

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

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

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

Диссертация

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук

Вербенко Илья Александрович

Ростов-на-Дону – 2024

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1 Мультиферроики на основе манганитов и сегнетоэлектрические среды с высокой запасаемой энергией со структурой типа перовскита (<i>литературный обзор</i>).....	8
1.1 Твёрдые растворы на основе манганитов.....	8
1.2 Сегнетоактивные среды с высокой запасаемой энергией.....	12
2 Методы приготовления и исследования.....	19
2.1 Твёрдые растворы манганита лантана-висмута, в том числе с различными модификаторами.....	19
2.2 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария, в том числе модифицированные ниобатом серебра.....	21
2.3 Метод механоактивации.....	22
2.4 Механическая обработка, металлизация и поляризация образцов....	24
2.5 Методы исследования структуры, микроструктуры и макрооткликов образцов твёрдых растворов.....	26
3 Фазообразование и формирование электрофизических макрооткликов модифицированных твёрдых растворов манганита-лантана висмута.....	32
3.1 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных ниобием.....	32
3.2 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных барием и свинцом.....	40
3.3 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных железом и кобальтом.....	54
4 Фазообразование и формирование электрофизических макрооткликов твердых растворов на основе титаната-цирконата бария.....	68
4.1 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария.....	68
4.2 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария, модифицированные ниобатом серебра.....	84
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	112
Список литературы.....	114
Приложение А. Список публикаций автора.....	125
Приложение В. Перечень используемых сокращений и обозначений.....	131

ВВЕДЕНИЕ

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 следующие 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. Впервые

- синтезированы системы ТР с формулами: $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 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 прекурсорами $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 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 между прекурсорами $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 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 и 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.

Надёжность и достоверность полученных в работе результатов основана на фактах использования комплекса взаимодополняемых экспериментальных методов и теоретических расчётов, метрологически аттестованной технологической и измерительной аппаратуры, проведением исследований на большом количестве образцов каждого состава. Отмечается беспримесность изготовленных опытных образцов ТР, их высокая плотность, однородность поверхности и сколов, воспроизводимость структурных и диэлектрических характеристик от образца к образцу.

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 $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $x = 0.15$ происходит ослабление, по сравнению с лантан-висмутовым манганитом, эффекта магнитосопротивления, что связано с разрывом цепочек сверхобменного взаимодействия $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

3. 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, а также уменьшения размеров полярных областей, что приводит к снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и усилению его размытия при $x = 0.10 \dots 0.15$.

4. Введение от 3 до 9 мол. % AgNbO_3 в твёрдые растворы $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ в морфотропной области, где $x = 0.15 \dots 0.30$, 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.

1 Мультиферроики на основе манганитов и сегнетоэлектрические среды с высокой запасаемой энергией со структурой типа перовскита

(литературный обзор)

В последние годы в физике конденсированного состояния наибольший интерес исследователей вызывают среды, сочетающие в себе принципиально различные физические свойства, такие как сегнетоэлектрические, ферромагнитные, электрострикционные и некоторые другие. Методы создания и макроотклики, проявляемые такими средами, представляют интерес как для фундаментальной физики, так и для практического их применения, поскольку дают возможность достижения разнообразных физических свойств в рамках одного объекта. Среди таких объектов можно выделить мультиферроики и материалы на основе нелинейных диэлектриков с высоким уровнем запасаемой энергии.

Мультиферроики – среды, которые сочетают в себе несколько типов упорядочений: сегнетоэлектрическое, магнитное и/или сегнетоэластическое. В последние годы стремительно растёт интерес к multifunctional материалам, для управления электрической подсистемой которых можно использовать воздействие магнитного поля. Сочетание подобных явлений потенциально может привести к созданию сред с линейным магнитоэлектрическим эффектом, что открывает [4 - 8] возможности для воздействий магнитным и электрическим полями на новом уровне наноразмерных масштабов, придавая важный импульс стремительному развитию микро- и наноэлектроники.

1.1 Твёрдые растворы на основе манганитов

К сожалению, возможности физико-химического дизайна магнито- и сегнетоактивных сред оказываются более ограниченными, чем у более простых материалов, в силу несоответствия параметров электронной структуры катионов, приводящего к возникновению ферромагнитных [9] и сегнетоэлектрических свойств. Ферромагнитное упорядочение, как правило,

слабее [10] и редко проявляется выше комнатной температуры, для классических сегнетоэлектриков характерны температуры Кюри, значительно превышающие комнатную температуру [11]. Таким образом, создание сред с близкими температурами магнитного и сегнетоэлектрического упорядочений становится отдельной сложной задачей [12 - 14].

Одним из путей её решения может стать [15] использование сред с размытыми сегнетоэлектрическим и магнитным переходами. Примерами таких соединений могут стать многоэлементные ТР на основе манганитов, например, BiMnO_3 , модифицированный в *A*- и *B*- подрешётке.

Манганиты являются крайне сложными объектами для изучения. Сложность изучения поликристаллических манганитов обусловлена наличием структурных, электронных и магнитных неоднородностей и их сильной корреляцией [16]. Особое внимание вызывает область ФП, где наблюдаются наиболее сильно выраженные изменения магнитных, транспортных и магнито-транспортных свойств.

Высокочастотные электромагнитные методы являются эффективным средством исследования спиновой подсистемы манганитов. Наблюдаемые при этом изменения высокочастотных физических свойств как правило имеют большую величину, чем изменения свойств на низких частотах [16, 17]. Например, значения электросопротивления на постоянном токе и на высоких частотах могут различаться на два порядка [16, 18].

Хорошо известно, что структурная и магнитная неоднородность радикально сказываются на кинетических свойствах. Считается, что в проводимость поликристаллических образцов на постоянном токе существенный вклад дают границы зёрен. На достаточно высоких частотах проводимость определяется в основном электрическими свойствами материала, находящегося внутри гранул. Аномалии импеданса манганитов вблизи температуры ФП в широком интервале частот изучались в [19 - 21].

Эффекты модифицирования поликристаллических материалов могут оказывать критическое влияние на свойства базовых соединений или ТР как

за счёт изменения их структуры, например, путём создания примесных уровней в зоне проводимости, так и в результате трансформации диэлектрических свойств межкристаллитных прослоек, что принципиально изменяет вид эквивалентной схемы, соответствующей строению диэлектрика. Ввиду того, что в манганитах в *A*- и *B*-положениях может находиться сразу несколько разно-валентных катионов, появляются широкие возможности для формирования локальных сверхструктур и их кластеризации, что может приводить к дополнительным вкладам в релаксационные процессы и к возникновению ряда физических свойств. Внедрение таких катионов, как La^{3+} , в BiMnO_3 позволяет получить мультиферроик со структурой типа перовскита $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, в котором сосуществуют ферромагнетизм и сегнетоэлектричество [22, 23]. Магнитная фазовая диаграмма была изучена в работе [24] (рисунок 1.1).

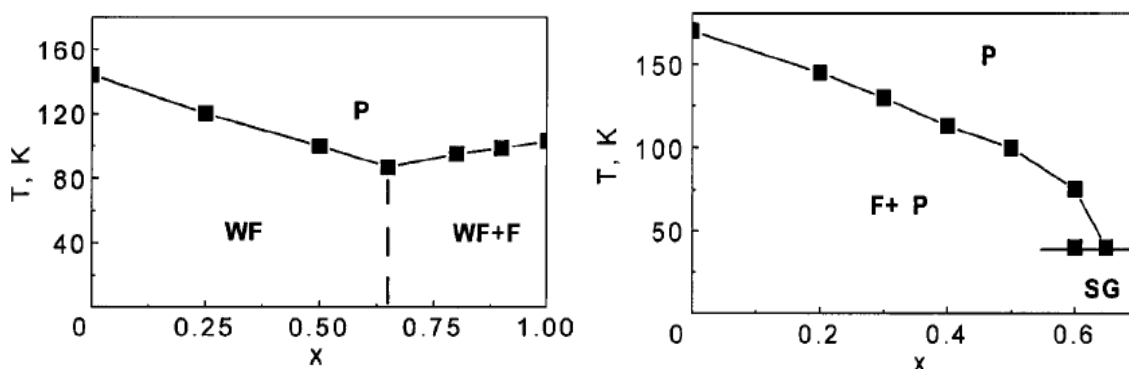


Рисунок 1.1 – Магнитная фазовая диаграмма системы $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$:

P – парамагнетизм, F – ферромагнетизм, WF – слабый ферромагнетизм и SG – спиновое стекло.

Использование подобных материалов расширяет возможности конструирования датчиков магнитного поля, переменного/постоянного тока, микроволновых резонаторов и новых носителей данных [25, 26]. Исследование описанных выше материалов является приоритетным направлением современной физики конденсированного состояния.

В нашей работе в качестве объектов исследования выбраны ТР на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, полученные введением ряда модификаторов в *A*- и

B-подрешётки, а именно, катионов Nb^{5+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} и Co^{3+} . Последний катион Co^{3+} известен, с одной стороны, как технологическая добавка, облегчающая синтез и спекание сложных оксидов за счёт активации процессов диффузии при гетеровалентном замещении ионов, а с другой - как добавка, позволяющая стабилизировать сегнетоэлектрическую фазу в манганитах, обеспечивая дополнительную подвижность зарядовой подсистемы.

Использование катионов Ba^{2+} и Pb^{2+} , может инициировать частичный переход $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$, что должно в значительной степени повлиять на магнитную подсистему и механизм проводимости в ТР а также соответствующие значения магнитосопротивления (МС) и магнитодиэлектрического эффекта. Помимо этого, катионы Pb^{2+} , так же, как и катионы Bi^{3+} , способны вносить дополнительный вклад в стабилизацию зарядового упорядочения за счёт нарушения симметрии распределения электронной плотности при формировании системы частично ковалентных связей. Среди прочего ожидается, что такое гетеровалентное замещение приведёт к повышению плотности и однородности спекаемой керамики.

Внедрение магнитоактивных катионов Fe^{3+} и Co^{3+} позволило бы оказать прямое влияние на сверхобменное взаимодействие в цепочках $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ и $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ и тем самым сместить температуру магнитного фазового перехода, а также инициировать дополнительные эффекты, обусловленные механизмами прыжковой проводимости и связанным с ним колоссальным МС. Несмотря на довольно обширную библиографию, многие детали фазовых превращений в манганитах, а также связанные с ними некоторые особенности пьезоэлектрических и магнитных откликов не до конца поняты. Причинами этого являются как высокая сложность физических процессов, протекающих в манганитах, к тому же критически зависящая от термодинамической предыстории, так и отсутствие единого комплексного подхода к изучению макросвойств подобных объектов.

1.2 Сегнетоактивные среды с высокой запасаемой энергией

Говоря о средах с высоким уровнем запасаемой энергии, нельзя не выделить нелинейные диэлектрики, к которым относятся сегнетоэлектрики, антисегнетоэлектрики и сегнетоэлектрики-релаксоры [27 - 30]. На основе таких диэлектриков можно реализовать подход к созданию сред, которые в некотором диапазоне температур проявляют несколько разных зарядовых упорядочений: сегнетоэлектрических или антисегнетоэлектрических [31 - 34]. Такой подход в перспективе позволит получить новые материалы, которые с точки зрения задачи накопления энергии будут отличаться большей удельной мощностью, высоким КПД и компактностью, по сравнению с традиционными батареями и другими устройствами для хранения, накопления и отдачи электрической энергии.

Объединяя в одном материале свойства различных нелинейных диэлектриков, можно получить новую основу для создания эффективных накопителей энергии. Большие успехи достигнуты при работе с материалами со структурой перовскита, так как они обладают отличительным набором физических характеристик, эффективны при воздействии на них сильных электрических и магнитных полей, позволяют достигнуть высокой плотности накопленного заряда, способны сохранять свои свойства в широком интервале температур. Данные о ряде перспективных основ материалов для накопителей энергии, как свинец-содержащих так и бессвинцовых, обобщены и представлены ниже (таблица 1.1 и 1.2).

Таблица 1.1 – Свинец содержащие и бессвинцовые антисегнето-электрические материалы и их физико-химические модификации [35].

Формула состава материала	Физико-химическая модификация	Плотность энергии (Дж/см ³)	Электрическое поле (кВ/см)
$(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$	3 мас. % стекла ($\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-ZnO}$)	3,1	581
$(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.97}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$	без стекла	1,4	581
$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{1-y}\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$	с неполным электродом	1,30	70
<i>См. продолжение таблицы</i>			

<i>Продолжение 1 таблицы 1.1</i>			
$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})1-y\text{Ti}_y]_{0.98}\text{O}_3$	с полным электродом	1,19	70
$(\text{Pb}_{0.94-x}\text{La}_{0.04}\text{Ba}_x)[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.841}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$	$x = 0$ (0 МПа)	0,35	30
$(\text{Pb}_{0.94-x}\text{La}_{0.04}\text{Ba}_x)[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.841}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$	$x = 0.02$ (20 МПа)	0,38	30
$\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.60}\text{Sn}_{0.40})_{0.95}\text{Ti}_{0.05}]\text{O}_3$	-	0,62	56
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.56}\text{Sn}_{0.35}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$	4 мас. % стекла ($\text{CdO-Bi}_2\text{O}_3\text{-PbO-ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$)	3,3	150
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.56}\text{Sn}_{0.35}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$	без стекла	1,9	110
$(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.92}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$	3% стекла (0.8PbO-0.2B ₂ O ₃)	7,4	475
$(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.92}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.03})\text{O}_3$	без стекла	4,5	320
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	-	12,4	1120
$(\text{Pb}_{0.85}\text{Ba}_{0.08}\text{Sr}_{0.03}\text{La}_{0.03})(\text{Zr}_{0.74}\text{Sn}_{0.22}\text{Ti}_{0.04})\text{O}_3$	-	1,2	100
$[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{TiO}_3$	-	1,58	85
$(\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.675}\text{Sn}_{0.275}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	-	2,05	70
$0.75(0.80\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.20\text{Bi}_{1/2}\text{K}_{1/2}\text{TiO}_3\text{-}0.25\text{SrTiO}_3$	-	0,84	100
$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.50}\text{Sn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	-	5,6	400
$(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3\text{-}(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	-	4,65	200
$0.89\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3\text{-}0.05\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$	Двухстадийный твердофазный синтез	0,90	100
$(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3\text{-}(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	Электроимпульсное плазменное спекание	6,40	275
<i>См. окончание таблицы</i>			

Окончание таблицы 1.1			
$(\text{Pb}_{0.858}\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{Y}_{0.008})$ $(\text{Zr}_{0.65}\text{Sn}_{0.3}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ - $(\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.9}\text{Sn}_{0.05}$ $\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	Обычная керамическая технология	4,65	200
$(\text{Na}_{1-x}\text{Ca}_x)(\text{Nb}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ $x = 0.04$	то же	0,91	130
$(\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.04}\text{Ba}_{0.02})[(\text{Zr}_{0.60}$ $\text{Sn}_{0.40})_{0.84}\text{Ti}_{0.16}]\text{O}_3$	при 90 МПа	0,91	60
$0.91(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.07BaTiO_3 - $0.02(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3$	при 100 МПа	0,387	60
$(\text{Pb}_{0.96}\text{La}_{0.04})(\text{Zr}_{0.90}\text{Ti}_{0.10})\text{O}_3$	то же	0,698	60

Из представленных материалов можно выделить группу объектов на основе $\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.56}\text{Sn}_{0.35}\text{Ti}_{0.09})\text{O}_3$ с применением различных модификаторов в которых достигаются наибольшие значения накопленной энергии при наименьших электрических полях. Кроме них, высокие значения накопленной энергии отмечаются в бессвинцовых материалах $(\text{Ba}_{0.1}\text{La}_{0.02})(\text{Zr}_{0.675}\text{Sn}_{0.275}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ и $[(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})_{0.94}\text{Ba}_{0.06}]\text{La}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{TiO}_3$. Все эти объекты относятся к многокомпонентным ТР, содержащим редкоземельные элементы.

Таблица 1.2 – Различные накопители энергии на основе диэлектрических сред с разными типами зарядового упорядочения [36].

	Формула	Вид	$W_{\text{рек}}$ (Дж/см ³)	η (%)	Напряже ние пробоя (МВ/см)
FE	$0.4\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{TiO}_3$ - 0.6SrTiO_3	Керамика	2,84	71,5	0,285
FE	$0.8(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ - 0.2BaSnO_3	то же	2,34	71	0,195
FE	$\text{PbZr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PbZr}_{0.52}$ $\text{Ti}_{0.48}\text{O}_3$	Плётка	63,7	81,3	5,711
FE	$\text{BiFeO}_3/\text{BaTiO}_3$	то же	71	61	1,94
FE	$0.5\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ - $0.5(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3/\text{HfO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$	« ____ »	99,8	71	0,75
См. окончание таблицы					

Окончание таблицы 1.2					
RFE	$0.9(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.1\text{Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$	Керамика	4,08	62,5	0,3
RFE	$0.8(\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{NbO}_3\text{-}0.2\text{SrTiO}_3$	то же	4,03	72	0,4
RFE	$0.75(\text{Bi}_{0.85}\text{Nd}_{0.15})\text{FeO}_3\text{-}0.25\text{BaTiO}_3$	MLCC	6,74	77	0,54
RFE	$0.87\text{BaTiO}_3\text{-}0.13\text{Bi}(\text{Zn}_{2/3}(\text{Nb}_{0.85}\text{Ta}_{0.15})_{1/3})\text{O}_3$	то же	10,12	89,4	1,047
RFE	$\text{Pb}_{0.92}\text{La}_{0.08}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3$	Плётка	85	65	4,5
RFE	$\text{BaZr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85}\text{O}_3/\text{BaZr}_{0.35}\text{Ti}_{0.65}\text{O}_3$	то же	83,9	78,4	8
RFE	$0.15\text{BiFeO}_3\text{-}0.4\text{BaTiO}_3\text{-}0.45\text{SrTiO}_3$	« ____ »	110	80	5,5
RFE	$(001) \text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$)	« ____ »	144-156	72-80	2,7-3
AFE	$\text{Pb}_{0.97}\text{La}_{0.02}(\text{Zr}_{0.5}\text{Sn}_{0.45}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$	Керамика	5,6	67	0,4
AFE	$\text{Pb}_{0.91}\text{La}_{0.06}(\text{Zr}_{0.552}\text{Sn}_{0.368}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_3$ @ $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO-MnO}_2$	то же	7,4	91,6	0,38
AFE	Sm-doped AgNbO_3	« ____ »	4,2-5,2	69-75	0,29
AFE	Bi-doped NaNbO_3	« ____ »	3,44	85,4	0,25
AFE	$0.78(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.22\text{NaNbO}_3$	« ____ »	7,02	85	0,39
AFE	$0.76\text{NaNbO}_3\text{-}0.24(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$	« ____ »	12,2	69	0,68
AFE	$0.55(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.45(\text{Sr}_{0.7}\text{Bi}_{0.2})\text{TiO}_3$	MLCC	9,5	92	0,7
AFE	(100)- or (111)- La and Zr co-doped $0.94(\text{Bi}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3\text{-}0.06\text{BaTiO}_3$	Плётка	131-154	95-97	3,5
AFE	Si-doped HfO_2	то же	61,2	65	4,5
AFE	Si-doped $\text{Hf}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$	« ____ »	53	80	4,5

Многокомпонентные системы на основе таких сред исследуются в поисках морфотропных областей, в которых достигаются экстремальные значения диэлектрической проницаемости и пьезоэлектрических параметров. Однако большинство высокоэффективных сегнетокерамических материалов

— это керамика на основе цирконата-титаната свинца, в которых свинец составляет более 60 % массы. Попадание свинец-содержащей керамики в окружающую среду приводит к её загрязнению и приносит вред здоровью человека, а переработка свинец-содержащей керамики всё ещё остаётся сложной задачей.

С точки зрения экологической безопасности важно найти бессвинцовый материал, не уступающий своим свинец-содержащим аналогам в решении задач хранения, накопления и отдачи электроэнергии. В последние годы прогресс в поиске и совершенствовании вышеуказанных материалов снижается, что объяснить можно тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезокерамики путём изменения химического состава практически исчерпаны. Получение таких сред зачастую осложнено большой разницей в температурах спекания исходных компонентов, а также проблемой их химического разложения. Решение этих проблем, в том числе, позволило бы создать перспективную основу для надёжных и высокоэффективных накопителей энергии, которые бы составили конкуренцию существующим керамическим конденсаторам [34, 37].

Основой для подобного эффективного материала может стать система твердых растворов состава $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, которая представляют собой наиболее изученную бессвинцовую релаксорно-сегнетоэлектрическую систему с перспективами применения в устройствах генерации импульсов, преобразователях, электрострикционных устройствах, инфракрасных детекторах и электрооптических устройствах [39 - 42]. Следует отметить, что эти ТР нашли применение в качестве материалов с гигантским электрокалорическим эффектом и в тонкопленочной форме, в качестве материалов для хранения энергии [43].

Кроме того, твердые растворы на основе $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ вместе с другими компонентами со структурой перовскита позволяют достигнуть различных целевых физических характеристик и свойств [44 - 52]. Эти ТР обладают большим потенциалом для модифицирования за счёт осуществления

различного характера диэлектрического отклика и богатой фазовой диаграммы [41, 45] (рисунок 1.2).

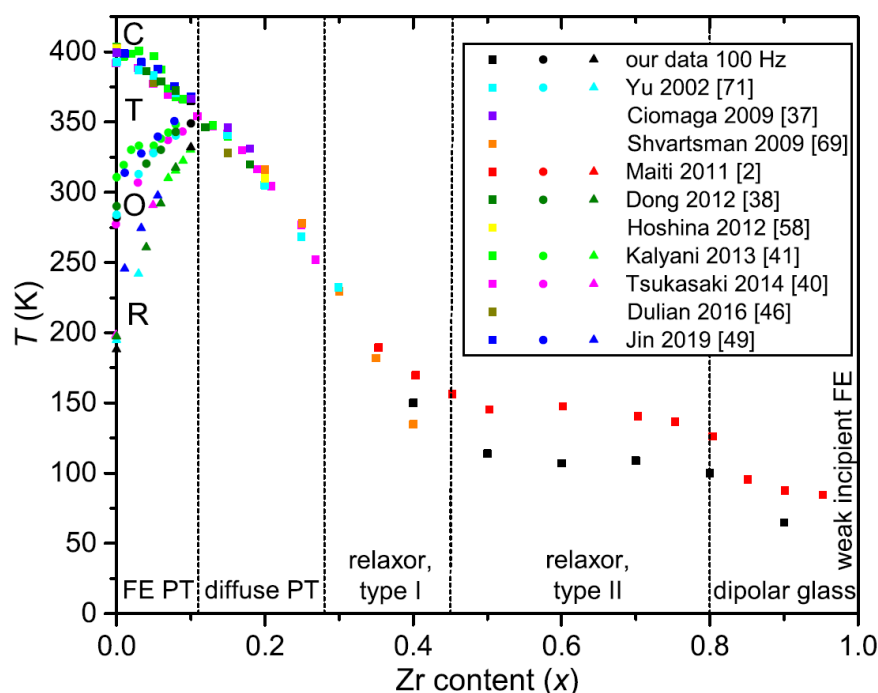


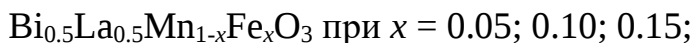
Рисунок 1.2 – Фазовая диаграмма ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ из работы [44].

Ранее было установлено, что эта система помимо сегнетоэлектрической фазы, обладает областью размытого ФП и широкой областью составов, в которой проявляются релаксорные свойства. Кроме того, керамика $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ показывает при $x \geq 0.15$ более высокую диэлектрическую проницаемость, и, следовательно, обладает более высокими пьезоэлектрическими, пироэлектрическими и электрострикционными коэффициентами, чем BaTiO_3 [39]. Однако, из-за относительно низкой реакционной способности исходных компонент при синтезе и спекании, а также проблемой химического разложения ТР как на границах разных фаз, так и по всему объёму материала требуется значительная подготовка сырья и длительная выдержка при высоких температурах спекания, достигающих до $T = (1773...1973)$ К и давлений до 1500 бар, что приводит к удорожанию производства высококачественной керамики $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

Для преодоления этих трудностей, с одной стороны, нами были использованы различные температурные режимы в сочетании с МА, с другой - модифицирование с использованием прекурсора AgNbO_3 [53 - 56]. Ниобат серебра является хорошо изученным антисегнетоэлектриком, способен накапливать вдвое больший электрический заряд, чем BaTiO_3 [57], демонстрирует высокое напряжение пробоя до 200 кВ/см [41, 58] и характерную двойную петлю P - E , что является важным для накопления энергии. Кроме того, гетеровалентные замещения, в особенности высокозарядными заместителями (например катионом Nb^{5+}), способствуют повышению скорости диффузии, снижению температуры и повышению эффективности спекания [59].

2 Методы приготовления и исследования

Объектами исследования стали манганиты лантана-висмута, подвергнутые катионному замещению в *A*- или *B*- позиции ячейки перовскита. Состав без модификаторов был получен в соответствии формуле $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$. Модификаторы вводили с малым шагом, в соответствии с формулами:



Керамику на основе $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ получали с шагом, соответствующим переходу через области предполагаемых морфотропных фазовых переходов $[40]: (1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{BaZrO}_3$ при $x = 0; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ или 0.45 .

В дальнейшем ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$, соответствующие разным областям фазовой диаграммы [40] были модифицированы с использованием AgNbO_3 по следующим формулам:



Методы получения описанных твердых растворов представлены далее.

2.1 Твёрдые растворы манганита лантана-висмута, в том числе с различными модификаторами

Изготовление образцов модифицированных ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ где $x = 0.05, 0.10$ или 0.15 , проводили методом двухстадийного твердофазного синтеза при подборе оптимальных температур T и времени τ . Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии экспериментальных образцов с постадийным контролем фазового

состава при помощи рентгеновской дифракции. В качестве оптимального режима синтеза был выбран такой, при котором $T_1 = 1073$ К, $\tau = 10$ часов и $T_2 = 1223$ К, $\tau = 10$ часов с промежуточным помолом в планетарной мельнице в течение $\tau = 6$ часов. В качестве оптимального режима спекания был выбран такой: $T_{\text{сп}} = 1293$ К, $\tau = 2,5$ часа, при котором обеспечивалось достижение максимальной экспериментальной плотности при сохранении фазового состава и механической прочности образца. Спекание проводили по обычной керамической технологии. В качестве исходного сырья использовали: La_2O_3 (ч), Bi_2O_3 (ч), Mn_2O_3 (чда), CoO (ч) и Fe_2O_3 (осч).

