введение AgNbO_3 в твёрдый раствор $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ в морфотропной области $x = (0.15 \dots 0.30)$, способствует переходу керамики данных твёрдых растворов в состояние типа дипольного стекла при низких температурах.

Цитированная литература

1. Клименков, Б. Д. Развитие и области применения сегнетоэлектрических материалов. От прошлого к будущему / Б. Д. Клименков. // Молодой ученый. — 2015. — № 8 (88). — С. 256-260.
2. Устинов А. Б., Калиникос Б. А. Амплитудно-частотная характеристика нелинейного спин-волнового интерферометра в квазинелинейном режиме работы // Письма в ЖТФ. — 2006. — Т. 32(8). — С. 60-70.
3. Пятаков А. П., Звездин А. К. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики // УФН. — Т. 182. — С. 593–620.
4. Catalan G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling // Applied Physics Letters. — 2006. — V. 88. — P. 102902-1-5.

Основные публикации автора

A1. Phase Formation and Properties of Multicomponent Solid Solutions Based on $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ and AgNbO_3 for Environmentally Friendly High-Efficiency Energy Storage / D. V. Volkov, E. V. Glazunova, L. A. Shilkina [et al.] // Ceramics. — 2023. — Vol. 6, N 3. — P. 1840-1849.

A2. Influence of phase formation conditions on the dielectric properties of $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics modified with magnetoactive elements / D. V. Volkov, A. A. Pavelko, A. V. Nagaenko [et al.] // Ferroelectrics. — 2022. — Vol. 592, № 1. — P. 143–150.

A3. Влияние оксида Nb_2O_5 на фазообразование, магнитно-диэлектрические и магнитно-резистивные свойства твердых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3 \pm \sigma$ / Д. В. Волков, А. В. Назаренко, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко // Известия Российской академии наук. Серия физическая. — 2023. — Т. 87, № 9. — С. 1248–1254.

A4. Energy Harvesting Devices Based on Solid Solutions of Barium Titanate-Zirconate and Silver Niobate / D. V. Volkov, A. A. Pavelko, A. S. Korolkova [et al.] // Springer Proceedings

in Materials : Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications. PHENMA 2023. – 2024. – Vol. 41. – P. 523–531.

А5. Термодинамическая предыстория и структурные параметры твёрдых растворов системы BaTiO_3 , BaZrO_3 , AgNbO_3 / **Д. В. Волков**, А. В. Назаренко, К. Г. Москалев, А. С. Королькова, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко // Конструкции из композиционных материалов. – 2023. – № 3 (171). – С. 47–50.

А6. Влияние термодинамической предыстории на фазообразование и структурные характеристики системы твёрдых растворов $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ / Т. В. Шикина, М. Ю. Скрыпник, **Д. В. Волков**, Л. А. Шилкина // Донецкие чтения 2022: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности : VII Международная научная конференция, посвящённая 85-летию Донецкого национального университета, г. Донецк 27-28 октября 2022 г.: материалы конференции в 10 т. - Т. 2 : Физические, технические и компьютерные науки. – Донецк : Дон НУ, 2022. – С. 170–172.

А7. Влияние механоактивации на фазообразование и структурные характеристики системы твёрдых растворов на основе $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ / М. Ю. Скрыпник, Т. В. Шикина, **Д. В. Волков**, Л. А. Шилкина // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Одиннадцатого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, Ростов-на-Дону, 26-28 декабря 2022 года : в 2 томах. Т. 1 / Министерство науки и высшего образования Российской Федерации Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Южный федеральный университет" [и др.]. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2022. – С. 221–225. –

А8. Фазообразование и диэлектрические характеристики модифицированных твёрдых раствор на основе BZT / **Д. В. Волков**, К. Г. Москалев, Е. В. Глазунова, Л. А. Шилкина // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Одиннадцатого Международного междисциплинарного молодёжного симпозиума, Ростов-на-Дону, 26-28 декабря 2022 года: в 2 томах. Т. 1 / Минобрнауки Российской Федерации, Южный федеральный университет [и др.]. – Ростов-на-Дону; Таганрог: Изд-во Южного федерального университета, 2022. – С. 48–52.

А9. Phase formation and the effect of phase formation on the dielectric and magnetic properties of solid solutions $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ modified with Nb_2O_5 / **D. V. Volkov**, A. V. Nazarenko, L. A. Shilkina, I. A. Verbenko // 10(15) Международный семинар по физике сегнетоэластиков: материалы 10(15) Международного семинара (г. Воронеж, 18-21 сентября 2022 г.). – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, 2022. – Р. 90–92.

А10. Структура и физические свойства твердых растворов $\text{LaMn}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ с $x = 0.0 - 0.5$ / К. Г. Москалев, **Д. В. Волков**, А. О. Галатова, [и др.] // 10(15) Международный семинар по физике сегнетоэластиков : материалы 10(15) Международного семинара (г. Воронеж, 18-

21 сентября 2022 г.). – Воронеж : Воронежский государственный технический университет, 2022. – С. 96–98.