Изготовление модифицированных ТР по формулам $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ где $x = 0.03; 0.05$ или 0.1 , проводили методом двухстадийного твердофазного синтеза, при подборе оптимальных температур T и времени τ . Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии экспериментальных образцов с постадийным контролем фазового состава при помощи рентгеновской дифракции. В качестве оптимального режима синтеза был выбран такой, при котором $T_1 = 1073$ К, $\tau = 10$ часов и $T_2 = 1223$ К, $\tau = 10$ часов с промежуточным помолом в планетарной мельнице в течение $\tau = 6$ часов. В качестве оптимального режима спекания был выбран такой: $T_{\text{сп}} = 1293$ К, $\tau = 2,5$ часа, при котором обеспечивалось достижение максимальной экспериментальной плотности при сохранении фазового состава и механической прочности образца. Спекание проводили по обычной керамической технологии. В качестве исходного сырья использовали: La_2O_3 (ч), Bi_2O_3 (ч), Mn_2O_3 (чда), PbO (ч) и BaCO_3 (ч).

Изготовление модифицированного ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ проводили методом двухстадийного твердофазного синтеза, при подборе оптимальных температур T и времени τ , а также относительной плотности ρ_0 . Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии экспериментальных образцов с постадийным контролем фазового состава при помощи рентгеновской дифракции. В качестве оптимального режима синтеза был выбран $T_1 = 1075$ К, $\tau = 10$ часов и $T_2 = 1220$ К, $\tau = 10$ часов, с промежуточным

помолом в планетарной мельнице в течение $\tau = 6$ часов. Последующее спекание проводили по обычной керамической технологии $T_{\text{сп}} = 1295$ К, $\tau = 2,5$ часа. В качестве исходного сырья использовали La_2O_3 (ч), Bi_2O_3 (ч), Mn_2O_3 (чда) и Nb_2O_5 (ч).

Исходные соединения, подбор оптимальных режимов изготовления модифицированных твёрдых растворов системы $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ описаны ниже.

2.2 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария, в том числе модифицированные ниобатом серебра

Изготовление 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 проводили методом двухстадийного твердофазного синтеза, при подборе оптимальных температур T и времени τ . Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии экспериментальных образцов с постадийным контролем фазового состава при помощи рентгеновской дифракции. Были получены три группы опытных образцов. В качестве режима синтеза для *первой* группы был выбран такой, при котором $T_1 = 1593$ К, $\tau = 4$ часа, $T_2 = 1713$ К, $\tau = 6$ часов с промежуточным помолом в планетарной мельнице в течение $\tau = 6$ часов. В качестве режима синтеза для *второй* и *третьей* групп был выбран $T_1 = 1593$ К, $\tau = 4$ часа, $T_2 = 1723$ К, $\tau = 6$ часов, также с промежуточным помолом. В качестве режима спекания для *первой* группы был выбран $T_{\text{сп}} = 1723$ К, $\tau = 2$ часа, для *второй* $T_{\text{сп}} = 1733$ К, $\tau = 2$ часа, а для третьей группы проводили предварительную механоактивацию (МА) в течение 20 минут с 1820 об/минут, а спекание проводили при $T_{\text{сп}} = 1733$ К в течение $\tau = 2$ часов. Процедура механоактивации подробно описана ниже.

Спекание проводили по обычной керамической технологии. В качестве исходного сырья использовали: BaCO_3 (осч), ZrO_2 (ч) и TiO_2 (ч).

Изготовление модифицированных ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ где $x = 0.03; 0.06$ или 0.09 . проводили методом двухстадийного твердофазного синтеза, при подборе оптимальных

температур T и времени τ . Выбор оптимальных режимов изготовления проводился на серии экспериментальных образцов с постадийным контролем фазового состава при помощи рентгеновской дифракции. В качестве оптимального режима синтеза был выбран $T_1 = 1593$ К, $\tau = 4$ часа и $T_2 = 1623$ К, $\tau = 6$ часов с промежуточным помолом в планетарной мельнице в течение $\tau = 6$ часов. В качестве оптимального режима спекания был выбран $T_{\text{сп}} = 1643$ К, $\tau = 2$ часа с предварительной МА в течение 20 минут со скоростью 1820 об/мин. Спекание проводили по обычной керамической технологии. В качестве исходного сырья использовали прекурсоры $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с режимом синтеза $T_1 = 1593$ К, $\tau = 4$ часа, $T_2 = 1723$ К, $\tau = 6$ часов и AgNbO_3 - с режимом синтеза $T_1 = 1173$ К $\tau = 4$ часа дополнительное сырьё Ag_2CO_3 (ч) и Nb_2O_5 (ч).

2.3 Метод механоактивации

Процесс, при котором вследствие механического воздействия, как правило, в среде поверхностно-активных веществ, повышается поверхностная потенциальная энергия и возникает поле деформационных напряжений, называют МА. Повышенная потенциальная энергия материала проявляется в увеличении удельной поверхности реакции, формировании вакансий и дислокаций, увеличении границ зёрен. Также она может приводить к формированию метастабильных фаз с более высокой энергией, появлению более высоких степеней окисления, изменению длин, углов и энергий связей и повышению уровня энергии электронов [60], что в совокупности может, как способствовать образованию целевых продуктов реакции, так и привести к образованию новых.

Допустимо применять МА на разных стадиях технологического процесса:

- 1) подготовка исходных реагентов (в том числе, прекурсоров) или их шихты;
- 2) получение синтезированных продуктов, прошедших предварительный обжиг;
- 3) формовка, изготовление пресс-порошков, подготовленных к спеканию.

Возможно применение МА и на дополнительных этапах, предполагаемых технологической маршрутной картой, или на иных ступенях производственного цикла.

В нашей работе для МА использовали шаровую планетарную мельницу-активатор высокоэнергетического помола АГО-2 производства компании НОВИЦ (г. Новосибирск) [59, 60], (рисунок 2.1).



Рисунок 2.1 – Общий вид планетарной мельницы АГО-2 (а),
блок управления (б).

Мельницы типа "АГО" (таблица 2.1) предназначена для решения следующих задач:

- тонкий и сверхтонкий размол неорганических, твёрдых и сверхтвёрдых материалов;
- механохимическая активация неорганических материалов;
- смешивание сухих материалов и суспензий;
- извлечение трудно растворимых материалов в среде растворителя;
- синтеза новых материалов, смесей и катализаторов.

Таблица 2.1 – Технические характеристики АГО-2

Режим работы	дискретный
Максимальный исходный размер частиц материала, мм	3
Размер частиц на выходе, мкм	0,5–3
Количество и объем барабанов, мл	2 по 135
Мелющие тела	шары
Диаметр мелющих тел, мм	8
Охлаждающая жидкость	Вода
Частота вращения барабанов в переносном движении, об./мин.	1290, 1820, 2220
Центробежное ускорение, развиваемое мелющими телами, м/с ²	300, 600, 1000
Мощность электродвигателя, кВт	1,5
Габаритные размеры (длина/ширина/высота), мм	550/365/645
Масса, кг	95

В нашем исследовании синтезированный порошок загружался в стальные барабаны с внутренним керамическим покрытием диаметром 63 мм и измельчительными шарами из ZrO_2 диаметром 8 мм общей массой 200 грамм. Барабан наполнялся ПАВ, в качестве ПАВ использовался технический этиловый спирт, после помещался в планетарную мельницу АГО-2. Помол производился в течение 20 минут, частота вращения барабана - 1820 об/мин.

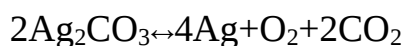
2.4 Механическая обработка, металлизация и поляризация образцов

Серии экспериментальных образцов изготавливали в виде дисков размером 11·1 мм либо 11·1,5 мм. Обработку поверхностей производили алмазным инструментом по 6 классу точности.

Металлизация (нанесение электродов) была проведена методом прижигания, при котором использовалась специальная паста на основе серебро-содержащих соединений.

Серебросодержащую пасту наносили на поверхность образцов, а после вжигали при температуре 1023 К в течение 20 минут и воздушной атмосфере. При необходимости, весь процесс повторяли вновь. Вжигание происходило в

несколько этапов. Термообработку в сушильном шкафу при 413 К проводили 15 минут, в это время происходило испарение скипидара и прочих жидких составляющих. Далее происходил ступенчатый нагрев в муфельной печи, сначала до 523 К с выдержкой 15 минут. На этом этапе происходило разложение и испарение основной массы канифоли. Далее осуществлялся нагрев до 773 К с выдержкой 15 минут, при этой температуре происходило окончательное выгорание связки и пиролиз серебросодержащего соединения по реакции:



После чего производился нагрев до 1023 К при выдержке 20 минут для завершения рекристаллизационных процессов и получения покрытия без дефектов в виде отслаивающихся слоёв металла или металлических шариков на поверхности.

В поляризованное состояние образцы вводили методом "горячей" поляризации, при котором электрическое поле к образцам прикладывается в режиме нагрева до высокой температуры, в нашем случае, близкой к температуре Кюри. По результатам серии экспериментов, был выбран следующий способ поляризации: образцы помещали в камеру с электроизолирующей теплопроводящей средой, (в нашем случае использовалась полиэтилен-силоксановая жидкость ПЭС-5) при комнатной температуре.

Далее в течение 30 минут осуществляли плавный подъем температуры до $T = (313...394)$ К, в зависимости от выбранного состава, сопровождающийся увеличением создаваемого поля от 0 до (3...4) кВ/мм. В этих условиях образцы выдерживали в течение 20 минут и затем охлаждали под полем до комнатной температуры [64].

2.5 Методы исследования структуры, микроструктуры и макрооткликов образцов твёрдых растворов

Рентгенографические исследования проводились в отделе интеллектуальных материалов и нанотехнологий НИИ физики ЮФУ старшим научным сотрудником Шилкиной Лидией Александровной. Использовали дифрактометр ДРОН-3, на длине волны излучения $\text{CoK}\alpha$ (схема фокусировки по Брэггу - Brentano). Исследовали измельчённую керамику, что позволяло исключить влияние возникающих в процессе её изготовления поверхностных эффектов, напряжений и текстур. Съёмку осуществляли при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки рассчитывали по дифракционным отражениям 111 и $11\bar{1}$, наиболее чувствительным к изменению углового параметра элементарной ячейки в исследуемом интервале дифракционных углов $2\theta = (20...60)^\circ$. При больших углах 2θ усиливается диффузное рассеяние, особенно вблизи дифракционных пиков, что при малых искажениях кубической ячейки не позволяет выполнить расчёт параметров с большей точностью. Аппроксимация дифракционных пиков проводилась функцией Лоренца. Погрешности измерений структурных параметров имеют следующие величины: линейных, $\Delta a = \Delta c = \pm(0.002...0.004)$ Å, углового, $\Delta\alpha = \pm 0.05^\circ$, объёма, $\Delta V = \pm(0.07...0.10)$ Å³. $V_{\text{теор.}}$ считали по формуле:

$$V = \left(\frac{n_A a_A + \beta_1 n_{B'} a_{B'} + \beta_2 n_{B''} a_{B''}}{n_A + \beta_1 n_{B'} + \beta_2 n_{B''}} \right)^3, \quad (2.1)$$

где n – валентности катионов, $a_A = \sqrt{2} \cdot L_{AO}$, $a_B = 2 \cdot L_{BO}$, L_{AO} , L_{BO} – ненапряжённые межатомные расстояния $A-O$ и $B-O$ [63].

Определение экспериментальной плотности ($\rho_{\text{эксп}}$) образцов осуществляли методом гидростатического взвешивания в n -октане. Плотность рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{эксп}} = \frac{\rho_{\text{окт}} \cdot m_1}{m_2 - m_3 + m_4}, \quad (2.2)$$

где $\rho_{\text{окт}}$ – плотность октана, m_1 – масса сухой заготовки, m_2 – масса заготовки, насыщенной н-октаном, m_3 – масса насыщенной заготовки, взвешенной в н-октане с подвесом, m_4 – масса подвеса для заготовки.

Расчёт рентгеновской плотности ($\rho_{\text{рентг.}}$) производили по формуле:

$$\rho_{\text{рентг}} = 1,66 \frac{M \cdot Z}{V}, \quad (2.3)$$

где Z – число формульных единиц, M – вес формульной единицы в граммах, V – объем перовскитной ячейки в Å.

Относительную плотность $\rho_{\text{отн}}$ рассчитывали по формуле:

$$\rho_{\text{отн}} = \frac{\rho_{\text{эксп}}}{\rho_{\text{рентг}}} \cdot 100\%, \quad (2.4)$$

Рентгеновские фотоэлектронные спектры измеряли с помощью системы анализа поверхности ESCALAB-250, выполненной сотрудником лаборатории физики поверхности НИИ физики ЮФУ Никольским А. В.. Спектры возбуждались монохроматизированным излучением $\text{AlK}\alpha_{1,2}$. Для записи рентгеновских фотоэлектронных спектров керамические образцы прикрепляли к металлическому держателю образцов с помощью двусторонней углеродсодержащей ленты. В камере пробоподготовки спектрометра при давлении $\sim 10^{-6}$ Па производилась механическая очистка поверхности образца «скрайбирование» алмазным напильником для удаления углеродно-водородных примесей с поверхности образца. Энергия связи C1s -линии принималась равной 285 эВ.

Поскольку образцы в исследованном диапазоне концентраций при комнатной температуре являются диэлектриками, для нейтрализации положительного заряда использовался поток медленных электронов. Энергетическое разрешение определялось по полной ширине на полувысоте линии $\text{Ag3d}_{5/2}$, которая составила 0.6 эВ.

Элементный состав образцов определялся заведующим лаборатории Физики поверхности Козаковым А. Т. по интенсивностям соответствующих спектральных линий фотоэлектронов, а именно линий Fe2p , Pb4f , W4f и O1s , с использованием программного обеспечения системы ESCALAB250.

Концентрации элементов рассчитывались в рамках стандартного подхода [65, 66], согласно которому концентрации элементов определяются по формуле:

$$C_i(\text{at}\%) = \frac{I_i / (I_i^\infty T(E_i))}{\sum_j I_j / (I_j^\infty T(E_j))} \cdot 100\%, \quad (2.5)$$

где I_i - интегральные интенсивности аналитических линий РФЭС, I_i^∞ - эмпирически полученные коэффициенты атомной чувствительности для XPS [67], $T \sim E_{\text{kin}}^{-1/2}$ - аппаратный коэффициент, который учитывает зависимость коэффициента пропускания анализатора энергии от кинетической энергии электрона [65, 68]. Для анализа тонкой структуры спектров вычитание фона производилось с использованием метода Ширли и коэффициентов элементарной чувствительности Вагнера [65].

Фотографии микроструктуры образцов получали при помощи нескольких установок, первая растровый электронный микроскоп JSM-6390L (Япония) с системой микроанализаторов фирмы Oxford Instruments (Великобритания). Разрешение микроскопа до 1.2 нм при ускоряющем напряжении 30 кВ (изображение во вторичных электронах), пределы ускоряющего напряжения – от 0.5 до 30 кВ, увеличение от $\times 10$ до $\times 1000000$, ток пучка до 200 нА. Съёмка осуществлялась на оборудовании НКТБ «Пьезоприбор» Нагаенко А. В. Второй сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss EVO 40 (Германия). Исследование проводилось на поперечных сколах керамики без нанесения проводящего слоя в режиме высокого ускоряющего напряжения 20 кВ. Съёмка осуществлялась на оборудовании Центра коллективного пользования ЮНЦ РАН Назаренко А. В.

Исследование магнитодиэлектрического эффекта проводили с помощью прецизионного измерителя Agilent E4980A при $T = 80$ К, постоянной магнитной индукции $B = 0,86$ Тл и диапазоне частот ($10^2 \dots 10^6$) Гц. Количественной мерой магнитодиэлектрического эффекта является (MD) коэффициент и магнитоэлектрический коэффициент диэлектрических потерь (ML). Коэффициенты рассчитываются по формулам:

$$\text{MD}(B) = \frac{\varepsilon'(B) - \varepsilon'(0)}{\varepsilon'(0)} \cdot 100\%; \quad \text{ML}(B) = \frac{\varepsilon''(B) - \varepsilon''(0)}{\varepsilon''(0)} \cdot 100\%, \quad (2.6)$$

где ϵ' и ϵ'' — действительная и мнимая части комплексной диэлектрической проницаемости в присутствии магнитного поля $\epsilon'(B)$, $\epsilon''(B)$ и в отсутствии его $\epsilon'(0)$, $\epsilon''(0)$, измеренные в переменном электрическом поле с круговой частотой $\omega = 2\pi f$ и напряжённостью $E = 1$ В/мм. Автоматический измерительный стенд сконструирован в НИИ физики, для управления, использовалось специально разработанное программное обеспечение «Kalipso v.2.0.0.27» (автор Андрияшин К. П.), позволяющее в автоматическом режиме производить расчёт ϵ' и ϵ'' образцов из значения их ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь.

МС определяли с помощью автоматизированного измерительного стенда, состоящего из измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339B, заливного криостата с серебряными электродами и электромагнита с постоянной индукцией магнитного поля $B = 0,86$ Тл.

Исследование намагниченности проводили на вибрационном магнитометре Lakeshore Vsm 7404 при комнатной температуре и величине магнитного поля до 1,7 Тл. Измерения проводились на оборудовании Международного исследовательского института интеллектуальных материалов младшим научным сотрудником Русалёвым Ю. В..

Низкотемпературные измерения. Диэлектрические спектры были получены на неполяризованных образцах в диапазоне $T = (15...300)$ К с помощью прецизионного анализатора импеданса Wayne Kerr 6500 В, позволяющего проводить измерения ёмкости и тангенса угла диэлектрических потерь, $\tan\delta$, с высокой точностью в частотном диапазоне от 10^2 Гц до 10^6 МГц. При этом были рассчитаны действительная, ϵ' , и мнимая, ϵ'' , части комплексной диэлектрической проницаемости. Образцы охлаждались с помощью гелиевого рефрижераторного криостата замкнутого типа CCS-150, производства Cryogenics. Регулировка температуры осуществлялась посредством температурного контроллера LakeShore 331, позволяющего удерживать заданную температуру с точностью ± 0.01 К. При измерении образцы находились в вакуумной камере криостата, вакуум создавался

турбомолекулярным насосом Vos Edwards [A2]. Измерения проведены Кубриным С. П. Дополнительно исследование диэлектрических характеристик проведено в интервале температур (80...300) К с использованием заливного азотного криостата и диапазоне частот ($10^2...10^6$) Гц с помощью прецизионного измерителя Agilent E4980A и Wayne Kerr 6500 В. Образцы охлаждали при помощи жидкого азота до $T=80$ К и нагревали с использованием термоконтроллера SRS PTC10. Для управления использовалось программное обеспечение «Kalipso v.2.0.0.27» и специализированное программное обеспечение, написанное Павелко А. А..

Электрическое сопротивление образцов определяли с помощью измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339В и прецизионного измерителя Agilent E4980A при $T = (80...320)$ К с использованием заливного криостата и встроенного нагревателя.

Вольт-амперные характеристики определяли при помощи измерителя высоких сопротивлений Agilent 4339В при $T = 80$ К с использованием заливного криостата и встроенного нагревателя.

Исследование петель гистерезиса проводили на установке, собранной по схеме Сойера – Тауэра на частоте 50 Гц и при комнатной температуре. Значение накопленной энергии W , энергии рекуперации $W_{\text{рек}}$ и коэффициента полезного действия η были рассчитаны по формулам:

$$W_{\text{рек}} = \int_{P_r}^{P_{\text{макс}}} E dP, \quad (2.7)$$

$$W = \int_0^{P_{\text{макс}}} E dP, \quad (2.8)$$

$$\eta = \frac{W_{\text{рек}}}{W} \cdot 100\%, \quad (2.9)$$

где W представляет собой общую плотность накопления энергии, $W_{\text{рек}}$ — восстанавливаемую плотность накопления энергии, $P_{\text{макс}}$ и P_r — соответственно максимальную и остаточную поляризации, а η представляет собой эффективную накопленную энергию.

Высокотемпературные измерения. Диэлектрические спектры были получены на неполяризованных образцах в диапазоне $T = (300...750)$ К и частот $f = (10^2...10^6)$ Гц с помощью прецизионного измерителя Agilent E4980A, электрической печи и терморегулятора Варта ТП703.

3 Фазообразование и формирование электрофизических макрооткликов модифицированных твёрдых растворов манганита-лантана висмута

Здесь описываются результаты исследования влияния различных модификаторов на примесные фазы, структуру, зернёный ландшафт, диэлектрические характеристики и магнитные свойства твёрдых растворов манганита-лантана висмута.

3.1 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных ниобием

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что полученные ТР беспримесны и имеют структуру типа перовскита. Дифрактограммы $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ получены в одинаковых условиях, при комнатной температуре (рисунок 3.1).

Для ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ видно расщепление линий $(110)_\text{к}$, $(111)_\text{к}$ и отсутствие расщепления у линии $(200)_\text{к}$, что указывает на ромбоэдрическое (Рэ) искажение перовскитовой ячейки. При этом компоненты мультиплетов, особенно $(111)_\text{к}$, уширены, их профили искажены, вблизи основных линий сосредоточено диффузное рассеяние. Причиной этого может быть неоднородность ТР, который представляет собой смесь Рэ фаз с близкими параметрами ячейки. Слабые сверхструктурные линии соответствуют удвоенному параметру ячейки. Искажения структуры перовскита в случае BiMnO_3 и ТР на его основе могут носить сложный характер за счёт как стереохимической активности неподелённой электронной пары Bi^{3+} , так и ян-теллеровского искажения октаэдрического кислородного окружения Mn^{3+} [69].

В модифицированном ТР мультиплеты $(110)_\text{к}$, $(111)_\text{к}$ стали одиночными линиями, что указывает на ФП Рэ→К. В то же время одиночная линия 200 стала мультиплетом, изменился и профиль линии $(211)_\text{к}$, теперь она представляет собой суперпозицию нескольких линий.

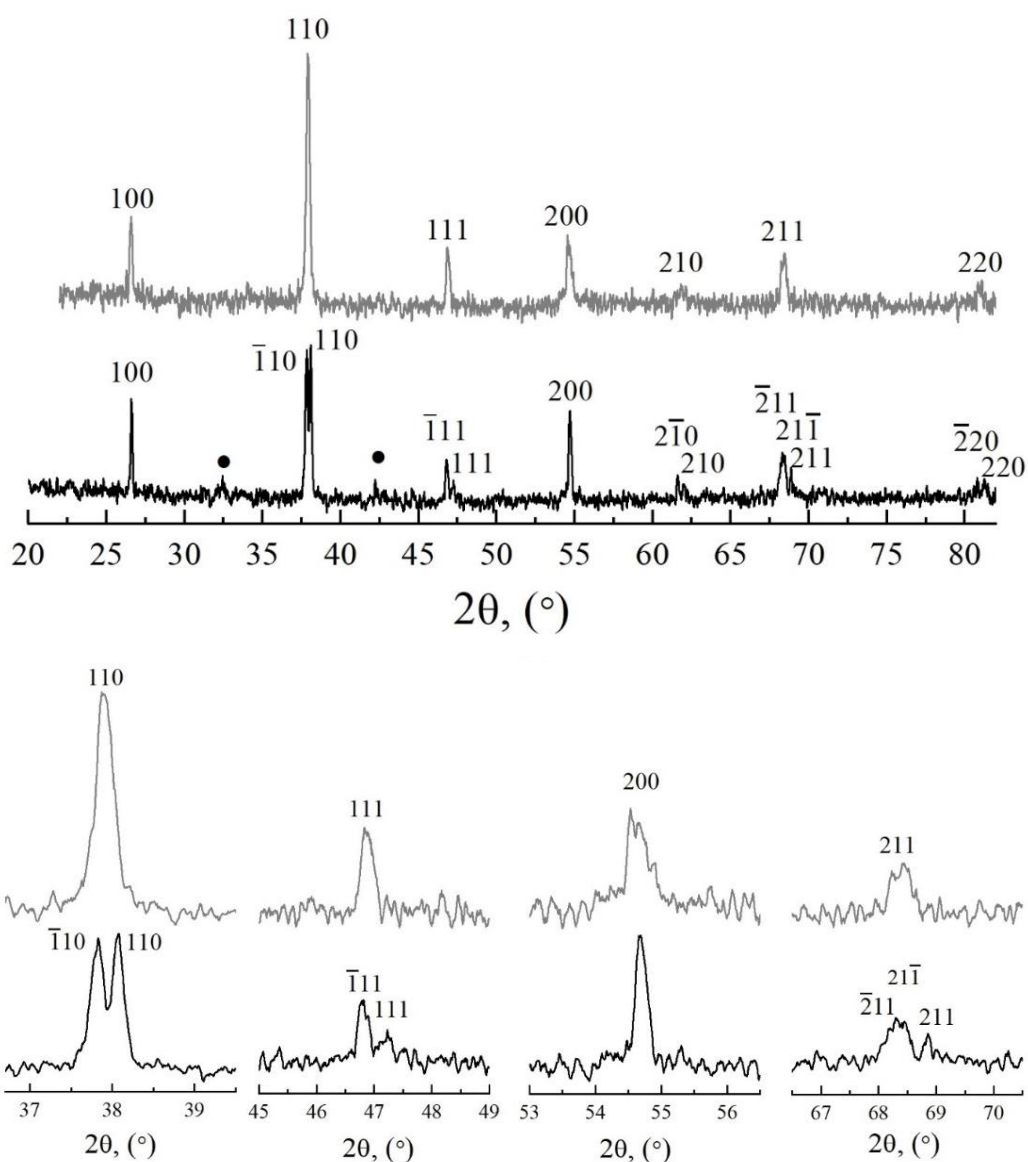


Рисунок 3.1 – Фрагменты дифрактограмм ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ (нижняя) и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ (верхняя), включающие дифракционные отражения $(110)_\text{к}$, $(111)_\text{к}$, $(200)_\text{к}$, $(211)_\text{к}$ в увеличенном масштабе. Точкой отмечены сверхструктурные линии.

Мы полагаем, что появление дополнительных линий в К фазе является следствием модуляции структуры, которая может приводить к появлению очень сильных сателлитов, как, например, в [70]. Кроме того, диффузное рассеяние, сосредоточенное вблизи дифракционных линий на дифрактограммах $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ трансформировалось в максимумы-сателлиты основных отражений, что свидетельствует о появлении в его структуре ближнего упорядочения. Можно

предположить, что ближний порядок в этой системе реализуется в виде локального порядка, при котором имеет место «распределение атомов в виде субмикрорегионов, различающихся по составу, степени и типу порядка» [71]. Такое предположение основано на том, что разница электроотрицательностей (ЭО) взаимно-замещающих друг друга атомов в A -позиции, равная 0.92 (ЭО: La = 1,10 и Bi = 2,02, по Л. Полингу) значительно превышает допустимую для образования ТР замещения величину – 0,4 [72, 73].

Значения параметра элементарной ячейки a и плотности керамики представлены далее (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Структурные параметры твёрдых растворов $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ и плотности керамики: экспериментальная ($\rho_{\text{эксп}}$), рентгеновская ($\rho_{\text{рент}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$).

	Симметрия	a , Å	V , Å ³	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %
$x = 0$	P	3,905 $\alpha = 90,37^\circ$	59,55	6,13	7,72	79,43
$x = 0.02$	K	3,911	59,75	6,2	6,81	94,18

Сравнение с немодифицированным составом, полученным по той же технологии, показывает, что введение 2 мол. % Nb_2O_5 в ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ приводит к изменению симметрии кристаллической решётки, увеличению параметра ячейки и значительному увеличению плотности керамики (15%).

Анализ микроструктуры показывает, что керамика обладает плотной и однородной упаковкой зёрен (рисунок 3.2). Скол проходит как по объёму зёрен, так и по их границам (рисунок 3.2). Зёрна имеют форму правильной четырёхугольной призмы с прямыми углами. Заметен упорядоченный рисунок границ зёрен. Каждый отдельный кристаллит своими рёбрами соприкасается с гранями «соседей». Правильная форма зёрен и наличие чётких геометрических граней свидетельствуют о свободном росте кристаллитов и косвенно указывают на присутствие жидкой фазы при спекании керамики.

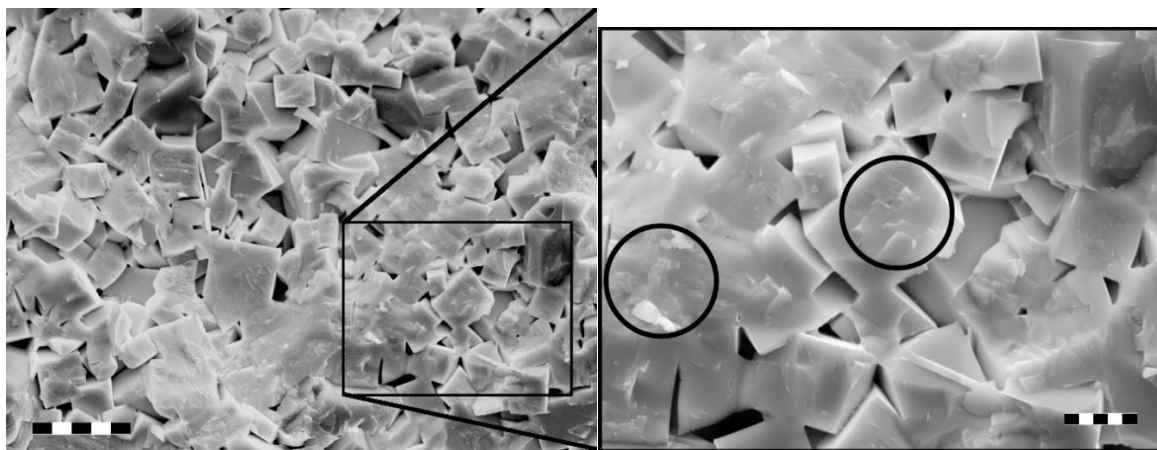


Рисунок 3.2 – Микроструктура участков поверхности скола керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ при разном увеличении.

Маркер: слева – 10 мкм, справа – 3 мкм.

Стоит отметить, что подобная форма зёрен не характерна для немодифицированного ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$, где зёрна принимают форму многогранников [74 - 78]. Средний размер зёрен оценивался по линейному параметру D – длине наиболее протяжённого сечения кристаллита. Разброс D составляет приблизительно от 3 до 10 мкм. Среднее значение $D_{\text{ср}}$ равно 4,9 мкм, медианное - около 5,1 мкм. Средний размер зёрен в немодифицированном ТР составил $D_{\text{ср}} = 10,8$ мкм. Распределение по размеру кристаллитов имеет логнормальный характер.

Образование жидкой фазы в процессе синтеза, очевидно, влияет на характер межзёренных границ и во многом определяет диэлектрические свойства керамики. Катионы Nb^{5+} , с одной стороны, будучи гетеровалентными заместителями, являются источником дефектов, а также, обладая высоким зарядом и малым радиусом, проявляют высокую диффузионную активность. С другой стороны, катионы Nb^{5+} могут стать источником жидкой фазы за счёт образования эвтектик, как путём непосредственного участия в их составе, так и, вероятнее, за счёт вытеснения на поверхность зёрен менее прочносвязанных катионов $\text{Mn}^{3+/4+}$. Определение конкретного механизма требует проведения дополнительных исследований с привлечением атомно-силовой микроскопии.

Исследование диэлектрических характеристик проводили в широком интервале f и T . Получены зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в диапазоне $T = (80...180)$ К (рисунок 3.3).

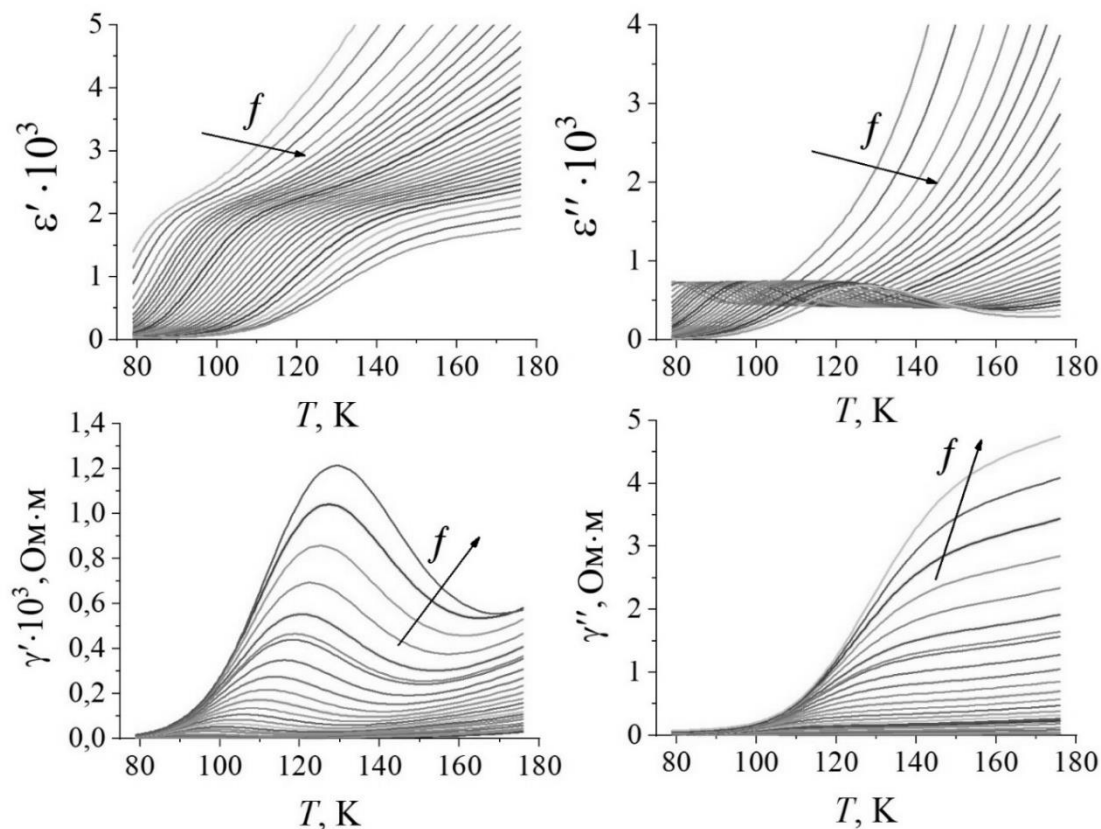


Рисунок 3.3 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР

$\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$ $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ и проводимости $\gamma'(T)$ и $\gamma''(T)$ для при $T = (80...180)$ К и частотах $f = (10^2...10^6)$ Гц, полученные в режиме охлаждения.

На зависимости $\varepsilon'(T)$ в диапазоне $(80...140)$ К наблюдаются точки перегиба, смещающиеся при увеличении частоты в область более высоких температур [А3]. На зависимостях $\varepsilon''(T)$ при тех же температурах наблюдаются выраженные максимумы. Подобное поведение диэлектрических характеристик свойственно керамическим материалам с высокой электропроводностью, и связано с накоплением объёмного заряда в областях контакта сред с резко различающимися диэлектрическими свойствами в условиях их температурной перестройки, как правило, вызванной накоплением и кластеризацией дефектов [76, 77, 79]. Дальнейший рост

температуры приводит к резкому увеличению ε' , ε'' и усилению диэлектрического отклика, что, по всей видимости, также связано с возрастанием проводимости. Удельная проводимость γ , рассчитывается, исходя из значений ε' и ε'' по формуле:

$$\gamma = \gamma' + i \gamma'' = i \omega \varepsilon_0 \varepsilon = \omega \varepsilon_0 (\varepsilon'' + i \varepsilon'), \quad (3.1)$$

где $\gamma' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon''$ и $\gamma'' = \omega \varepsilon_0 \varepsilon'$ — действительная и мнимая части γ , ε_0 — электрическая постоянная.

На графике $\gamma'(T)$ (рисунок 3.3) наблюдается максимум проводимости, сдвигающийся в область более высоких температур при повышении частоты измерительного поля. Экстремальный характер зависимости $\gamma'(T)$ свидетельствует об изменении механизма электропроводности в области $T = (80...140)$ К. По-видимому, основным механизмом электропроводности в наших объектах является прыжковая проводимость между катионами Mn^{3+} и Mn^{4+} , что согласуется с литературными данными [77, 78, 81-82]. Этот механизм электропроводности связан с возникновением ферромагнитных поляронов на основе Mn^{4+} , и является спин-зависимым [82]. По мере роста температуры возрастает вклад полупроводниковой проводимости, который, по всей видимости, будет оставаться преобладающим при T выше 140 К. Воздействие магнитного поля определяет преимущественную ориентацию поляронов, облегчая электронные переходы между одинаковыми состояниями, что и проявляется в эффекте отрицательного колоссального МС [82].

Удельное электрическое сопротивление в исследуемых ТР при $T = T_{\text{комн.}}$ значительно выше, чем для немодифицированного ТР, а при $T = 80$ К разница достигает нескольких порядков $\rho \approx 1,1 \cdot 10^9$ Ом·см и $\rho \approx 8 \cdot 10^4$ Ом·см [83]. Изменение характера электропроводности в гетерофазном материале, как было показано в [84], может оказывать существенное влияние как непосредственно на магнитоёмкость, обусловленную магнитоэлектрической

связью, так и на величину эффектов, обусловленных сочетанием МС и Максвелл-Вагнеровской поляризации.

По ранним исследованиям [76, 85] известно, что в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ наблюдается сравнительно сильный $\text{MD} \approx 22\%$. Зависимости ε' и ε'' от частоты f при $T = 80$ К были получены в отсутствии и присутствии внешнего магнитного поля $B = 0,86$ Тл (рисунок 3.4).

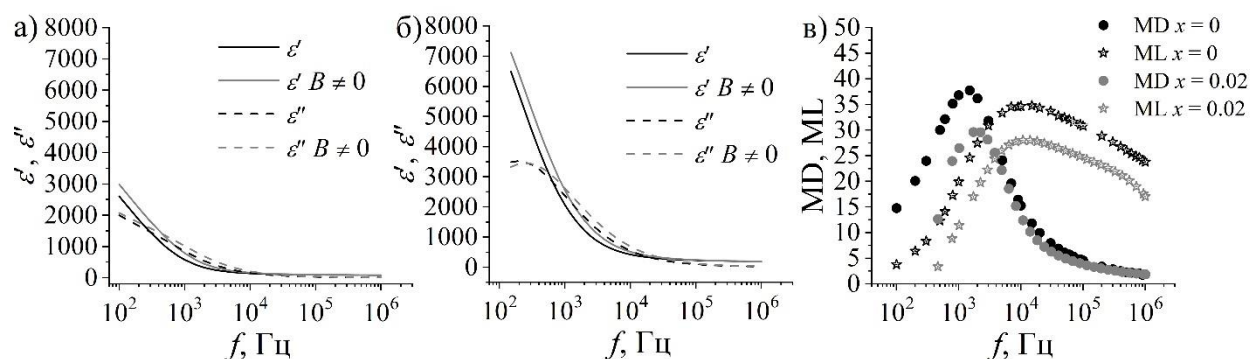


Рисунок 3.4 – Зависимость ε' , ε'' от $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ в присутствии и отсутствии внешнего магнитного поля B при $T = 80$ К (а) $x = 0$ (б) $x = 0.02$. Значение коэффициентов MD и ML (в) в зависимости от f при $T = 80$ К.

Видно, что под действием магнитной индукции B происходит сдвиг $\varepsilon'(f)$ в область более высоких частот. Во всём измеренном диапазоне коэффициенты $\text{MD} > 0$ и $\text{ML} > 0$. В нашем ТР без модификаторов значение MD достигает 38 %, что является следствием отсутствия примесных фаз и более однородной микроструктуры чем в работах [76, 85]. Максимальное значение для MD для ТР с Nb^{5+} равно 27% и достигается в области резкого уменьшения ε' . Экстремум ML, равный 29%, совпадает с частотой минимума, наблюдаемого на зависимости $\varepsilon''(f)$, минимальное же значение ML наблюдается вблизи максимума ε'' . Такое поведение может быть связано с динамическим усилением MD вследствие управляемой магнитным полем диэлектрической релаксации, вызванной Максвелл-Вагнеровской поляризацией [76, 86].

Исследование намагниченности показало, что полученные ТР при $T = T_{\text{ком.}}$, являются парамагнетиками, никакого насыщения намагниченности при приложенном магнитном поле не наблюдалось (рисунок 3.5).

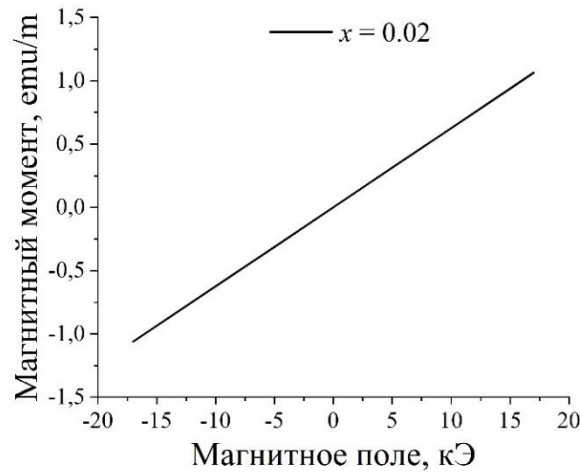


Рисунок 3.5 – Зависимость магнитного момента ТР от величины внешнего поля при $T = T_{\text{ком.}}$

Этот результат согласуется с работами [80, 87, 88], где авторы пришли к выводу, что в немодифицированных ТР $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ реализуется смешанное состояние, при котором ФМ кластеры находятся в парамагнитной матрице. С понижением температуры происходит упорядочение ФМ кластеров, в немодифицированном ТР температура перехода в ФМ фазу составляет 120 К.

Нами было обнаружено, что при охлаждении до $T = 80$ К и приложении внешнего магнитного поля, в исследуемых ТР наблюдается отрицательное МС, (рисунок 3.6), которое рассчитывается по формуле:

$$\text{МС} = (\rho_B - \rho_0) \cdot 100\% / \rho_0, \quad (3.2)$$

где ρ_B , ρ_0 удельные сопротивления в присутствии и отсутствии магнитного поля. Определённые в эксперименте значения достигают 28% при $T = 80$ К и $B = 0,86$ Тл, что ниже, чем ранее наблюдалось для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ [7]. При введении катионов Nb^{5+} , если считать, что он встраивается в структуру перовскита, на что косвенно указывает изменение симметрии ТР, происходит, с одной стороны, некоторое разбавлении магнитной подрешётки, с другой - стабилизация степени окисления марганца.

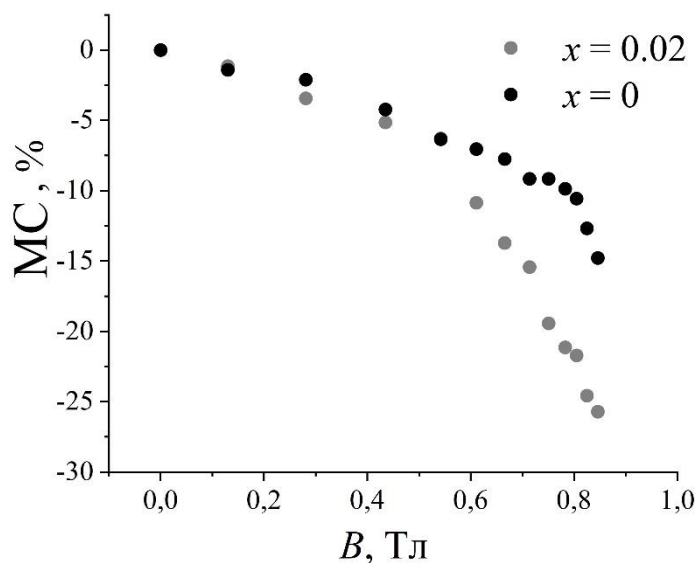


Рисунок 3.6 – Зависимость МС от B при 80 К. $\rho(B)-\rho(0)$ – изменение сопротивления, $\rho = \rho(0)$ – удельное сопротивление в отсутствии поля.

Катионы Nb^{5+} , обладая высоким поляризующим действием, «оттягивают» на себя электронную плотность, препятствуя тем самым реализации дополнительных валентных возможностей марганца, в этом смысле, их влияние аналогично влиянию кислот Льюиса. Снижение концентрации Mn^{4+} приводит резкому уменьшению вероятности «прыжков» электронов между Mn^{3+} и Mn^{4+} подавляя магнитоинвариантную компоненту электропроводности. В то же время Nb^{5+} , обладая более высоким зарядом по отношению к В-катионам исходного ТР, выступает донором электронов и может существенно влиять на характер слабо зависящей от магнитного поля составляющей электропроводности.

3.2 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных барием и свинцом

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что полученные образцы беспримесны и при $T = T_{\text{ком}}$ имеют структуру типа перовскита. Дифрактограммы ТР состава $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (рисунок 3.7) и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (рисунок 3.8) представлены ниже.

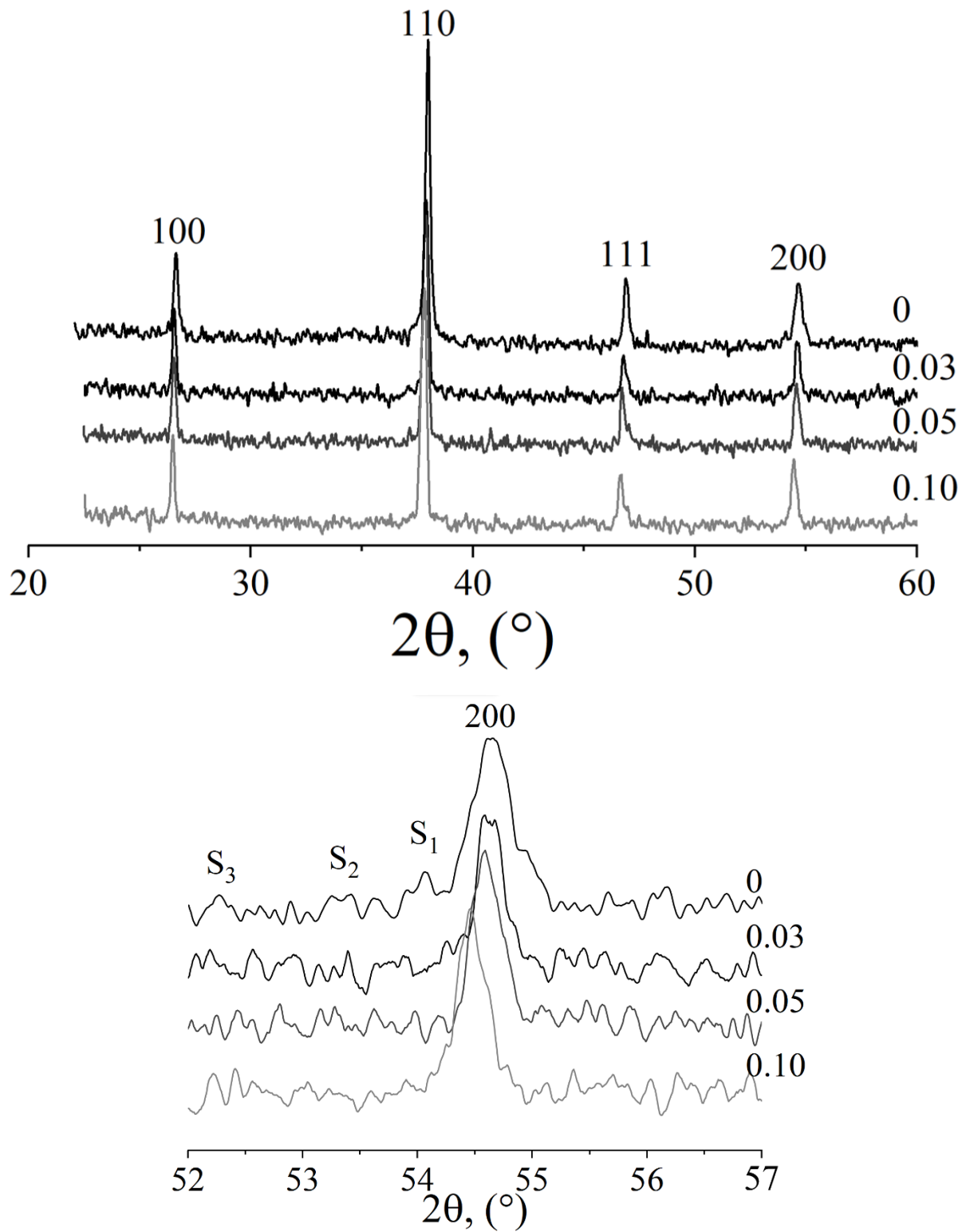


Рисунок 3.7 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и дифракционное отражение 200 в увеличенном масштабе, S_1 , S_2 , S_3 – сателлиты основного дифракционного отражения 200. Концентрации модификатора указаны на рисунках.

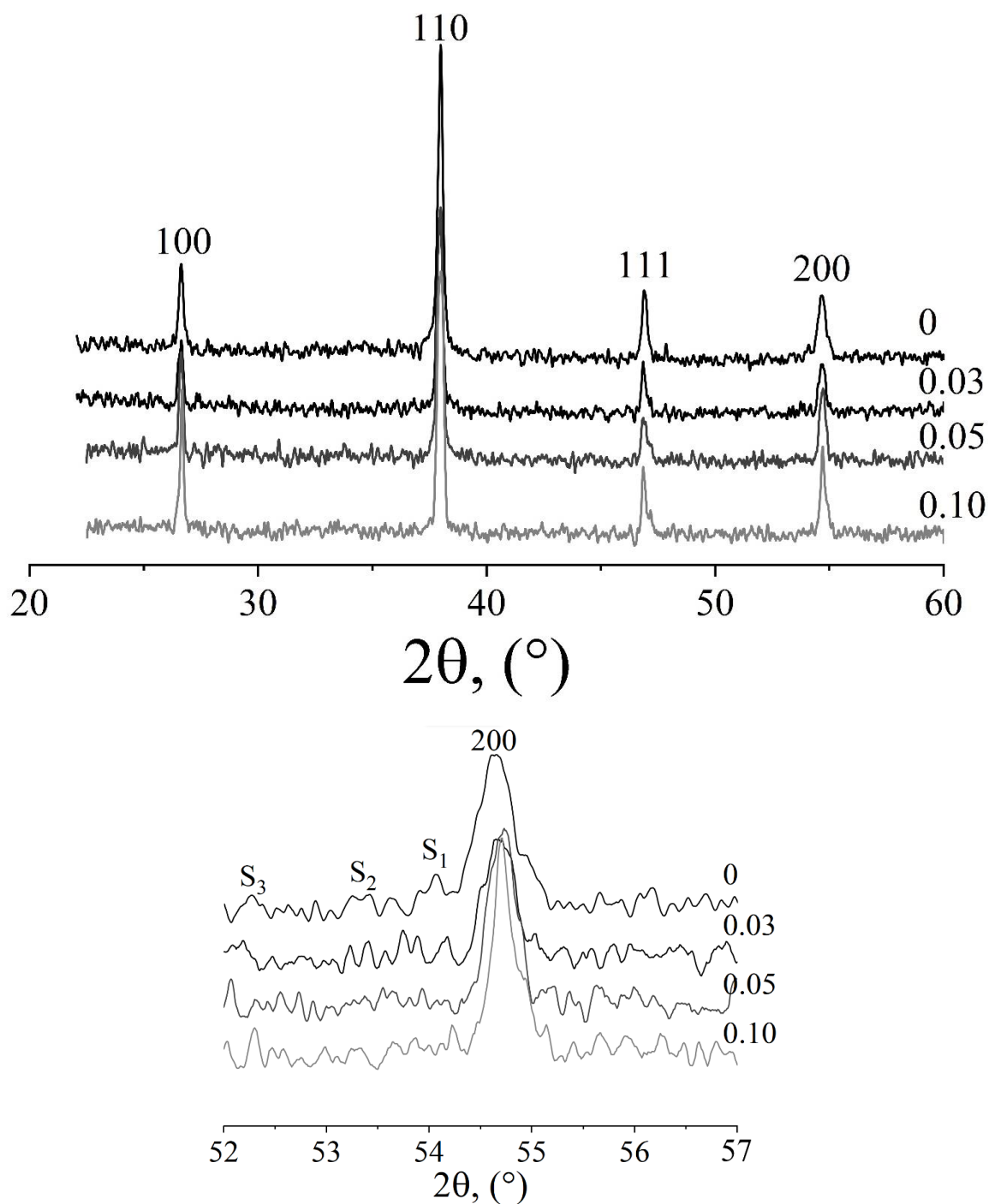


Рисунок 3.8 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ и дифракционное отражение 200 в увеличенном масштабе, S_1 , S_2 , S_3 – сателлиты основного дифракционного отражения 200. Концентрации модификатора указаны на рисунках.