A11. Структура, диэлектрические и магнитные свойства систем твёрдых растворов на основе манганита лантана-висмута, модифицированного оксидом ниобия / **Д. В. Волков**, А. А. Павелко, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко // ВНКФС – 26.2 : Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных : материалы конференции : информационный бюллетень : в 2 т. Т. 2. – Екатеринбург ; Ростов-на-Дону ; Уфа : АСФ России, 2022. – С. 15-16.

A12. Волков, Д. В. Влияние изо- и гетеровалентного замещения на технологию получения и макроотклики твёрдых растворов на основе $(\text{La}, \text{Bi})\text{MnO}_3$ / **Д. В. Волков**, Л. А. Шилкина, А. В. Нагаенко // Студенческая научная весна - 2022 : сборник тезисов XII Всероссийской научно-практической молодёжной конференции, Волгодонск, 4-8 апреля 2022 г. – Москва : НИЯУ МИФИ ; Волгодонск : ВИТИ НИЯУ МИФИ, 2022. – С. 100-101. –

A13. Волков, Д. В. Влияние условий фазообразования на термочастотную нелинейность диэлектрических свойств керамик $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ модифицированных магнитоактивными элементами / **Д. В. Волков** // XXII Всероссийская конференция по физике сегнетоэлектриков (ВКС-XXII), 25-28 августа 2021, Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия : сборник тезисов. – Екатеринбург : Уральский федеральный университет, 2021. – С. 271-272.

A14. Магнетосопротивление в твёрдых растворах на основе манганита лантана-висмута: экспериментальные значения и возможные механизмы / **Д. В. Волков**, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина, [и др.] // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2021. – № 5(47). – С. 95-97.

A15. Волков, Д. В. Формирование структурных и диэлектрических характеристик в керамике $\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_3$ ($\text{Z}=\text{Fe}, \text{Co}$) / **Д. В. Волков**, Н. А. Болдырев, И. А. Вербенко // Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения : сборник трудов III молодежной всероссийской с международным участием научной конференции, посвященной 20-летию Факультета высоких технологий, 20-23 сентября 2021 г., Ростов-на-Дону. – Ростов-на-Дону : Фонд науки и образования, 2021. – С. 163-166.

A16. Влияние Co^{3+} , Fe^{3+} на фазообразование структурные и микроструктурные свойства керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Z}_x\text{O}_3$ ($\text{Z}=\text{Co}, \text{Fe}$) / **Д. В. Волков**, А. А. Павелко, Л. А. Шилкина, И. А. Вербенко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : труды Десятого Международного междисциплинарного молодежного симпозиума, г. Ростов-на-Дону, 27-28 декабря 2021 года : в 2 т. Т. 1. – Ростов-на-Дону : Южный федеральный университет, 2021. – С. 34-38.

A17. Эффекты изо- и гетеровалентного замещения в твердых растворах на основе $(\text{La}, \text{Bi})\text{MnO}_3$ / **Д. В. Волков**, И. А. Вербенко, Е. В. Глазунова, Л. А. Шилкина // Вестник Луганского государственного университета имени Владимира Даля. – 2020. – № 10(40). – С. 101-104.

А18. Магнитодиэлектрический эффект в твёрдых растворах на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при 80 К / **Д. В. Волков**, А. В. Павленко, Е. В. Глазунова, И. А. Вербенко // Оптика и спектроскопия конденсированных сред : материалы XXVI Международной конференции / Министерство науки и высшего образования РФ, Кубанский государственный университет, Научный совет РАН по физике конденсированного состояния, Академия инженерных наук имени А. М. Прохорова. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2020. – С. 171-175.

А19. Влияние изо- и гетеровалентного замещения на структурные и электрические свойства твёрдых растворов на основе $(\text{La,Bi})\text{MnO}_3$ / **Д. В. Волков**, И. А. Вербенко, Л. А. Шилкина, А. В. Нагаенко // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование эко-систем (Анализ современного состояния и перспективы развития) : сборник трудов Девятого Международного междисциплинарного молодёжного симпозиума (Ростов-на-Дону, 28-30 декабря 2020 г.) : в 2 томах. Т. 1. – Ростов-на-Дону ; Таганрог : Издательство Южного федерального университета, 2020. – С. 92–97.

А20. Диэлектрические свойства трехкомпонентных твёрдых растворов состава $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ при высоких температурах / **Д. В. Волков**, И. А. Вербенко, Е. В. Глазунова, Л. А. Шилкина // ВНКСФ-26 : двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых : материалы конференции : информационный бюллетень, Уфа, Башкортостан, 2020. – Екатеринбург ; Ростов-на-Дону ; Уфа : Альтаир, 2020. – С. 69–70.

А21. Волков, Д. В. Диэлектрические характеристики и морфотропные области в твёрдых растворах системы $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ / Д. В. Волков, А. С. Королькова, Е. И. Ситало // Наука, образование, инновации : Первый международный научный симпозиум студентов, аспирантов и молодых ученых, 19 мая 2023 года / ФГБУН «Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук». – Грозный : ФГБУН КНИИ РАН, 2023. – С. 27–30.

Работа выполнена при поддержке следующих проектов:
Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 3.6439.2017/8.9 2017-2019 г.; Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № 0852-2020-0032 2020-2022 г.; Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2022-0033 2022-2023 г.; Государственное задание в сфере научной деятельности, проект № FENW-2023-0010/(Г30110/23-11-ИФ) 2023 г.