Таблица 3.2 – Параметры перовскитовой ячейки, полуширина дифракционного пика 200 и плотности ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Модификатор	Симметрия	a , Å	α , (°)	V , Å ³	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн.}}$, %	FWHM
$\text{Pb}^{2+} x = 0.03$	пск	3,905	-	59,54	6,67	86,42	0,37
$\text{Pb}^{2+} x = 0.05$	P	3,903	90,22	59,47	6,66	85,66	0,32
$\text{Pb}^{2+} x = 0.10$	P	3,903	90,27	59,44	6,83	87,25	0,21
$\text{Ba}^{2+} x = 0.03$	P	3,910	90,18	59,80	6,54	85,43	0,24
$\text{Ba}^{2+} x = 0.05$	P	3,913	90,27	59,91	6,69	87,79	0,25
$\text{Ba}^{2+} x = 0.10$	P	3,918	90,25	60,16	6,89	91,39	0,27

Перовскитовая ячейка ТР модифицированных катионами Ba^{2+} и Pb^{2+} имеет слабое ромбоэдрическое искажениями с углом α больше 90° , аналогично тому, как это имеет место в соединении $\text{LaMnO}_{3.15}$ [89]. Только в ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ с $x = 0.03$ перовскитовая ячейка имеет очень малое искажение и обозначена нами как псевдокубическая (Пск). Искажения, по всей видимости, вызваны поляризацией Bi^{3+} и Ян-Теллеровской природой активных ионов Mn^{3+} . На дифрактограмме ТР с Pb^{2+} где $x = 0.03$ и 0.05 видно, что пик 200 является суперпозицией нескольких пиков, свидетельствуя о том, что ТР не однородный, а представляет собой смесь фракций с близкими параметрами ячейки. Такой эффект вполне ожидаем, поскольку разница ЭО взаимозамещающих друг друга атомов в А позиции значительно превышает допустимую для образования ТР замещения-0.4 (ЭО: $\text{La} = 1,10$, $\text{Bi} = 2,02$, $\text{Ba} = 0,89$ и $\text{Pb} = 2,33$ по Л. Полингу) [73]. Представлены параметры ячейки, полуширина одиночного пика 200 и плотности ТР (таблица 3.2).

Из представленных данных видно, что параметр a ТР со свинцом практически не изменяется, что может иметь место при замещении $\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$ (ионные радиусы 1.26 Å and 1.20 Å по Белову-Бокию [90], соответственно). Плотность керамики $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ так же практически не изменяется.

В ТР с Ba^{2+} при увеличении его концентрации происходит закономерное увеличение параметра a ТР, так как ионный радиус Ba^{2+} равен 1.38 Å [90]. Однако увеличение параметра a и, соответственно, объёма ячейки происходит не монотонно, а при $x = 0.10$ объём ячейки скачком увеличивается на 0.25 Å^3 , что характерно для перехода сегнетоэлектрик→антисегнетоэлектрик. Отметим, что при увеличении концентрации модификатора происходит и возрастание плотности керамики $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$.

Обращает на себя внимание резкое уменьшение полуширины пика 200 в ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.9}\text{Pb}_{0.1}\text{MnO}_3$. Это может быть связано с тем, что в соответствии с принципом выравнивания электроотрицательностей [91] ЭО всех атомов в соединении должны выравниваться, и в результате однородность ТР может повыситься. Дополнительно, структурные параметры приведены в гексагональных осях (таблица 3.3).

Таблица 3.3 – Параметры перовскитовой ячейки ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ в гексагональных осях.

Состав	Симметрия	a , Å	c , Å	c/a
$\text{Pb}^{2+} x = 0.03$	пск	5,522	6,764	1,225
$\text{Pb}^{2+} x = 0.05$	P	5,530	6,735	1,217
$\text{Pb}^{2+} x = 0.10$	P	5,532	6,728	1,216
$\text{Ba}^{2+} x = 0.03$	P	5,539	6,752	1,219
$\text{Ba}^{2+} x = 0.05$	P	5,547	6,745	1,216
$\text{Ba}^{2+} x = 0.10$	P	5,553	6,757	1,217

Исследование микроструктуры проводили на свежих сколах, получены снимки участков скола поверхности ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ (рисунок 3.9) и $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ (рисунок 3.10). Хорошо видно, что структура керамики мелкозернистая, зёрна имеют форму многогранников, их границы преимущественно плоские, для некоторых зёрен топология близка к шаровидной, присутствуют поры [A19].

В образцах модифицированных Ba^{2+} скол керамики происходит преимущественно по границе зёрен. Это свидетельствует о большей прочности зерна по сравнению с межзёренной прослойкой и об уходе низко-валентных элементов в межкристаллитные прослойки, формировании в них каркасных включений и цементации структуры поликристалла. Результаты исследования поверхности сколов керамики свидетельствуют [A19] о присутствии остатков жидкой фазы. Средний диаметр зёрен $D_{\text{ср}}$, составил $D_{\text{ср}} = 9,5$ мкм, $D_{\text{ср}} = 7,6$ мкм и $D_{\text{ср}} = 5,7$ мкм, для концентраций $x = 0.03, 0.05, 0.10$ соответственно.

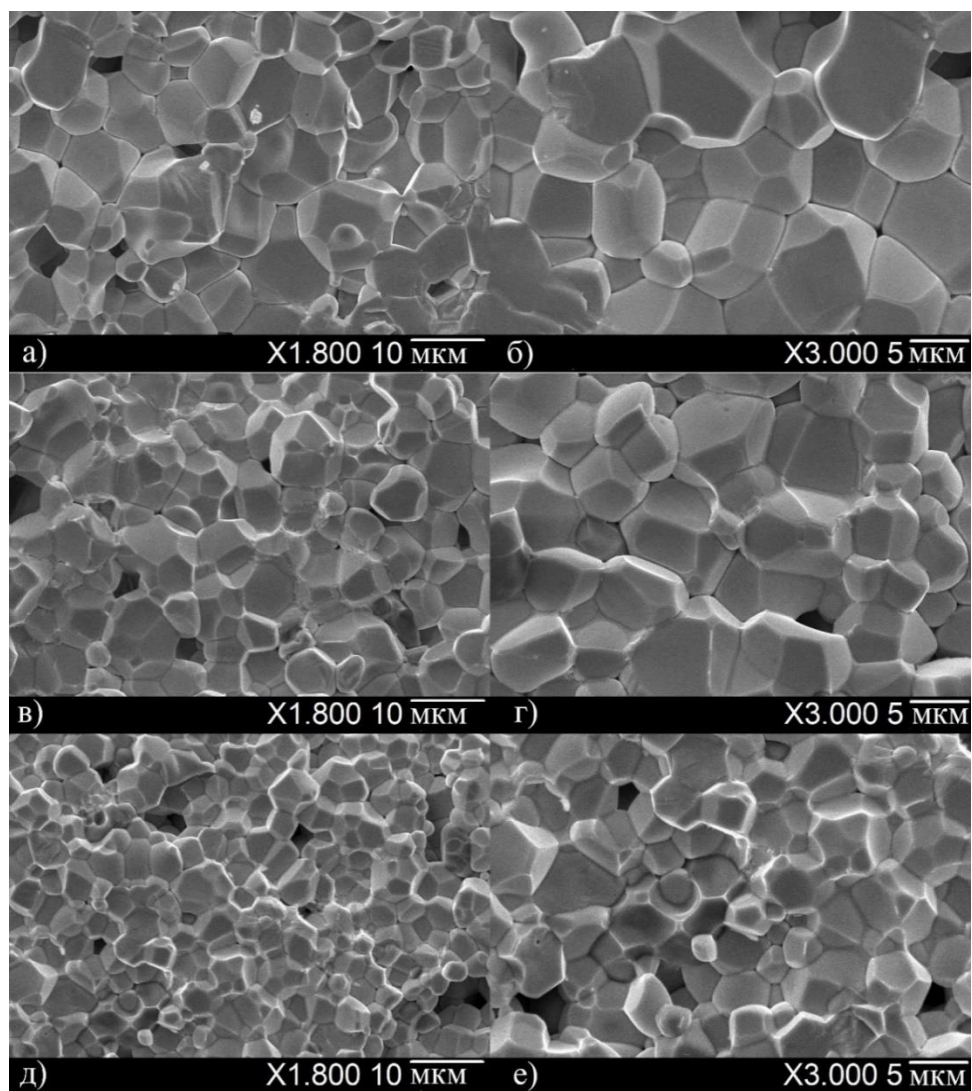


Рисунок 3.9 – Микроструктура участков поверхности скола ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ с разным увеличением, соответствующие маркеры указаны на рисунках а, б) $x = 0.03$ в–г) $x = 0.05$ д–е) $x = 0.10$.

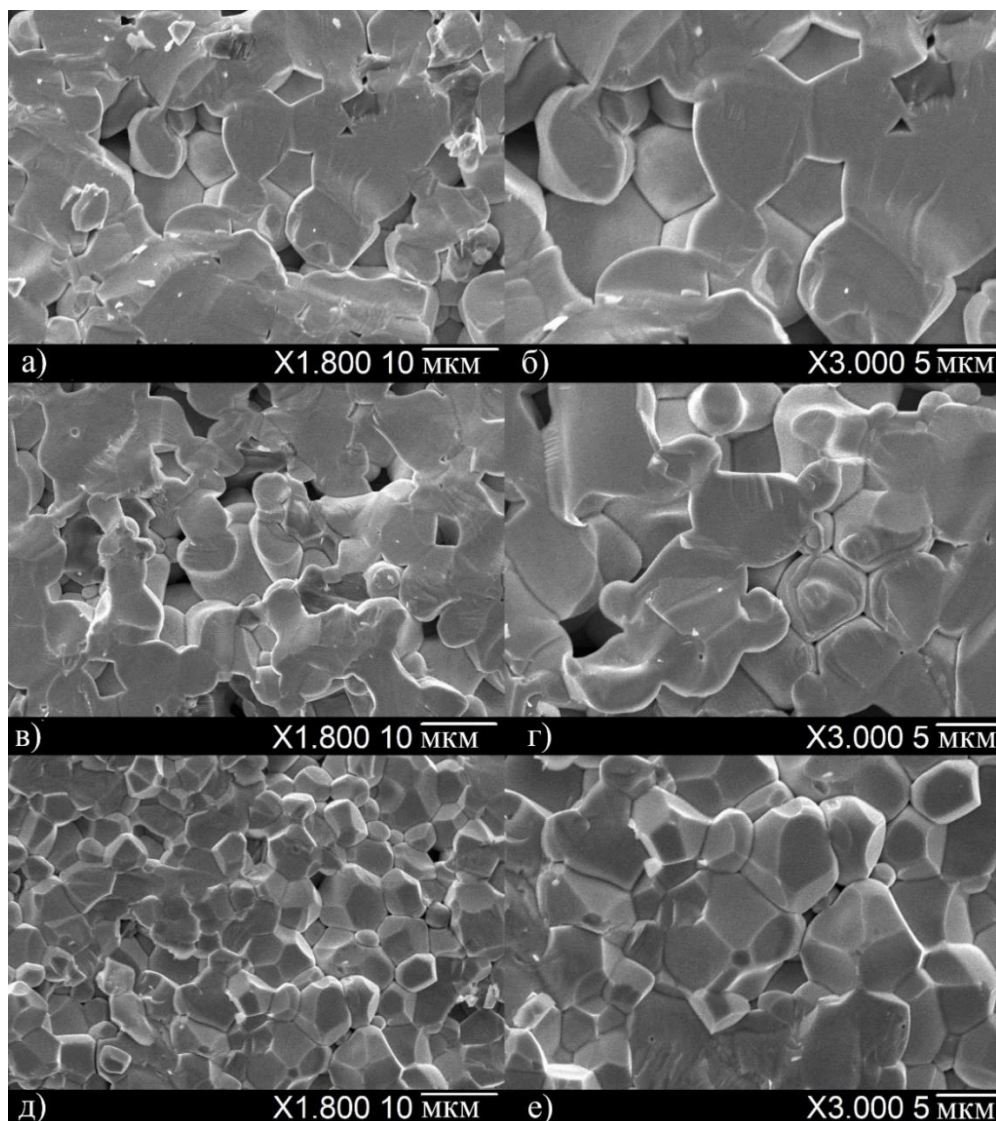


Рисунок 3.10 – Микроструктура участков поверхности скола ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ с разным увеличением, соответствующие маркеры указаны на рисунках а, б) $x = 0.03$ в–г) $x = 0.05$ д–е) $x = 0.10$.

Снижение среднего диаметра зёрен, по всей видимости, связано с возникновением дополнительных центров зародышеобразования. В случае образцов модифицированных Pb^{2+} , в концентрациях $x = 0.03, 0.05$, скол керамики проходит в равной степени по границе и по объёму зерна, что свидетельствует о сопоставимой прочности зерна и межзёренной границы. При повышении концентрации до $x = 0.10$ скол начинает происходить преимущественно по границе зёрен. Исследование намагниченности показали, что полученные ТР при всех концентрациях x и $T = T_{\text{ком}}$, находятся в парамагнитной фазе (рисунок 3.11).

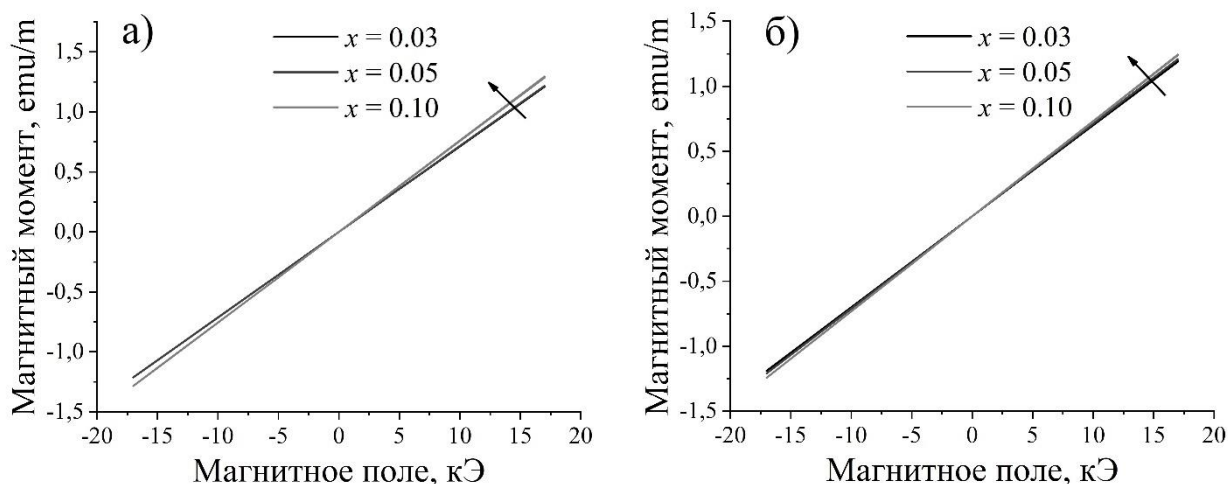


Рисунок 3.11 – Зависимость магнитного момента от внешнего магнитного поля B . а) для $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ б) для $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Во всём диапазоне концентраций наблюдается небольшое изменение наклона линий намагниченности, что указывает на «перестройку» магнитной подсистемы под действием вводимых катионов. В присутствии внешнего магнитного поля в ТР модифицированных Ba^{2+} и Pb^{2+} было обнаружено отрицательное МС (рисунок 3.12), измеренное при $T = 80$ К и максимальной величине поля $B = 0,86$ Тл.

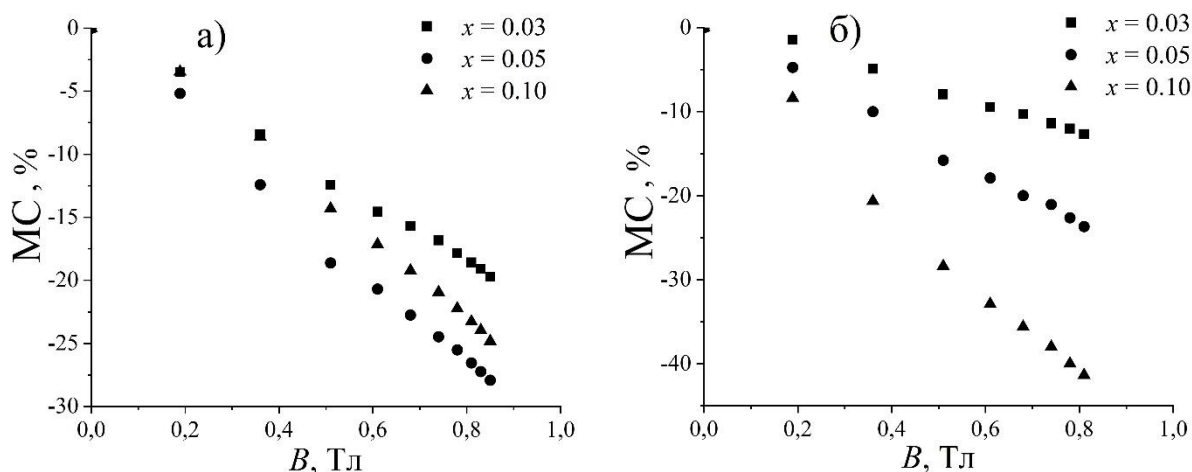


Рисунок 3.12 – Зависимость удельного сопротивления от B при 80 К. $\rho(B)$ - $\rho(0)$ – изменение сопротивления, $\rho = \rho(0)$ – удельное сопротивление в отсутствии поля. а) для $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ б) для $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$.

Для ТР модифицированных Ba^{2+} максимальное значение МС было достигнуто при $x = 0.05$ и составило 28%, для образца модифицированного

Pb^{2+} максимальное значение МС было достигнуто при $x = 0.10$ и составило 43%. Значения МС в зависимости от концентрации модификатора представлены далее (таблица 3.4).

Таблица 3.4 – Значения отрицательного МС в ТР модифицированных Ba^{2+} и Pb^{2+} при максимальном поле $B = 0,86$ Тл.

Модификатор \ x	0	0.03	0.05	0.10
Ba^{2+}	-15,0 %	-19,7 %	-27,9 %	-24,8 %
Pb^{2+}		-13,5 %	-24,7 %	-43,1 %

Полученные максимальные значения МС сравнительно ниже, чем ранее наблюдалось для немодифицированного $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ при $T = 80$ К [92] но заметно выше, чем для ТР, полученных в нашем исследовании. МС в $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ во многом обеспечивается за счёт сверхобменного взаимодействия между $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ [89-90], количество таких связей меняется при увеличении доли катионов Ba^{2+} и Pb^{2+} . Двухзарядные катионы, должны способствовать переходу части катионов Mn^{3+} в Mn^{4+} , что подтверждается нашими данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Как показано в более ранних исследованиях [92, 93] ферромагнитный «двойной обмен» между $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$ не происходит пока концентрация таких кластеров не будет достаточно велика, а сосредотачивается внутри них.

Таким образом, может реализоваться состояние, в котором ферромагнитные кластеры существуют в общей парамагнитной фазе. Существование устойчивых ферромагнитных кластеров при температуре выше ферромагнитного ФП ранее продемонстрировано для манганитов в [94-96]. Полученные значения для МС позволяют отнести механизм его возникновения к описанному для колоссального МС [97, 98].

Для всех ТР была изучена зависимость удельного сопротивления от температуры при $U = 1$ В и $T = (80...200)$ К (рисунок 3.13) и получены значения энергий активации E_{act} (таблица 3.5).

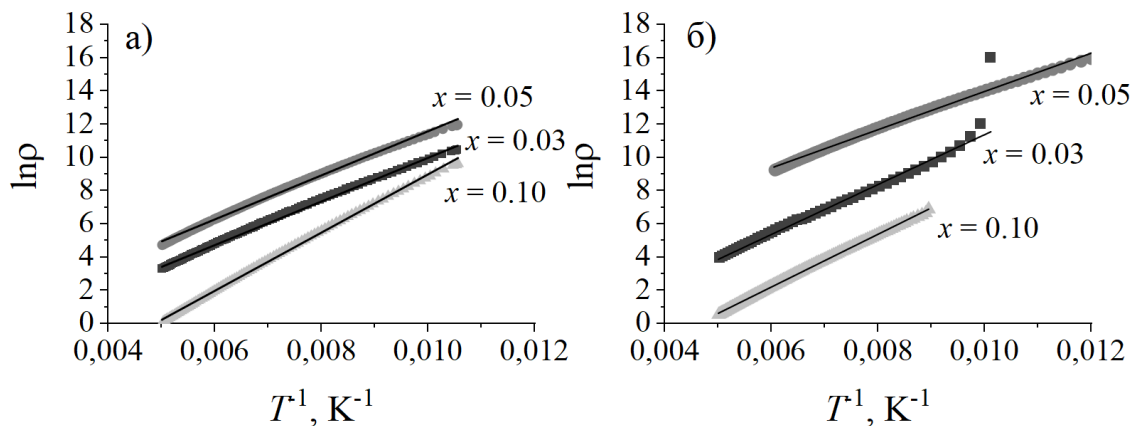


Рисунок 3.13 – Зависимость удельного сопротивления ρ ТР а) $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$ б) $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ от $T = (95...200)$ К. Линиями показаны результаты линейной аппроксимации.

Увеличение доли разновалентных катионов Мп должно приводить к снижению удельного сопротивления, что подтверждается результатами этого эксперимента.

Таблица 3.5 – Энергии активации E_{act} рассчитанные по результатам линейной аппроксимации

	$x = 0$	$x = 0.03$	$x = 0.05$	$x = 0.10$
$(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$	0,18 эВ	0,11 эВ	0,11 эВ	0,15 эВ
$(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$		0,13 эВ	0,10 эВ	0,13 эВ

Полученные значения E_{act} значительно больше чем в работе [89] и сопоставимы с измеренными в [99, 100], где авторы ассоциируют его с процессами прыжковой проводимости между Mn^{3+} и Mn^{4+} , которые не только вносят вклад в другие механизмы проводимости, но также могут вызывать

дипольные эффекты, ответственные за возникновение диэлектрической релаксации.

Для ТР с концентрацией модификатора $x = 0.10$ были проведены исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (рисунки 3.14 – 3.16).

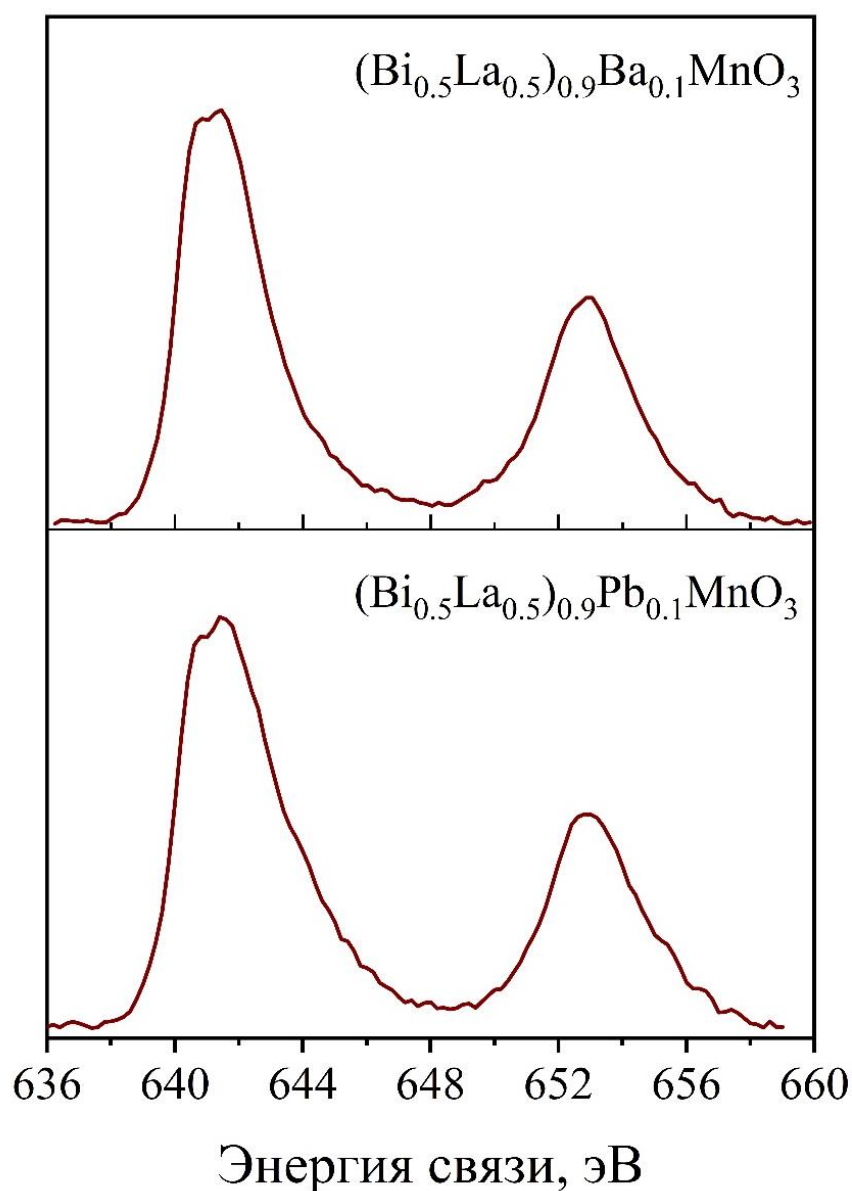


Рисунок 3.14 – Общий рентгеновский фотоэлектронный спектр твердых растворов на основе $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{MnO}_3$, модифицированных Ba^{2+} (вверху) и Pb^{2+} (внизу).

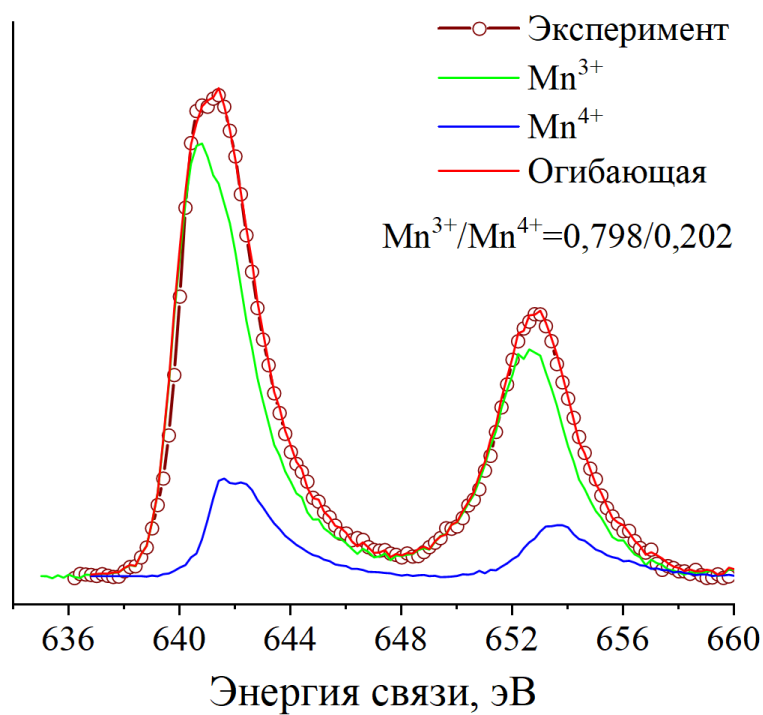


Рисунок 3.15 – Относительная концентрация ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в ТР модифицированных Ba^{2+} .

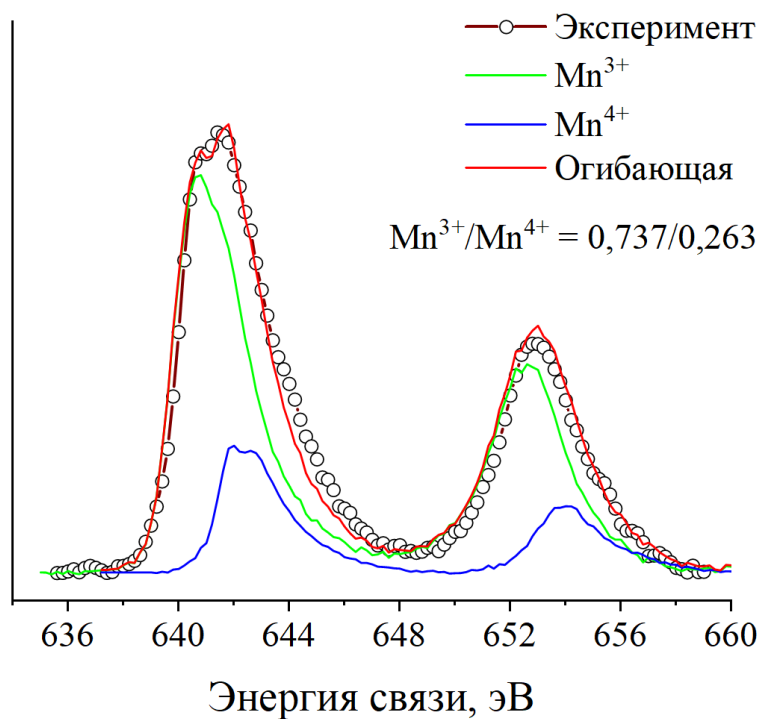


Рисунок 3.16 – Относительная концентрация ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в ТР модифицированных Pb^{2+} .

Из результатов описанных выше спектров, показанных на рисунках 3.14 - 3.16, следует, что содержание катионов Mn^{4+} в модифицированных ТР значительно меньше, чем для ТР без модификаторов, что подтверждает наше предположение о переходе части катионов Mn^{4+} в Mn^{3+} , при добавлении катионов Ba^{2+} и Pb^{2+} (таблица 3.6 и 3.7). Высокое содержание катиона Mn^{4+} в ТР без модификаторов можно объяснить присутствием вакансий в A подрешётке, связанных с наличием более летучего катиона Bi^{3+} . Вводимый модификатор Ba^{2+} или Pb^{2+} заполняет эти вакансии, тем самым стабилизирует состояние катиона марганца в степени $3+$.

Таблица 3.6 – Относительная концентрация ионов Mn^{3+} и Mn^{4+} по данным Mn 2p-фотоэлектронных спектров в ТР $La_{1-\alpha}Bi_{\beta}Mn_{1+\delta}O_{3+\gamma}$ [101].

Состав	Mn^{3+}	Mn^{4+}
$La_{0.41}Bi_{0.39}Mn_{1.30}O_{2.90}$	0,55	0,45
$La_{0.3}Bi_{0.43}Mn_{1.20}O_{3.07}$	0,64	0,36
$La_{0.26}Bi_{0.5}Mn_{1.33}O_{2.91}$	0,57	0,43

Таблица 3.7 – Относительная концентрация катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} в ТР на основе $(Bi_{0.5}La_{0.5})MnO_3$, модифицированного катионами Pb^{2+} или Ba^{2+} .

Состав	Относительная концентрация	
	Mn^{4+}	Mn^{3+}
$(Bi_{0.5}La_{0.5})_{0.9}Pb_{0.1}MnO_3$	0,263	0,737
$(Bi_{0.5}La_{0.5})_{0.9}Ba_{0.1}MnO_3$	0,202	0,798

Увеличение доли катионов Mn разной валентности должно приводить к снижению удельного сопротивления, что подтверждается данными нашего эксперимента (см. рисунок 3.13).

В твердых растворах $(La_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Ba_xMnO_3$ и $(La_{0.5}Bi_{0.5})_{1-x}Pb_xMnO_3$ при температуре $T = 80$ К обнаружен значительный MD эффект, а также построена зависимость MD и ML от частоты измерительного поля (рисунок 3.17). Для всех ТР значения MD имеют положительный знак во всём диапазоне частот

(таблица 3.8). Для ТР модифицированных Ba^{2+} максимум смещается в область более низких частот при повышении концентрации модификатора.

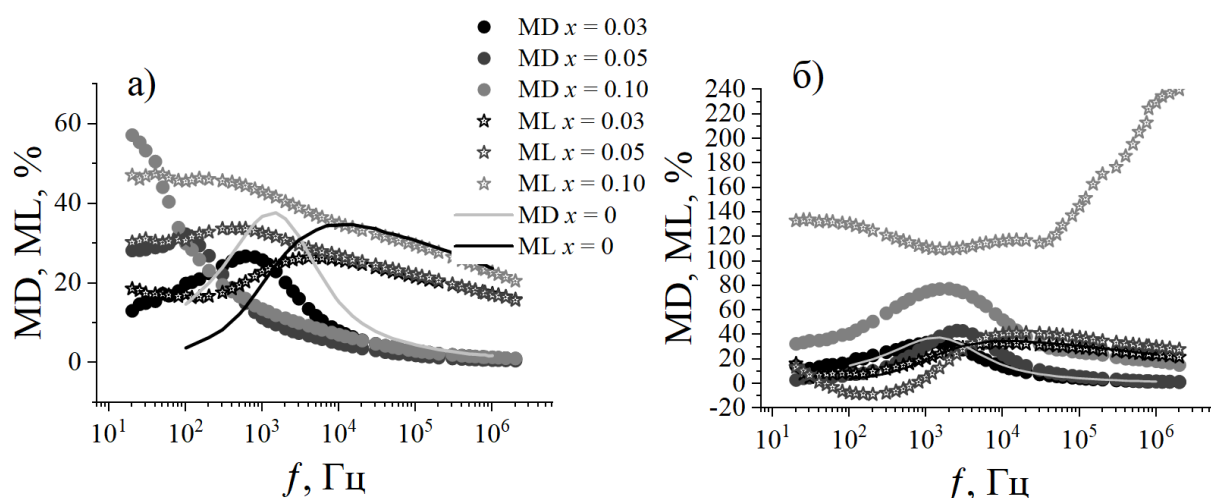


Рисунок 3.17 – Зависимости коэффициентов MD эффекта и ML эффекта ТР от $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц при температуре 80 К и магнитной индукции $B = 0,86$ Тл. ТР с Ba^{2+} (а), Pb^{2+} (б).

В твердых растворах, содержащих катионы Pb^{2+} , сдвиг максимума MD с ростом x происходит неравномерно, что может быть связано с особенностями встраивания свинца в A -подрешётку и изменением её симметрии в диапазоне концентраций 0.03...0.05.

Таблица 3.8 – Значения коэффициентов MD, полученные при максимальной величине B и $T = 80\text{K}$.

x Модификатор	0	0.03	0.05	0.10
Ba^{2+}	36 %	27 %	40 %	57 %
Pb^{2+}		34 %	43 %	77 %

Наличие MD эффекта в исследуемых ТР может быть объяснено моделью Каталана [84] допускающей возникновение MD эффекта вследствие сочетания МС и Максвелл-Вагнеровской поляризации. Полученные значения MD становятся больше по мере увеличения доли модификатора, что, как и в случае

отрицательно МС объясняется переходом части катионов Mn^{3+} в Mn^{4+} и повышением доли кластеров, содержащих цепочки $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$.

Полученные результаты позволили сформулировать **первое** научное положение.

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+} .

3.3 Фазы и макроотклики твёрдых растворов манганита лантана-висмута, модифицированных железом и кобальтом

По данным рентгеноструктурного анализа все полученные ТР беспримесны и при комнатной температуре имеют структуру типа перовскита. Представлены фрагменты дифрактограмм ТР состава $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ (рисунок 3.18) и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ (рисунок 3.19).

В исследуемом диапазоне концентраций модификаторов $x = 0.05 \dots 0.10$ перовскитовая ячейка имеет очень малое искажение и обозначена нами как Пск. При повышении концентрации модификаторов до $x = 0.15$ симметрия становится кубической. Искажения, по всей видимости, вызваны поляризацией Bi^{3+} и Ян-Теллеровской природой активных ионов Mn^{3+} . В исходном ТР $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})\text{MnO}_3$ замещение $\text{La}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+}$ не удовлетворяет эмпирическим правилам изоморфизма, в соответствии с которыми разность ЭО взаимозамещающих атомов не должна превышать 0.4. В этом ТР она более чем в два раза превышает пороговую величину (ЭО La = 1,1, ЭО Bi = 2,02 по Полингу). Следствием этого является образование областей, богатых La или Bi, возникновение ближнего порядка и появление модуляции.

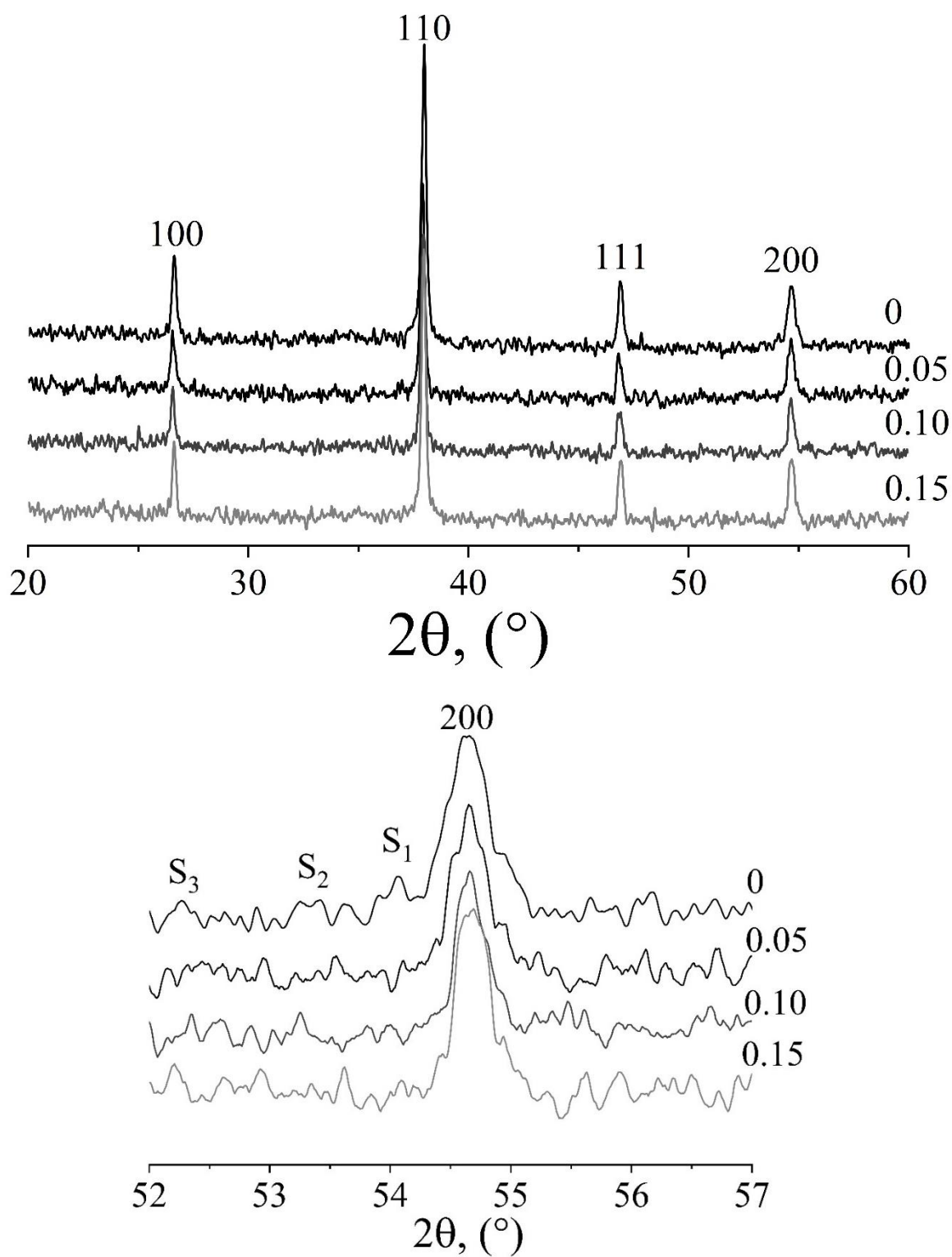


Рисунок 3.18 – Фрагменты дифрактограмм ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и дифракционное отражение 200 в увеличенном масштабе, S_1 , S_2 , S_3 – сателлиты основного дифракционного отражения 200 . Концентрации модификатора указаны на рисунках.

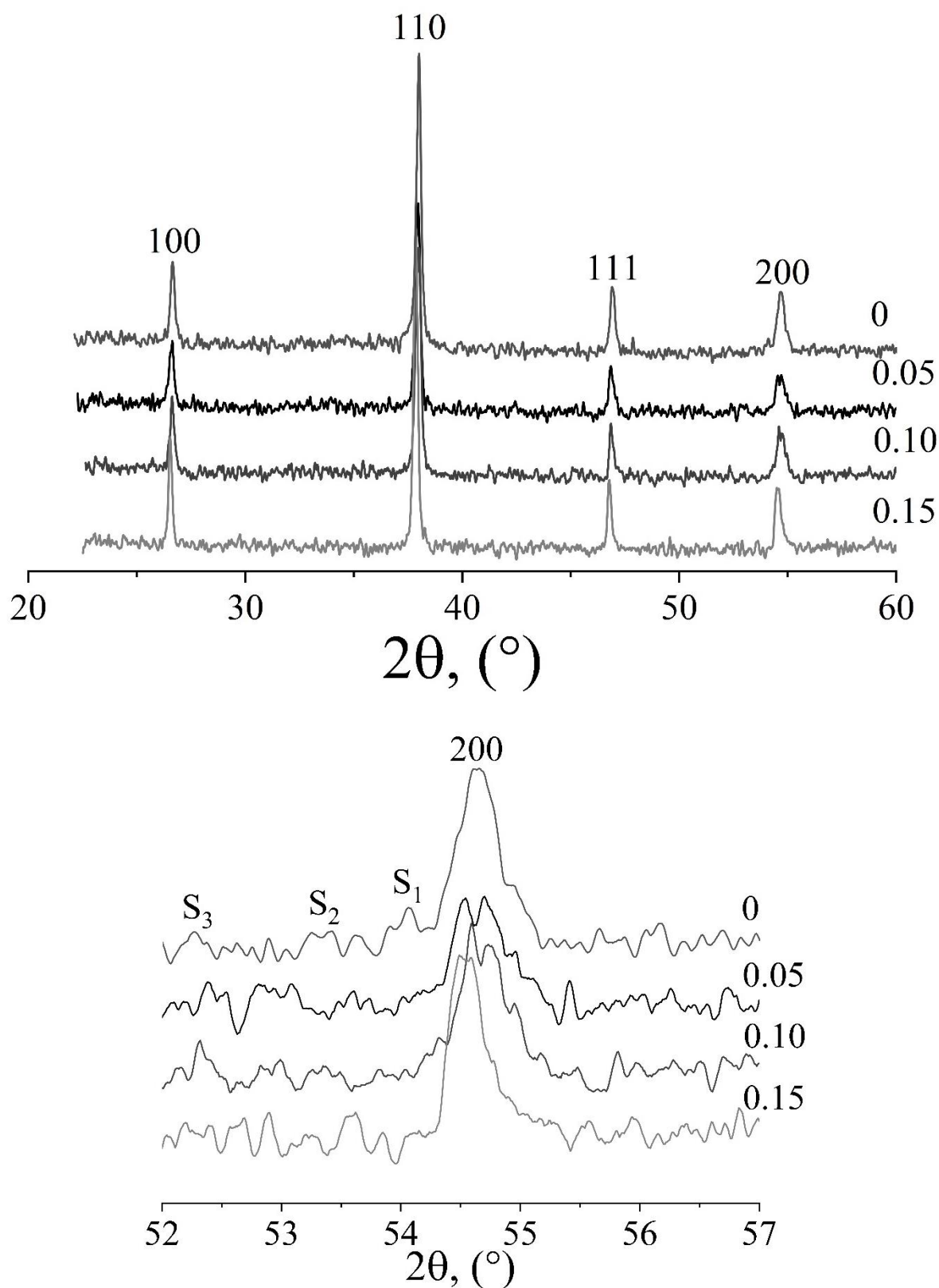


Рисунок 3.19 – Фрагменты дифрактограмм ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ и дифракционное отражение 200 в увеличенном масштабе, S_1 , S_2 , или S_3 – сателлиты основного дифракционного отражения 200. Концентрации модификатора указаны на рисунках.

Вблизи дифракционного отражения 200 со стороны меньших углов θ видны размытые максимумы – сателлиты (см. рисунки 3.16 и 3.17). Рассчитанные по положению сателлитов S_1 , S_2 и S_3 относительно основного отражения 200 длины волн модуляции, λ , равны: $\lambda_1 = 195 \text{ \AA}$ ($a = 50$ яч.), $\lambda_2 \approx 96 \text{ \AA}$, $\lambda_3 \approx 49 \text{ \AA}$, $\lambda_2 \approx 1/2 \lambda_1$, $\lambda_3 \approx 1/4 \lambda_1$. Присутствие сателлитов только чётного порядка указывает на концентрационную волну, что подтверждает присутствие областей с разным химическим составом. Введение модификатора Fe^{3+} или Co^{3+} в B -подрешётку разрушает модуляцию. Размывает границы между областями с разным химическим составом.

Параметры кристаллической структуры (таблица 3.9) соответствуют образованию ТР замещения: для модифицированных соединений линейный параметр элементарной ячейки выше, чем для немодифицированных, так как $R(\text{Fe}^{3+}) < R(\text{Mn}^{3+})$. При этом, $a(\text{Co}^{2+}) > a(\text{Fe}^{3+})$, в полном соответствии соотношению их радиусов. В результате анализа микроструктуры (рисунок 3.21 и 3.21) было выявлено, что зёрна керамики плотно и однородно упакованы.

Таблица 3.9 – Параметр a , объем V ячейки ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и плотности керамики: экспериментальная, $\rho_{\text{эксп}}$, рентгеновская, $\rho_{\text{рент}}$, и относительная, $\rho_{\text{отн}}$.

Модификаторы	Симметрия	a , $\text{\AA}$	V , $\text{\AA}^3$	$\rho_{\text{эксп}}$, г/см^3	$\rho_{\text{отн}}$, %
0	К	3,908	59,69	6,37	82,73
Fe^{3+} 0.05	Пск	3,907	59,66	6,53	84,75
Fe^{3+} 0.10	Пск	3,906	59,61	6,49	84,15
Fe^{3+} 0.15	К	3,905	59,55	6,47	83,79
Co^{3+} 0.05	Пск	3,909	59,73	6,56	85,00
Co^{3+} 0.10	Пск	3,909	59,74	6,64	85,90
Co^{3+} 0.15	К	3,916	60,05	6,82	88,10

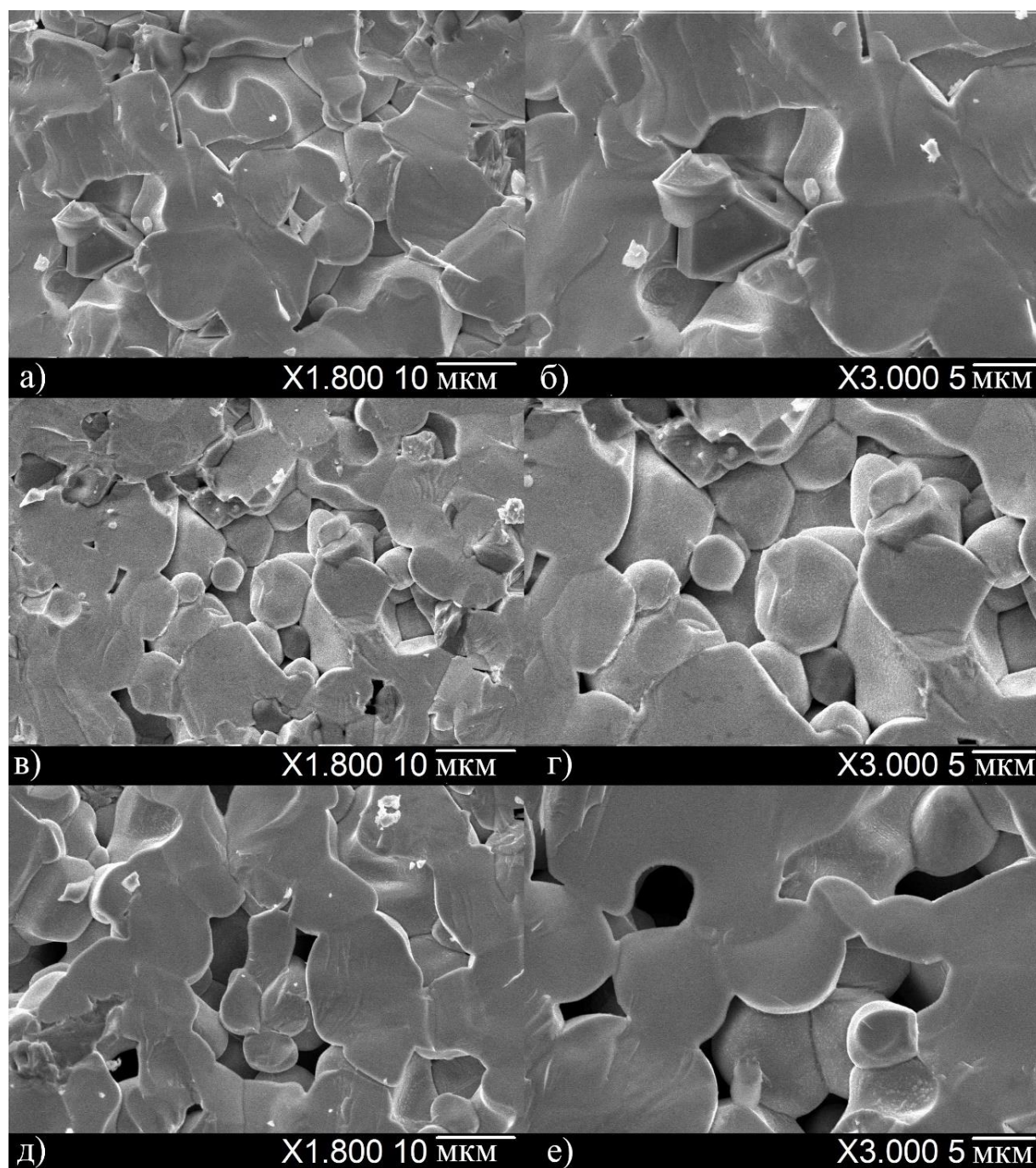


Рисунок 3.20 – Микроструктура участков поверхности скола ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ с разным увеличением, соответствующие маркеры указаны на рисунках а, б) $x = 0.05$; в–г) $x = 0.10$ и д–е) $x = 0.15$.

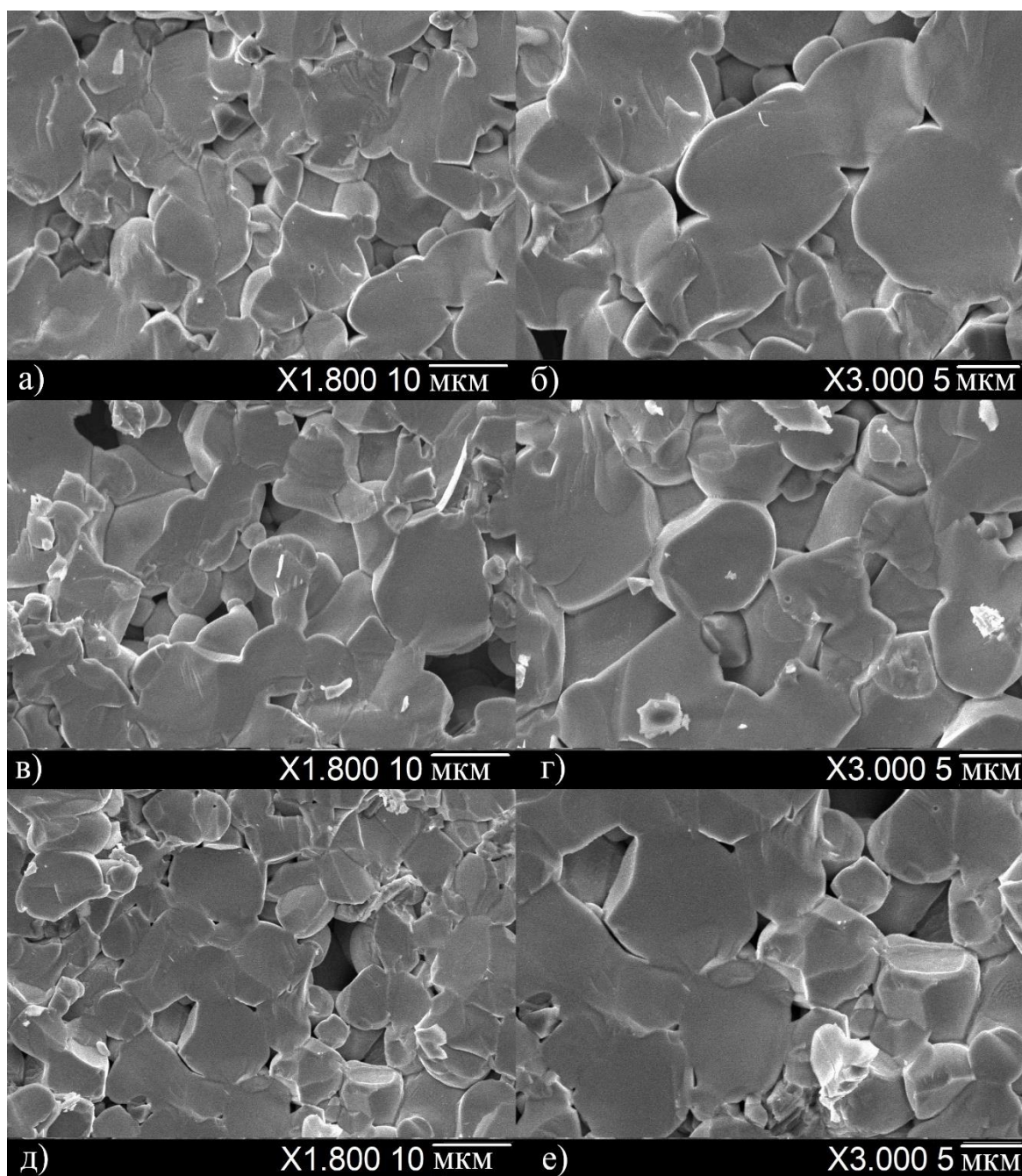


Рисунок 3.21 – Микроструктура участков поверхности скола
ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ с разным увеличением, соответствующие маркеры
указаны на рисунках а, б) $x = 0.05$; в–г) $x = 0.10$ и д–е) $x = 0.15$.

Структура всех ТР мелкозернистая, зёрна имеют форму многогранников, границы зёрен преимущественно плоские, присутствуют поры [А18]. У образцов ТР с добавлением Fe^{3+} и Co^{3+} скол керамики проходит в равной степени по зерну и межзёренным прослойкам, что свидетельствует о сопоставимой прочности объёма зерна и межзёренных прослоек. Наблюдаемое может свидетельствовать об равномерном распределении модификаторов между объёмом зерна и межкристаллитными прослойками. Результаты исследования поверхности сколов керамики свидетельствуют о присутствии остатков жидкой фазы. Для исследуемых ТР средний диаметр зёрен $D_{\text{ср}}$, приведён ниже (таблица 3.10).

Таблица 3.10 – Средний диаметр зёрен в зависимости от выбранного модификатора.

Модификатор \ x	0	0.05	0.10	0.15
Fe^{3+}	10,7 мкм	11,6 мкм	11,7 мкм	10,6 мкм
Co^{3+}		11,2 мкм	10,7 мкм	8,6 мкм

Снижение среднего диаметра зёрен в ТР с Co^{3+} по всей видимости, связано с возникновением дополнительных центров зародышеобразования. При этом для ТР модифицированных Fe^{3+} не наблюдается значительного уменьшения среднего диаметра зёрен, так как катионы Fe^{3+} и Mn^{3+} близки по электроотрицательности и своему ионному радиусу. Исследование намагничённости показало, что обе группы ТР при $T = T_{\text{ком.}}$, являются парамагнетиками (рисунок 3.22). Исключением является ТР с концентрацией $\text{Fe}^{3+} = 0.15$ где наблюдается небольшое отклонение от линейного закона, другие ТР никакого насыщения намагничённости при приложении магнитного поля вплоть до 1,7 Тл не проявили. Как и в случае ТР модифицированных катионами Ba^{2+} и Pb^{2+} , наблюдается изменение наклона линейной намагничённости, которое для этих ТР носит более выраженный характер, что также указывает на «перестройку» магнитной подсистемы.

В присутствии внешнего магнитного поля в ТР модифицированных Fe^{3+} и Co^{3+} было обнаружено отрицательное МС (рисунок 3.23), измеренное при $T = 80$ К и максимальной величине поля $B = 0,86$ Тл.

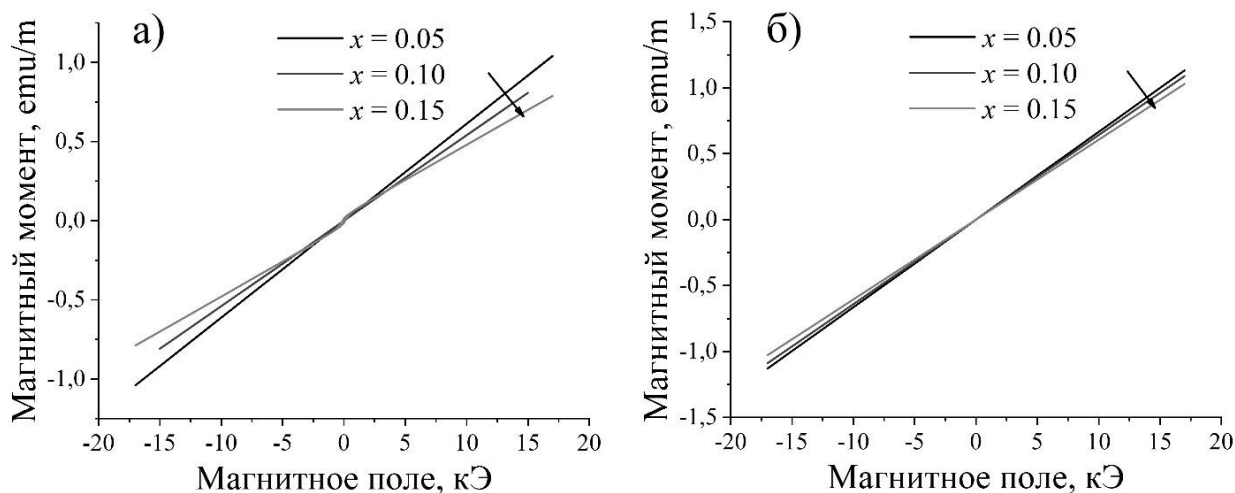


Рисунок 3.22 – Зависимость магнитного момента от внешнего магнитного поля B . а) для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$; б) для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$.

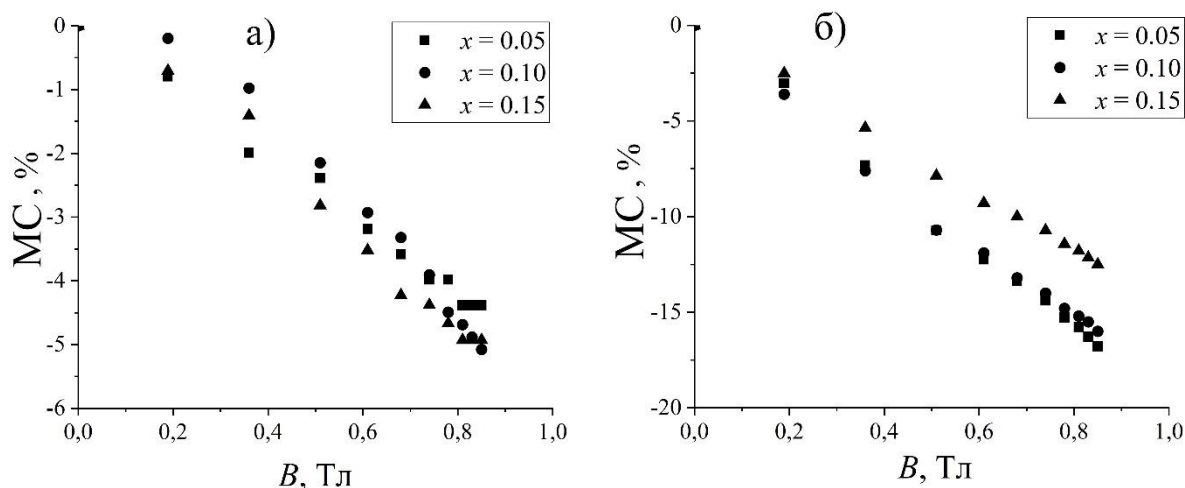


Рисунок 3.23 – Зависимость удельного сопротивления от B при 80 К. $\rho(B)$ - $\rho(0)$ – изменение сопротивления, $\rho = \rho(0)$ – удельное сопротивление в отсутствие поля для а) $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и б) $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$

При изовалентном замещении B -катионов в подрешётке $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ магнитоактивными катионами Fe^{3+} , Co^{3+} происходит ослабление эффекта МС вследствие формирования кластеров с низким содержанием катионов Mn^{3+} и Mn^{4+} что препятствует сверхобменному взаимодействию между цепочками $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. Значения МС представлены далее (таблица 3.11).

Таблица 3.11 – Значения отрицательного МС в ТР модифицированных Fe^{3+} и Co^{3+} при максимальном поле $B = 0,86$ Тл.

x Модификатор	0	0.05	0.10	0.15
Fe^{3+}	-15,0 %	-4,4 %	-5,0 %	-4,9 %
Co^{3+}		-16,8 %	-16,0 %	-12,5 %

Столь разные значения в МС между ТР, содержащих Fe^{3+} и Co^{3+} объясняются разной геометрией электронных орбиталей, в результате чего уменьшается интеграл перекрытия и ослабевает обменное взаимодействие. Скачкообразное изменение МС при превышении мольной доли Co^{3+} 0.10→0.15 может быть объяснено резким изменением параметра элементарной ячейки и ослаблением обменного взаимодействия электронных орбиталей.

Для ТР с концентрацией модификатора $x = 0.05$ измерены спектры диэлектрической проницаемости и температурные зависимости ϵ' и ϵ'' (рисунок 3.24). Зависимости $\epsilon'(T)$ имеют вид частотно-зависимых пологих «ступеней» в диапазоне $T = (80 \dots 150)$ К, практически исчезающих на частотах ниже 3 кГц для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ и ниже 5 кГц для $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ и смещаются в область более высоких температур с возрастанием частоты измерительного поля.

На зависимостях $\epsilon''(T)$ при тех же температурах наблюдаются выраженные максимумы ϵ'' , которые вносят вклад в ϵ' и ответственны за возникновение этих «ступеней» [A2, A20]. свойствами в условиях их

температурной перестройки и как ранее упоминалось, вызвано накоплением и кластеризацией дефектов.

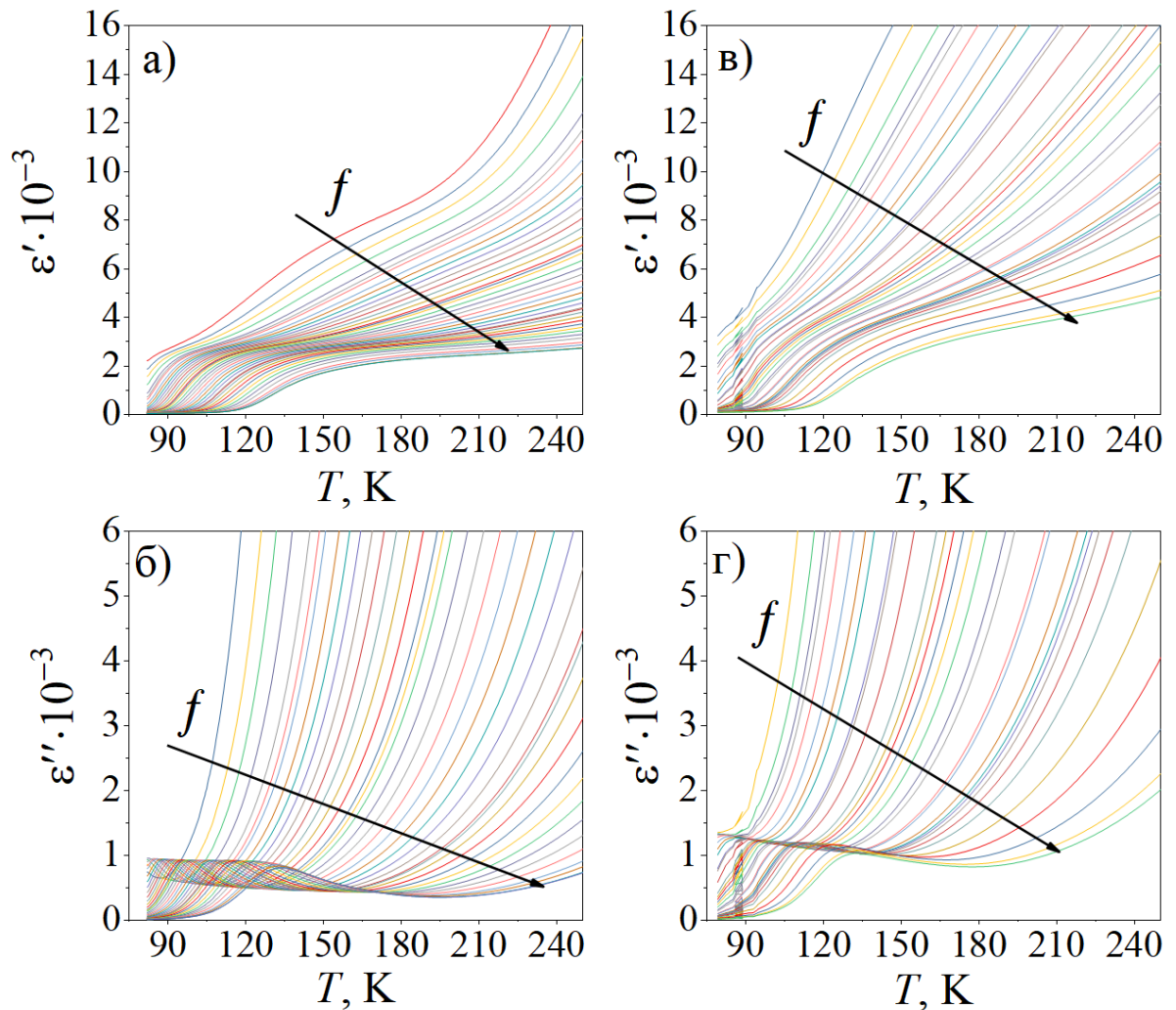


Рисунок 3.24 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР при $T = (80 \dots 250)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученные в режиме нагрева:

а–б) с Fe^{3+} и в–г) с Co^{3+} .

Подобное поведение диэлектрических характеристик свойственно керамическим материалам с высокой электропроводностью, и связано с накоплением объёмного заряда в областях контакта сред с резко различающимися диэлектрическими. Дальнейший рост температуры приводит к резкому увеличению ϵ' , ϵ'' и усилению диэлектрического отклика и его частотной дисперсии, что, также связано с возрастанием проводимости.

Частотные зависимости ϵ' и ϵ'' полученные при $T = 80$ К приведены далее (рисунок 3.25).

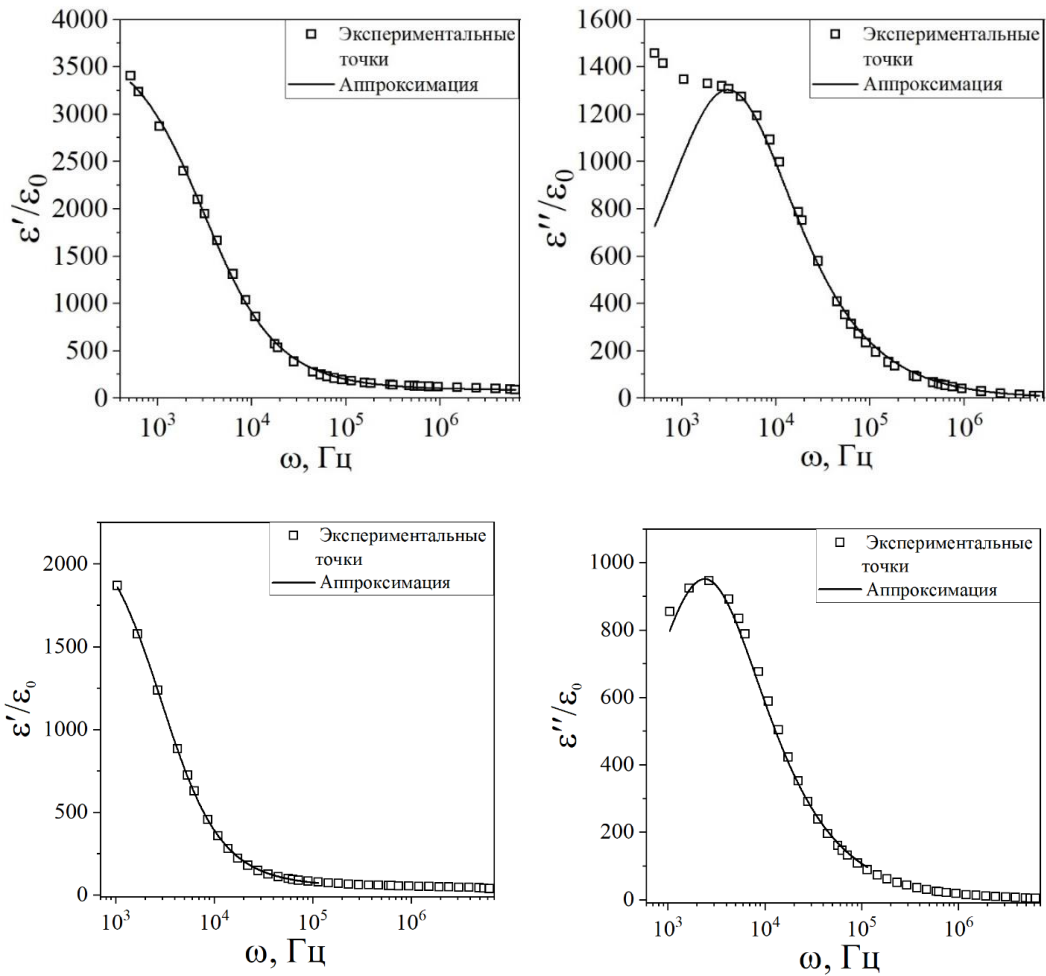


Рисунок 3.25 – Зависимости $\varepsilon'(\omega)$ и $\varepsilon''(\omega)$ керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (сверху), $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (снизу) при $T = 80 \text{ K}$ и $f = (10^2 \dots 10^6) \text{ Гц}$.

Поведение экспериментальных точек с высокой точностью описывается формулой Коула-Коула

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (3)$$

ε_s и ε_∞ — статическая и высокочастотная диэлектрическая проницаемость.

Соответствующие параметры формулы Коула-Коула для ТР приведены ниже:

Fe^{3+} : $\alpha = 0,17$, $\tau = 4,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, $\varepsilon_s = 2700$, $\varepsilon_\infty = 150$;

Co^{3+} : $\alpha = 0,24$, $\tau = 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ с}$, $\varepsilon_s = 3800$, $\varepsilon_\infty = 90$.

Были построены диаграммы Коула-Коула (рисунок 3.26) и зависимость сдвига частоты максимума диэлектрической проницаемости в координатах Арениуса.

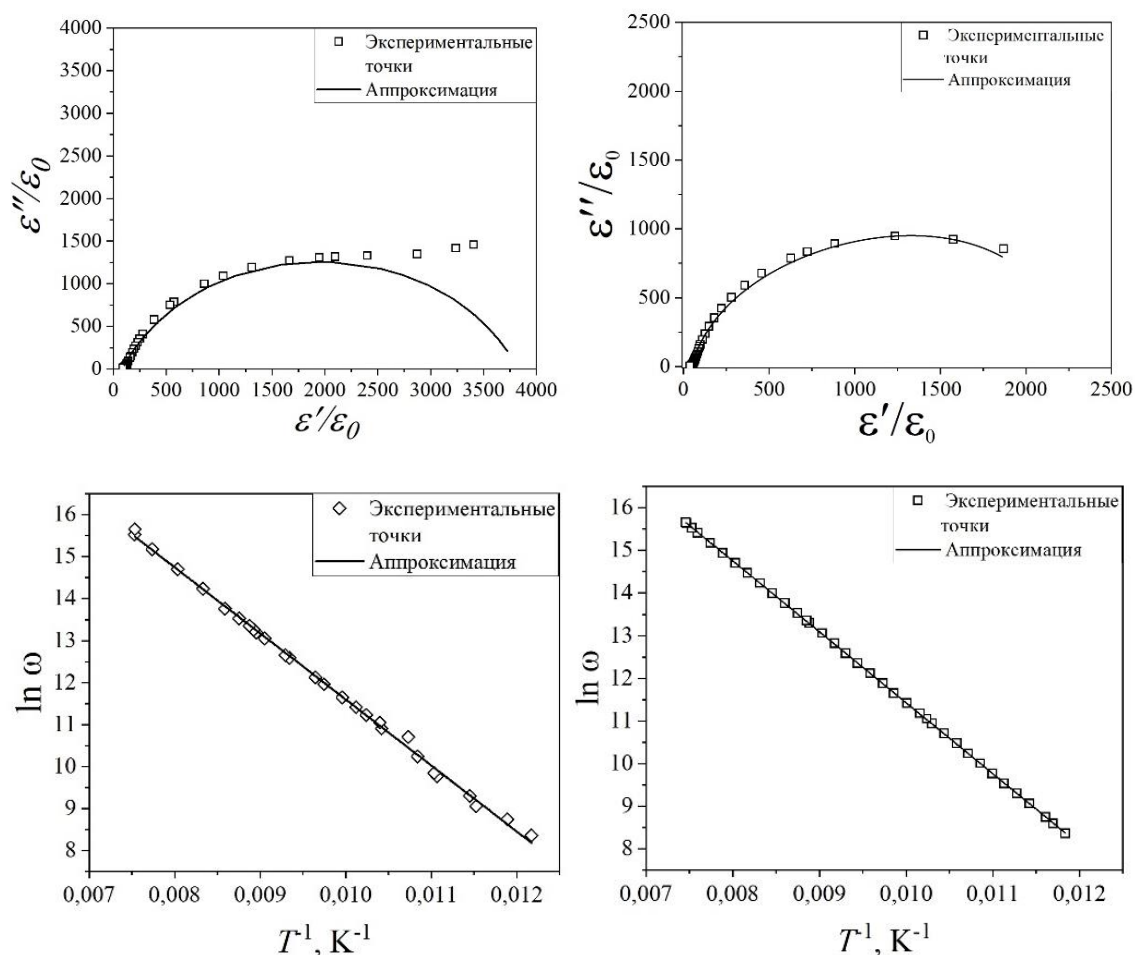


Рисунок 3.26 – Зависимость сдвига частоты ($\ln \omega$) максимума $\epsilon''/\epsilon_0(T)$ (низ) и диаграмм Коула-Коула (сверху) для керамики $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$ (слева), $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Co}_{0.05}\text{O}_3$ (справа) при $T = 80 \text{ K}$ и диапазоне $f = (10^2 \dots 10^6) \text{ Гц}$.

В результате аппроксимации были получены следующие значения энергий активации [A2, A15] и времён релаксации:

Fe^{3+} : $E_{\text{акт}} = 0,14 \text{ эВ}$, а время релаксации составляет $\tau = 4,4 \cdot 10^{-12} \text{ с}$;

Co^{3+} : $E_{\text{акт}} = 0,13 \text{ эВ}$, а время релаксации составляет $\tau = 8,8 \cdot 10^{-12} \text{ с}$.

Полученные значения энергий активации совпадают с полученными для ТР модифицированных Ba^{2+} и Pb^{2+} и связываются с энергией «прыжка» в цепочке $\text{Mn}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Mn}^{4+}$. На это же указывают характерные времена релаксации порядка $\sim 10^{-12} \text{ с}$. Подобный результат был ранее получен в работах [94, 95], где исследовались не модифицированные ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и BiMn_2O_5 .

В ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при температуре $T = 80$ К обнаружен значительный MD эффект (рисунок 3.27).

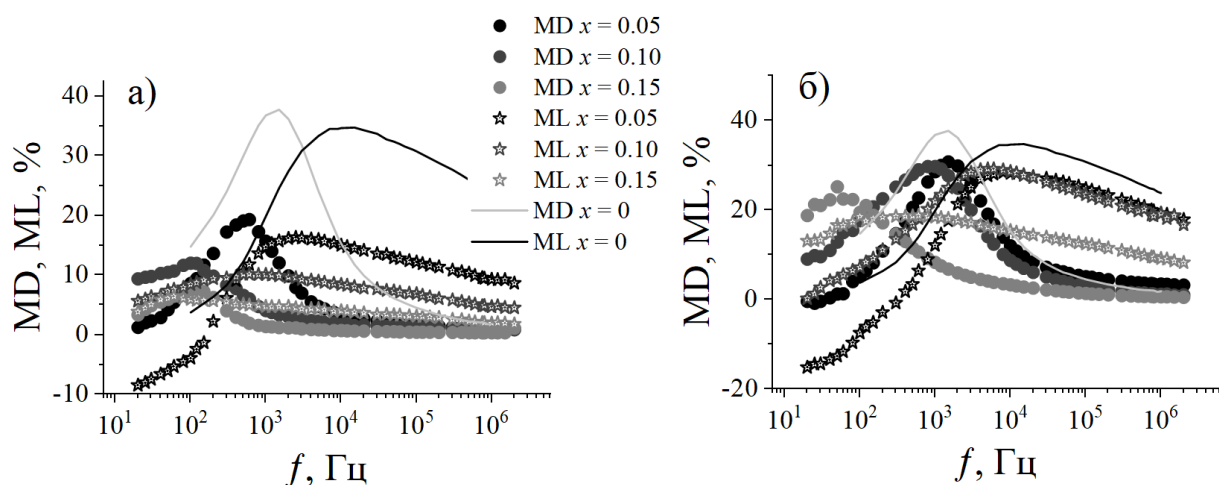


Рисунок 3.27 – Зависимости коэффициентов MD и ML эффектов для ТР с Fe^{3+} (а) и Co^{3+} (б) от частоты из интервала $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц при температуре 80 К и магнитной индукции $B = 0,86$ Тл.

Для всех ТР значения MD (таблица 3.12) имеют положительный знак во всём диапазоне частот, а его максимум смещается в область более низких частот при повышении концентрации модификатора.

Таблица 3.12 – Значения MD, ML полученные при максимальной величине B и $T = 80$ К.

x Модификатор	0	0.05	0.10	0.15
Fe^{3+}	36 %	19 %	12 %	8 %
Co^{3+}		31 %	29 %	25 %

Наличие MD в исследуемых ТР может быть объяснено на основе модели Каталана [84] допускающей возникновение MD эффекта вследствие сочетания МС и максвелл-вагнеровской поляризации. Полученные значения коэффициентов MD становятся меньше по мере увеличения содержания

модификатора, что, как и в случае отрицательно МС, объясняется снижением доли ферромагнитных кластеров, в которых реализуется сверхобменное взаимодействие в цепочке $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{4+}$.

Полученные результаты позволили сформулировать **второе** научное положение.

При замещении в *B*-подрешётке лантан-висмутового манганита катионов марганца катионами железа или кобальта в твёрдых растворах $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ при $x = 0.15$ происходит ослабление, по сравнению с лантан-висмутовым манганитом, эффекта магнитосопротивления, что связано с разрывом цепочек сверхобменного взаимодействия $\text{Mn}^{3+}\text{--O}^{2-}\text{--Mn}^{4+}$.

4 Фазообразование и формирование электрофизических макрооткликов твердых растворов на основе титаната-цирконата бария

4.1 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария

Из результатов рентгеноструктурного анализа следует, что полученные ТР беспримесны и при комнатной температуре имеют структуру типа перовскита [А5, А6]. Представлены дифрактограммы состава $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, при $x = 0; 0.10; 0.15; 0.20; 0.25; 0.30$ или 0.45 спечённые в разных температурных режимах, с предварительной МА и без (рисунки 4.1 – 4.3).

Для всех дифрактограмм с $x \neq 0$ характерно сильное диффузное рассеяние, сконцентрированное вблизи дифракционных линий, что является признаком сегрегации атомов. Последнее приводит к тому, что образуются области с повышенной концентрацией одного из атомов (кластеры), окружённые областью с их пониженной концентрацией.

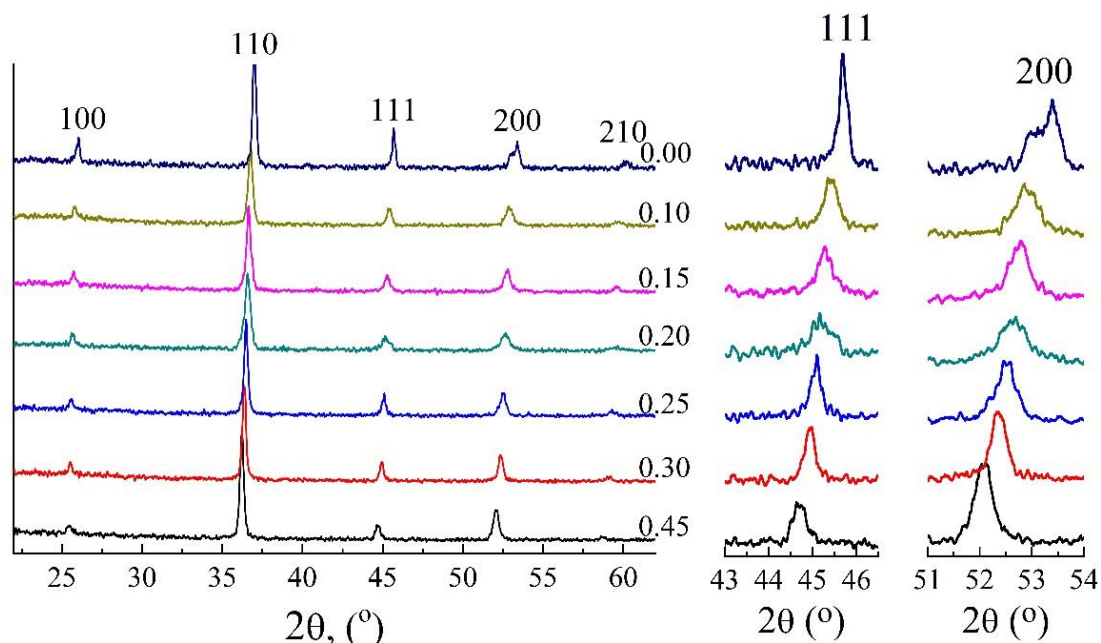


Рисунок 4.1 – Фрагменты дифрактограмм, включающие дифракционные линии 111 и 200 в увеличенном масштабе по оси 2θ , пробных образцов ТР

$\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ после спекания при $T_{\text{сп}} = 1723 \text{ K}$ $\tau = 2$ часов.

Числа в конце дифрактограмм показывают значения x .

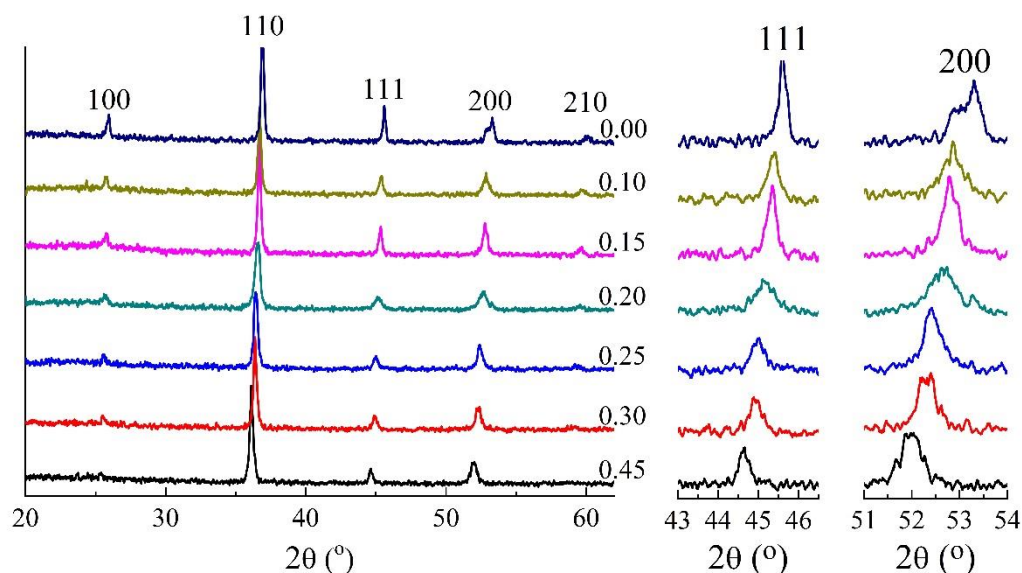


Рисунок 4.2 – Фрагменты дифрактограмм, включающие дифракционные линии 111 и (200) в увеличенном масштабе по оси 2θ , пробных образцов ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ после спекания при $T_{\text{сп}} = 1733$ К и $\tau = 2$ часов. Числа в конце дифрактограмм показывают значение x .

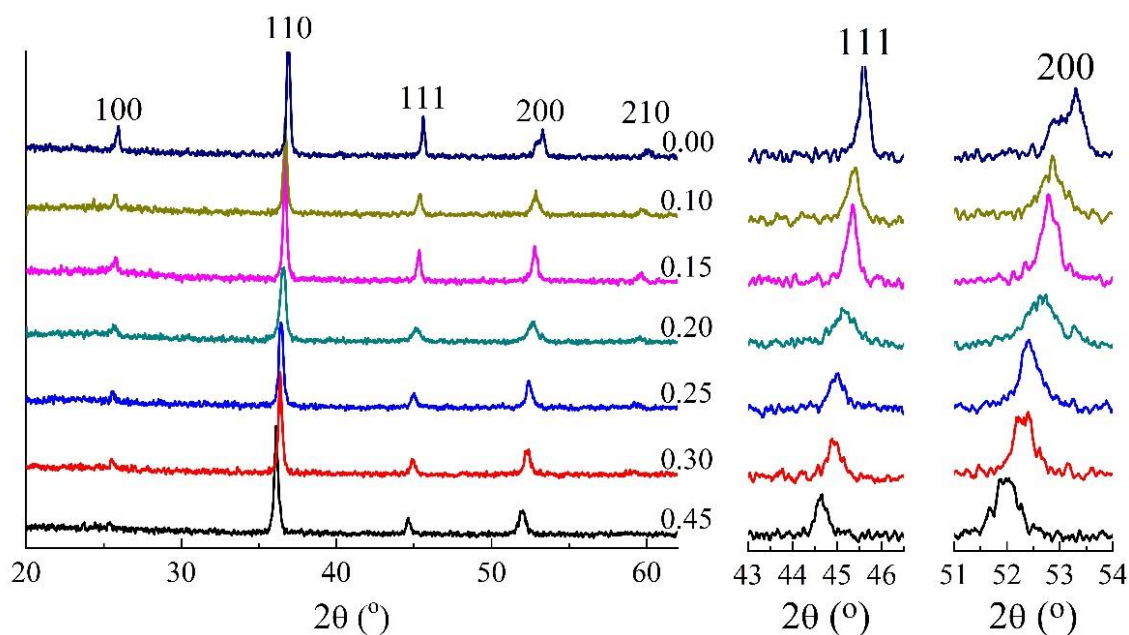


Рисунок 4.3 – Фрагменты дифрактограмм, включающие дифракционные линии 111 и 200 в увеличенном масштабе по оси 2θ , ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ после спекания с предварительной МА при $T_{\text{сп}} = 1733$ К в течение 2 часов.

Числа в конце дифрактограмм показывают значение x .

Расслоение твердых растворов на фракции с разной концентрацией В катионов проявляется и в расщеплении дифракционных линий, особенно хорошо видное на профилях линий 200 и 211. При упорядоченном расположении кластеров на дифрактограмме вблизи дифракционных линий диффузное рассеяние трансформируется в слабые пики-сателлиты. На фрагментах рентгенограмм, приведённых на рисунках в увеличенном масштабе, можно увидеть сателлиты на профиле линий 111 твердых растворов с $x = 0.15, 0.30$ (рисунок 4.2), на профиле линий 200 твердых растворов с $x = 0.15, 0.30, 0.45$ (см. рисунок 4.2) и $x = 0.45$ (рисунок 4.3). Вероятно, из-за более низкой температуры спекания 1723 К (см. рисунок 4.1) диффузное рассеяние ещё не трансформировалось в максимумы. Можно увидеть влияние МА на структурную морфологию керамики (см. рисунок 4.3), оно проявляется в уменьшении ширины дифракционных линий и в отсутствии их расщепления. Далее показаны дифракционные линии 110 твёрдого раствора с $x = 0.15$, изготовленного без механоактивации и с применением механоактивации (рисунок 4.4).

Интенсивность линии 110 твердого раствора, изготовленного без МА меньше, так как заметны диффузное рассеяние и сателлиты, чётко видные в основании линии. В основании линии 110 твердого раствора, изготовленного с применением МА, сателлиты отсутствуют, как и диффузное рассеяние. Длину волны модуляции, Λ , рассчитывали по формуле:

$$\Lambda = |1/d_{hkl} - 1/d_c|^{-1},$$

где d_{hkl} и d_c – межплоскостные расстояния основного пика и сателлита, соответственно [101] равна 308 Å (по c^-) и 293 Å (по c^+). То есть средняя величина кластера в неоднородной структуре равна ≈ 300 Å.

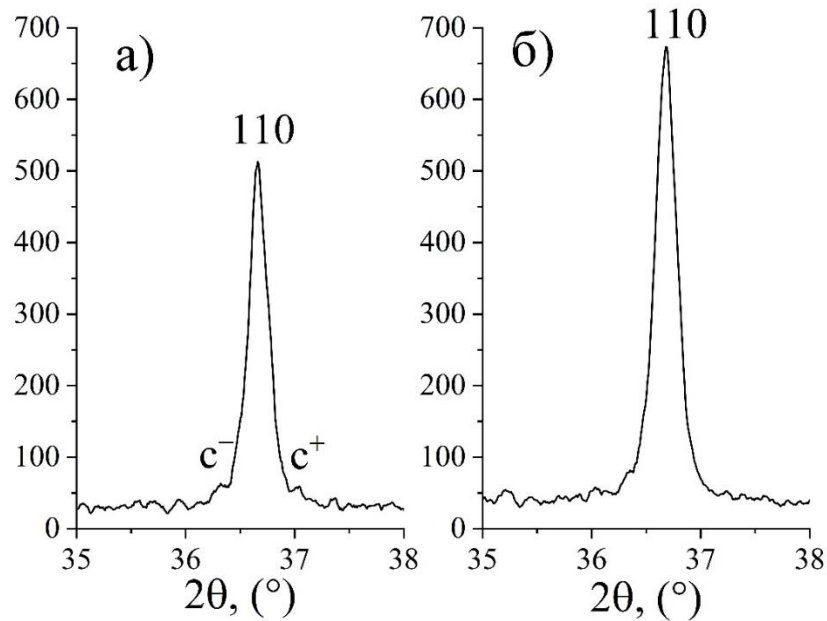


Рисунок 4.4 – Дифракционная линия 110 твёрдого раствора $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ ($x = 0.15$), спечённого при $T_{\text{сп}} = 1733 \text{ K}$ 2 ч. без МА а) и с предварительной МА б).

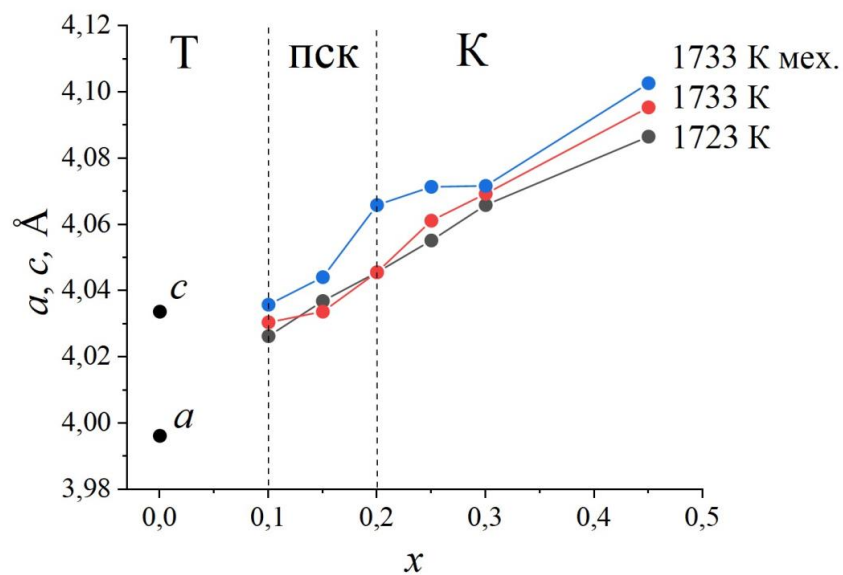


Рисунок 4.5 – Зависимость параметров элементарной ячейки групп ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ от концентрации x . Линии соединяют ТР с одинаковой температурой спекания, температура спекания приведена на рисунке.

Искажения перовскитовой ячейки обозначены буквами:

Т – тетрагональное, пск – псевдокубическое, К – кубическое. a и c параметры тетрагональной фазы.

Таким образом, можно сделать вывод о том, 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. Этот вывод не распространяется на другие объекты, в каждом случае необходимо проводить эксперименты для того, чтобы установить повышает ли МА активность к спеканию объектов, как это имеет место в системе $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. Значения параметров элементарной ячейки и представлены далее (рисунок 4.5).

В диапазоне концентраций модификаторов $x = 0.10 \dots 0.20$ перовскитовая ячейка имеет очень малое искажение и обозначена нами как пск. При значении $x > 0.20$ для всех ТР происходит переход в кубическую фазу.

Далее обсуждаются значения плотности от концентрации ТР спечённых при разных температурах (рисунок 4.6).

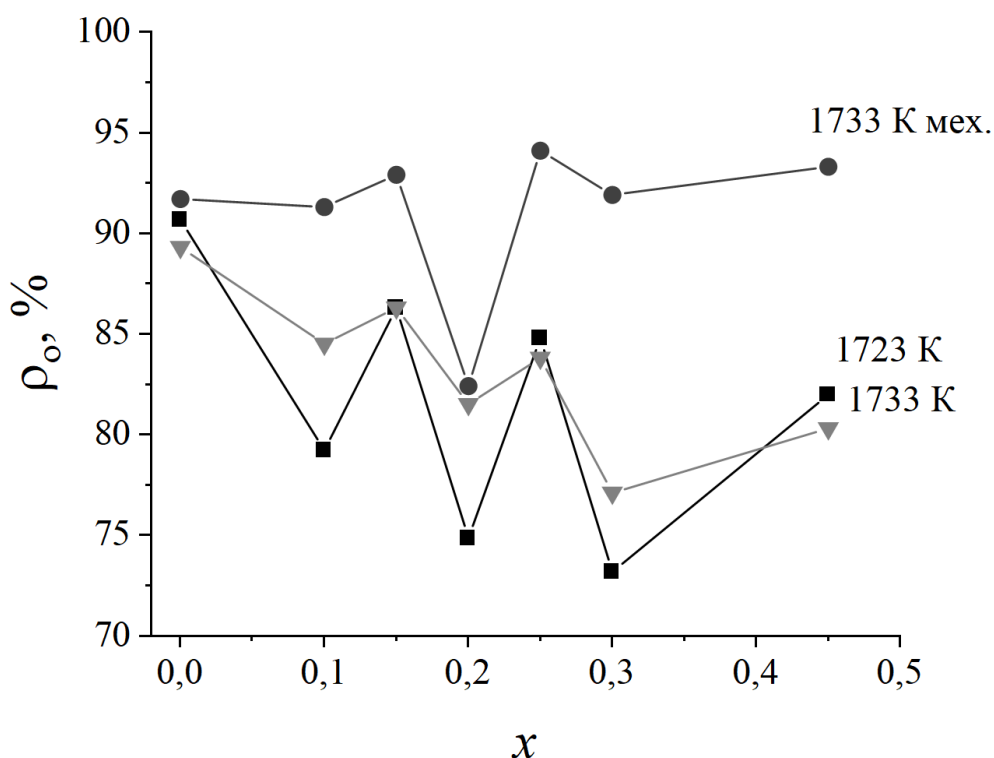


Рисунок 4.6 – Зависимость плотности ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ от концентрации x . Линии соединяют ТР с одинаковой температурой спекания, температура спекания приведена на рисунке.

Образцы, полученные при 1723 К во всём диапазоне концентраций x имеют невысокую относительную плотность ρ_0 , повышение температуры до 1733 К приводит к заметному повышению плотности для $x = 0.10, 0.20, 0.30$, но не позволяет достигнуть 90%. Образцы, которые были подвергнуты предварительной МА, демонстрируют высокую относительную плотность, что свидетельствует о повышении реакционной способности компонент синтеза после МА.

Хорошо видно, что при $x = 0.10, 0.20$ и 0.30 происходит снижение относительной плотности ТР, по сравнению с промежуточными концентрациями x . Такое поведение сохраняется для трёх групп ТР. Это может быть следствием наличия морфотропных ФП, о которых сообщают авторы [40, 41]. При морфотропных переходах характерно экстремальное поведение ряда электрофизических и структурных параметров [12], что в нашем случае выражается в повышении плотности ТР при определённых концентрациях x .

Результаты исследования микроструктуры показали, что ландшафт всех ТР мелкозернистый, присутствуют поры. Фрагменты сколов с разным увеличением представлены далее (рисунок 4.7 - 4.13).

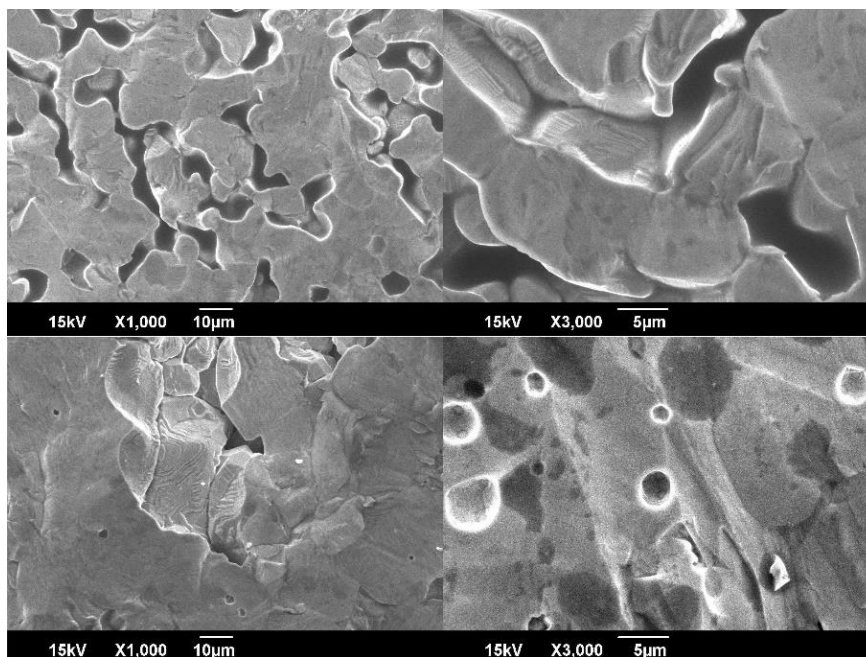


Рисунок 4.7 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0$ спечённых с предварительной МА (снизу) и Без МА (сверху).

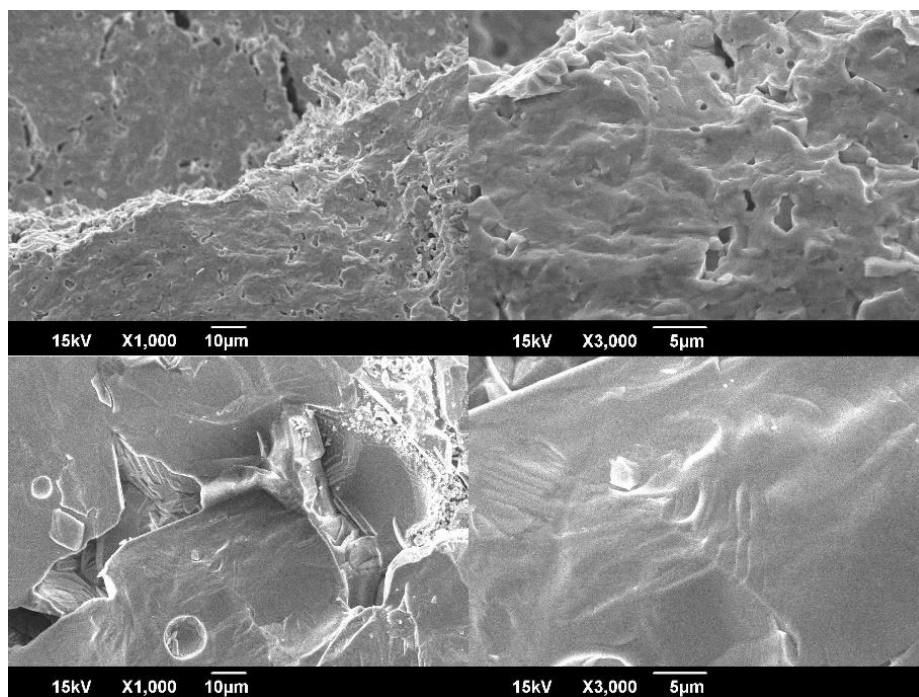


Рисунок 4.8 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.10$ спечённых с предварительной МА (снизу) и без МА (сверху).

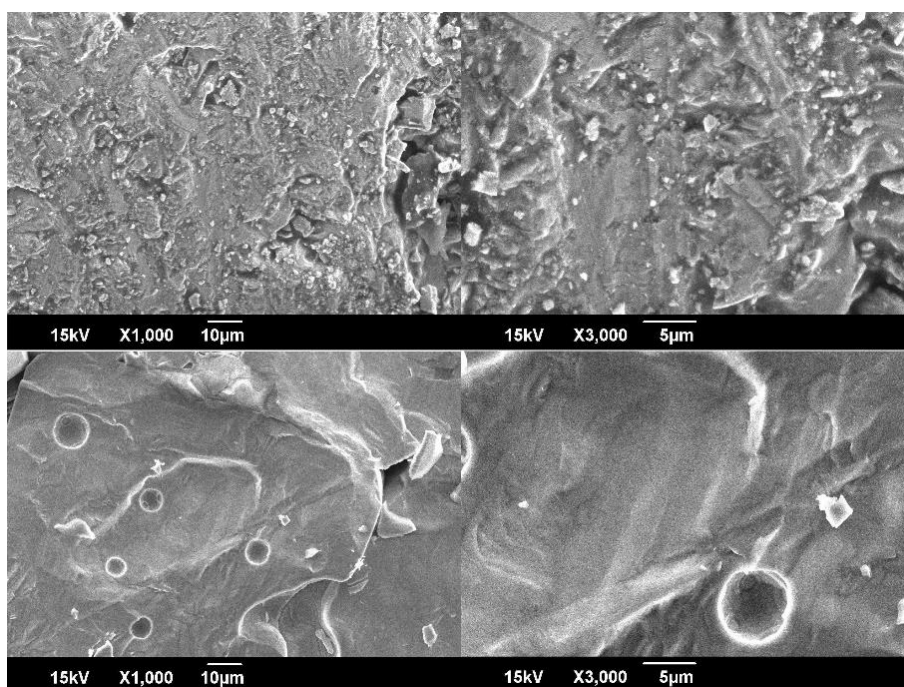


Рисунок 4.9 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.15$ спечённых с предварительной МА (внизу) и без МА (вверху).

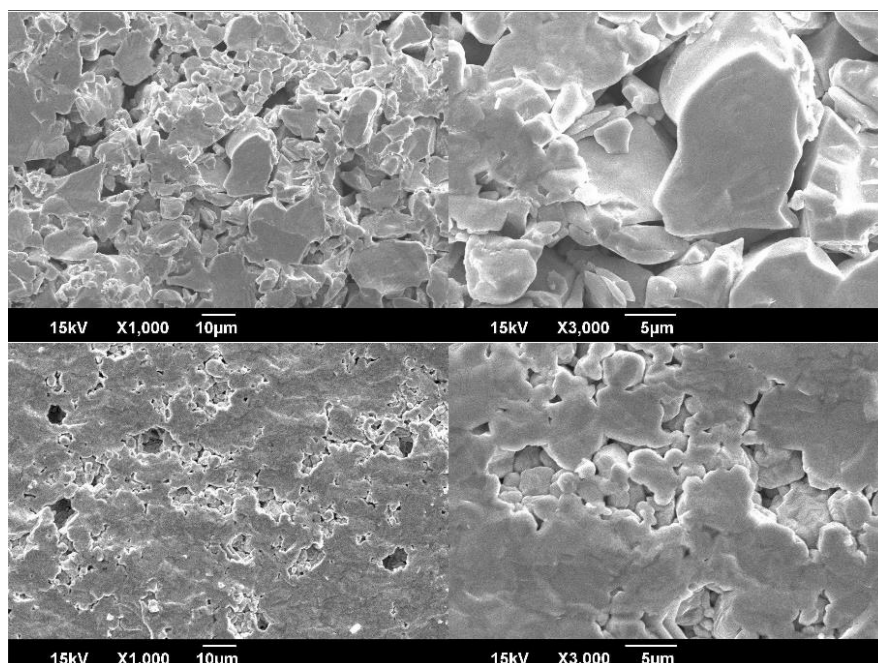


Рисунок 4.10 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.20$ спечённых с предварительной МА (внизу) и без МА (вверху).

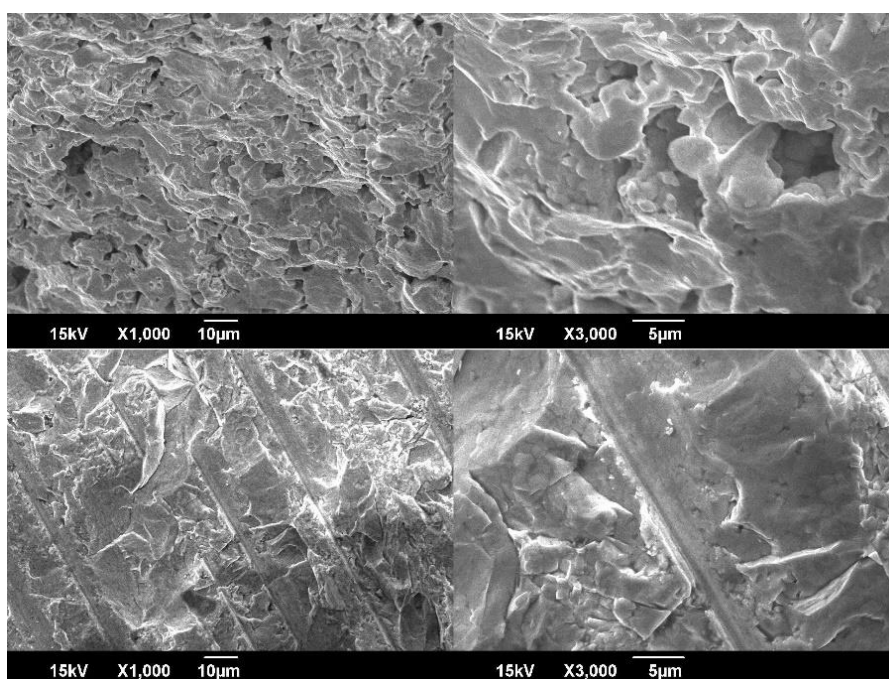


Рисунок 4.11 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.25$ спечённых с предварительной МА (снизу) и без МА (вверху). Полосы на рисунках снизу являются следами механической обработки.

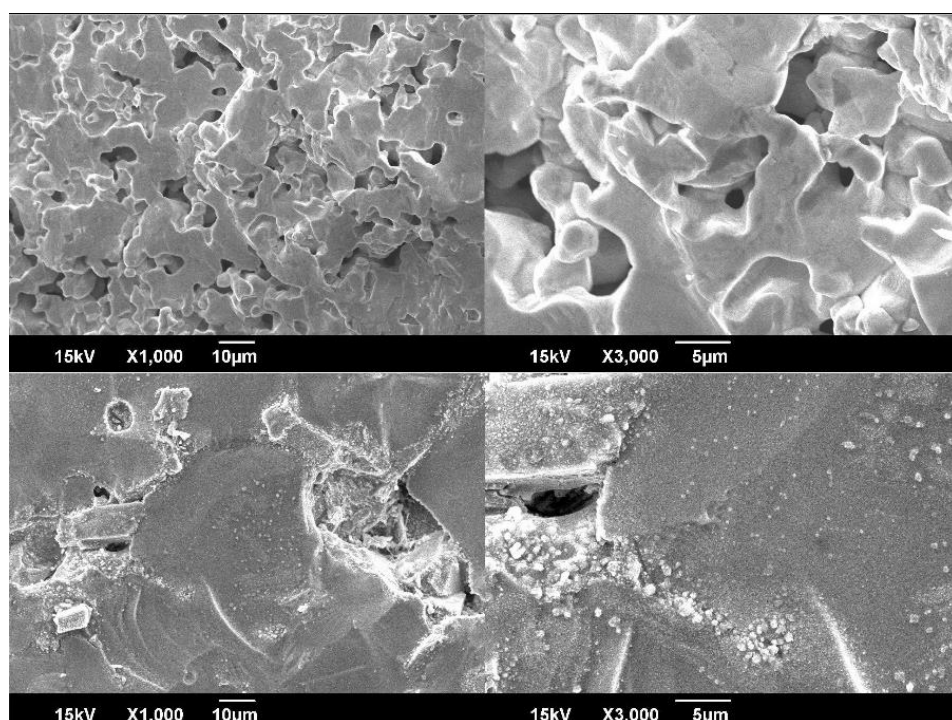


Рисунок 4.12 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.30$ спечённых с предварительной МА (снизу) и без (сверху).

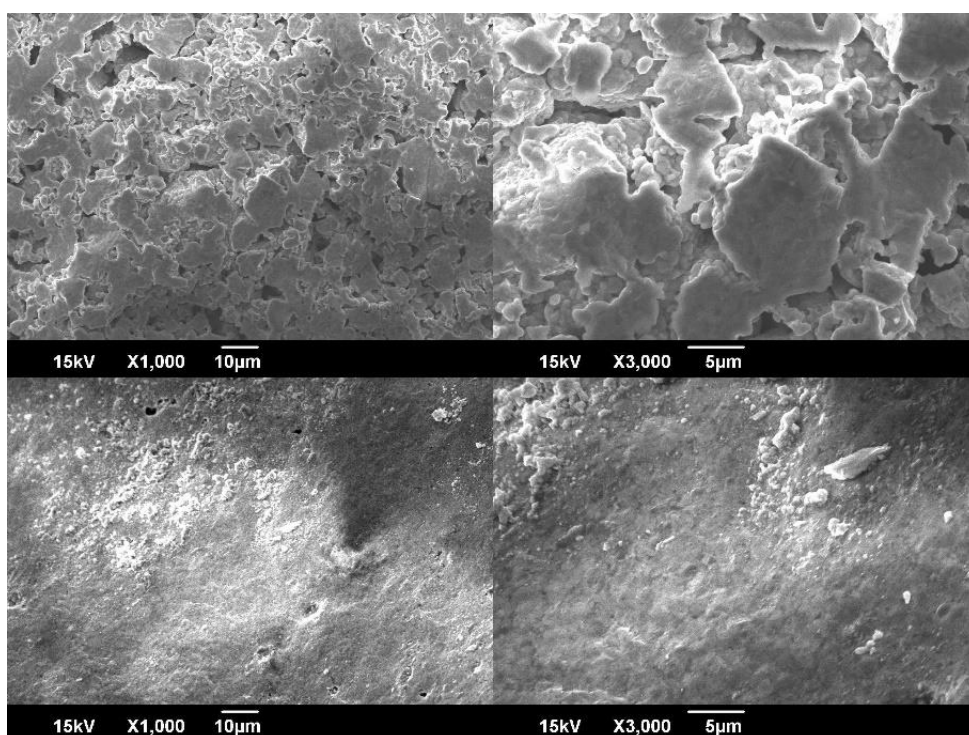


Рисунок 4.13 – Микроструктура поверхности скола ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.45$ спечённых с предварительной МА (снизу) и без (сверху).

Для всех групп опытных образцов ТР скол керамики в равной степени проходит по объёму зерна и межзёрненным границам, что говорит об их сопоставимой прочности. Во всех ТР можно отметить неоднородность зёрненного ландшафта. Диаметр D крупных и мелких зёрен отличаются на несколько порядков, вблизи пор упаковка зёрен становится более рыхлой, наблюдается больше мелких зёрен. Поры выступают в роли «стоков» вакансий и дислокаций, стимулирующих рост кристаллитов и их конгломератов. По полученным для ТР с $x > 0$, был определён средний диаметр зёрен (таблица 4.1).

Таблица 4.1 – Зависимость $D_{\text{ср}}$ (мкм) от x в ТР $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$.

x	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.45
без МА	17,3	16,4	7,2	1,7	1,6	1,5
МА	2,4	2,5	2,9	2,2	2,6	2,3

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что увеличение доли Zr^{4+} приводит к снижению $D_{\text{ср}}$, что свидетельствует о возникновении дополнительных центров кристаллизации, а пористость при этом сохраняется. Для ТР, прошедших предварительную МА наблюдается значительное уменьшение пористости и повышение однородности зёрненного ландшафта, что хорошо согласуется со значениями относительной плотности (см. рисунок 4.6). Увеличение содержания Zr^{4+} в этих ТР практически не влияет на значение $D_{\text{ср}}$, что говорит о высокой роли МА в процессе формирования микроструктуры. Только в одном ТР, прошедшем МА, наблюдаются аномально большие зёрна, природа появления которых требует дополнительного объяснения и повторного экспериментального подтверждения.

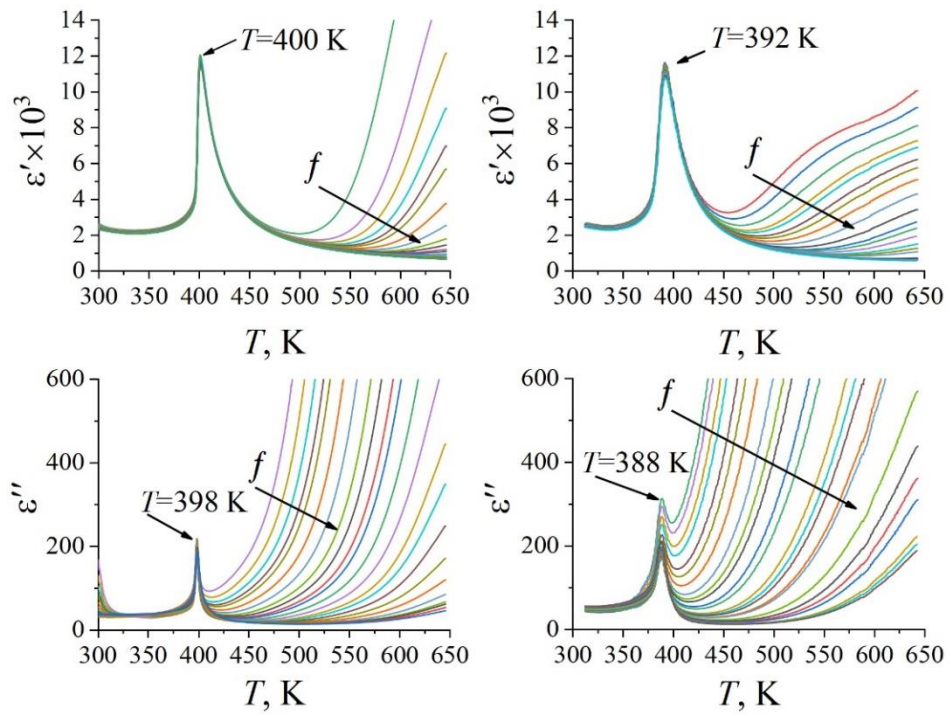


Рисунок 4.14 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $x = 0$, полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

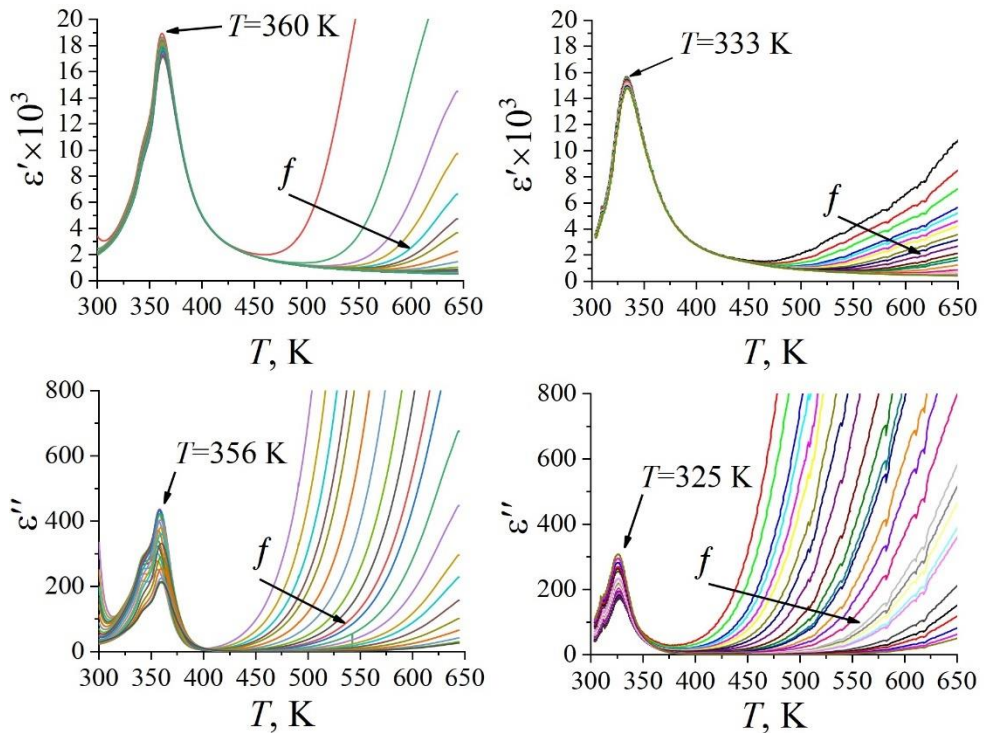


Рисунок 4.15 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.10$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

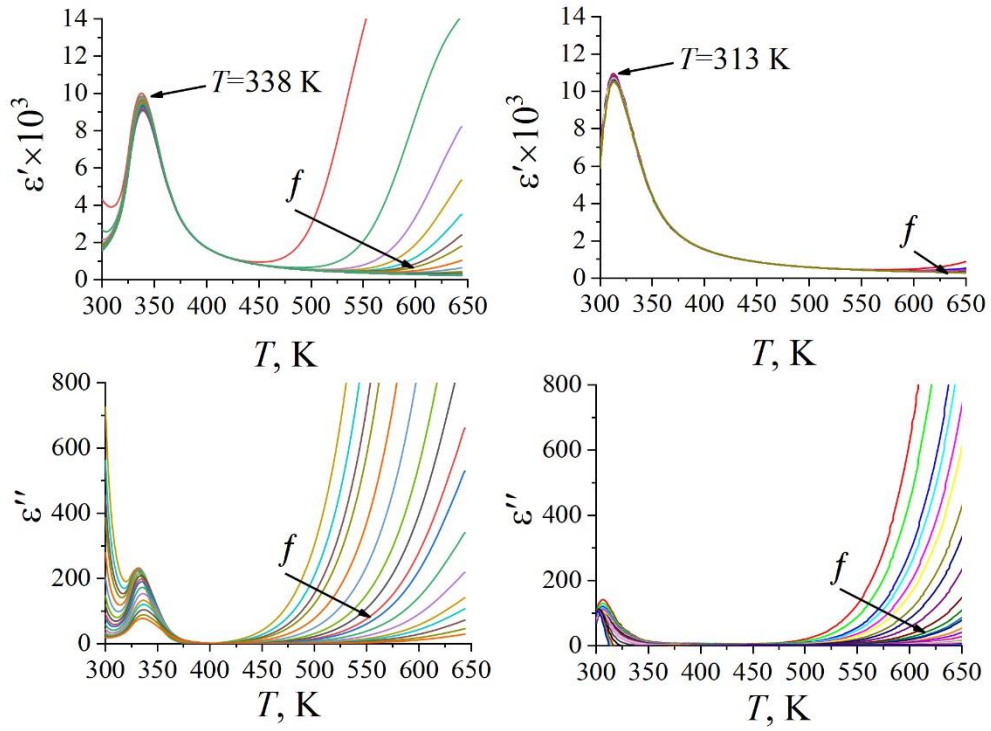


Рисунок 4.16 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.15$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

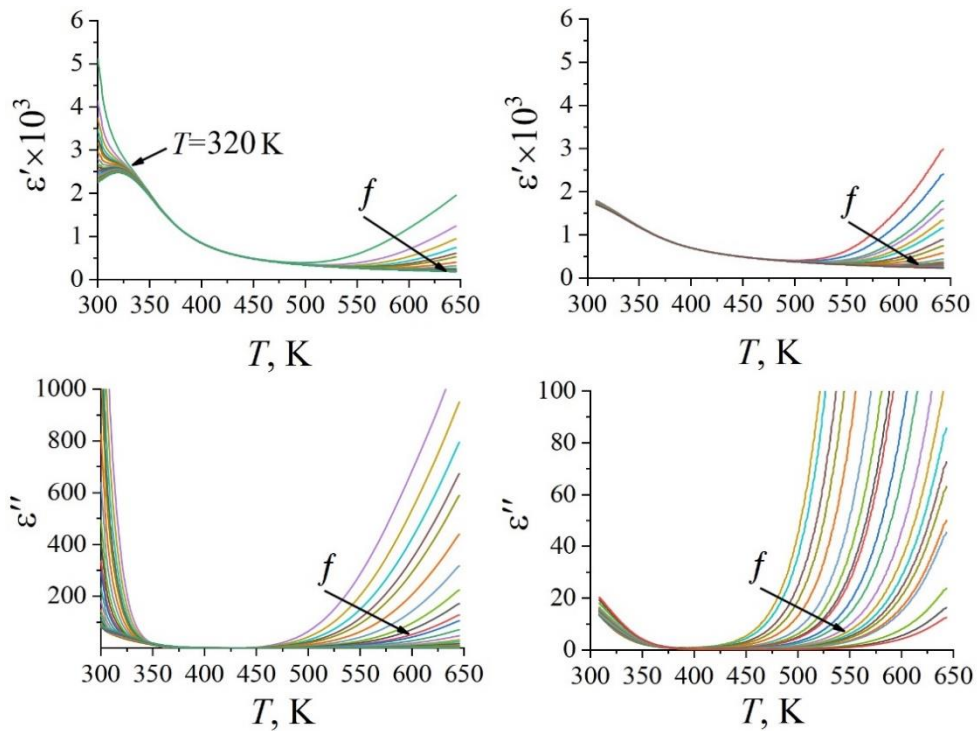


Рисунок 4.17 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.20$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

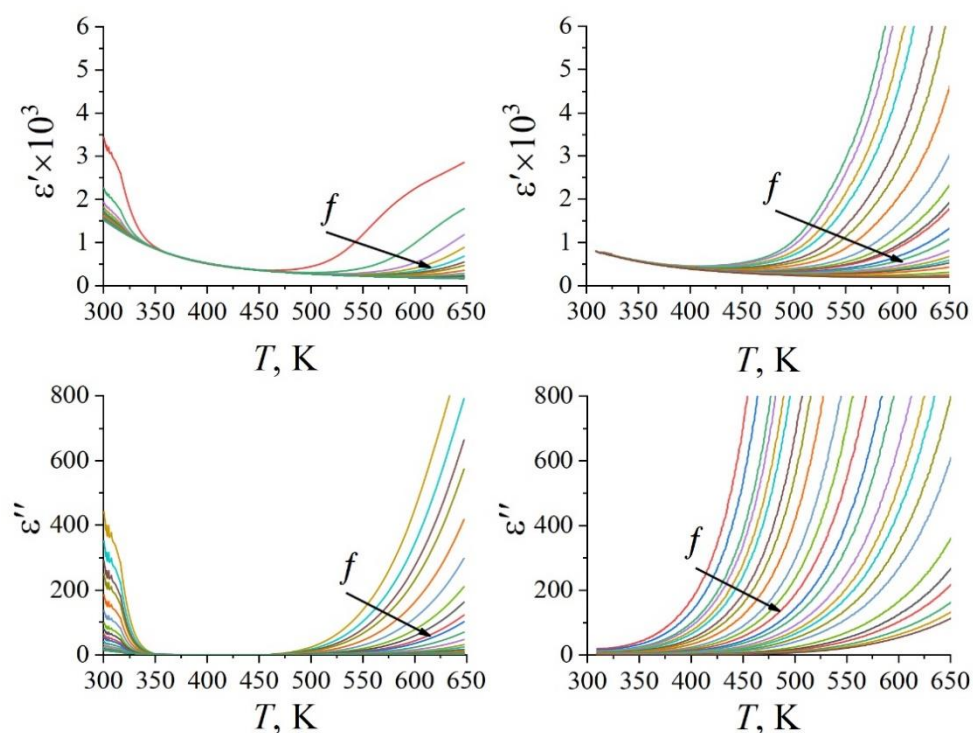


Рисунок 4.18 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.25$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

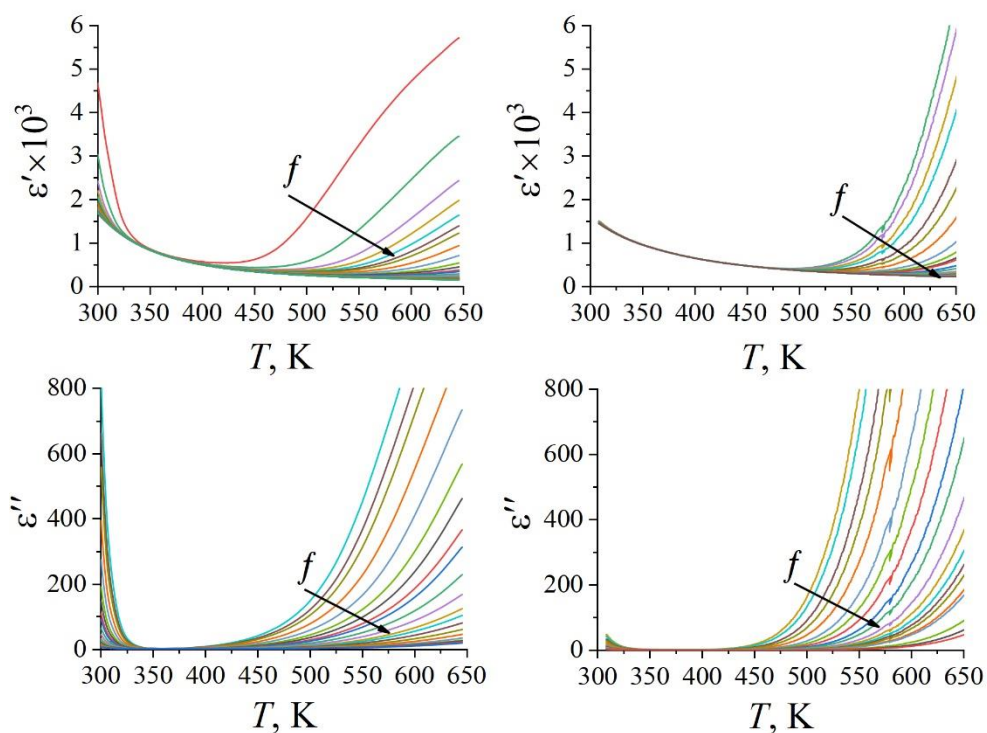


Рисунок 4.19 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.30$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

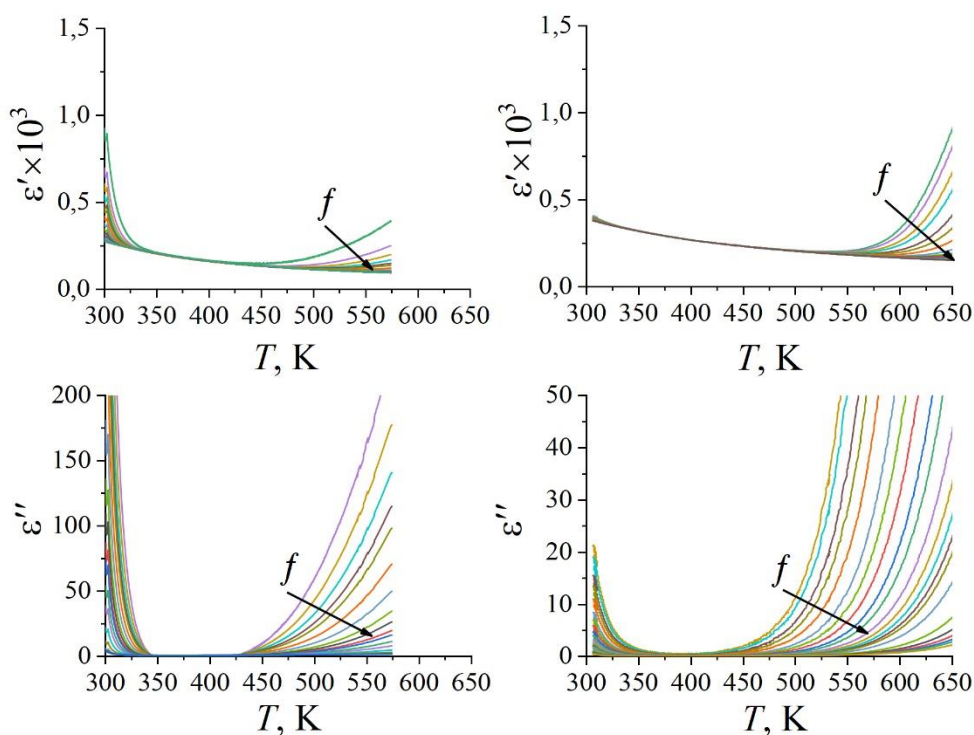


Рисунок 4.20 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ $x = 0.45$ полученных при $T = (300 \dots 650)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц без МА (слева), с предварительной МА (справа).

Для ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$, полученных при $T_{\text{сп}} = 1733$ К с предварительной МА и без неё, в нашей работе [А7] были исследованы зависимости ϵ' и ϵ'' от температуры, полученные (рисунки 4.14–4.20) на частотах измерительного поля $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц в диапазоне температур $T = (300 \dots 650)$ К.

На зависимости $\epsilon'(T)$, где $x = 0$, при $T = 400$ К (см. рисунок 4.14) формируется высокий несимметричный максимум, который связан с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, такой же максимум, формируется на зависимости $\epsilon''(T)$, что согласуется с более ранними работами, посвящёнными BaTiO_3 [102–104]. Дальнейший рост температуры приводит к резкому увеличению ϵ'' , усилению ϵ' и его частотной дисперсии, что связано с возрастанием проводимости. Такое же поведение сохраняется для ТР с $x > 0$, в том числе прошедших МА. Для ТР с одинаковым x , но прошедших МА, максимумы ϵ' и ϵ'' смещены (рисунок 4.21) в область более низких температур.

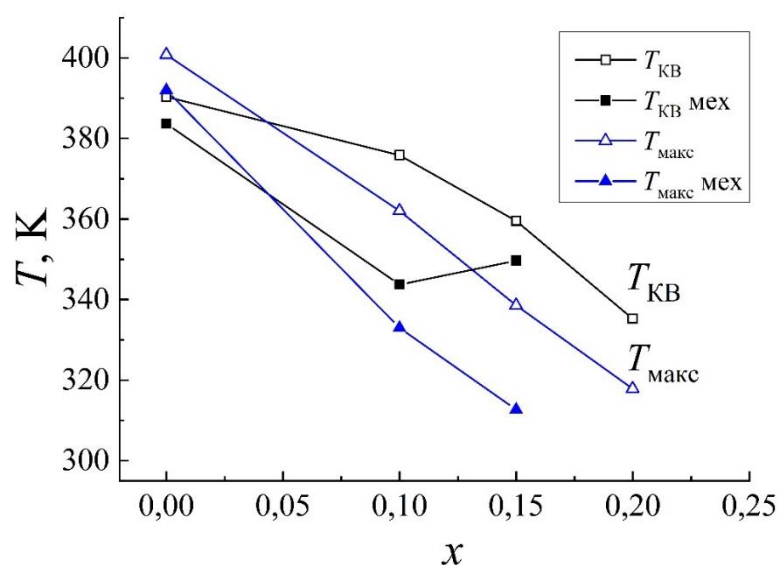


Рисунок 4.21 – Зависимость температуры максимума $T_{\text{макс}}$ ε' и T_{KB} от концентрации модификатора.

В составах с $x > 0$ температура Кюри-Вейса (T_{KB}) выше температуры максимума диэлектрической проницаемости, что свидетельствует о его размытии. Значения параметра размытия были рассчитаны по формуле

$$\varepsilon_m/\varepsilon = 1 + (T - T_m)^\gamma / 2\delta_\gamma^2 \quad (1 \leq \gamma \leq 2)$$

где δ_γ – параметр размытия, ε_m – значение диэлектрической проницаемости в максимуме T_m – температура максимума. Полученные значения представлены ниже (рисунок 4.22).

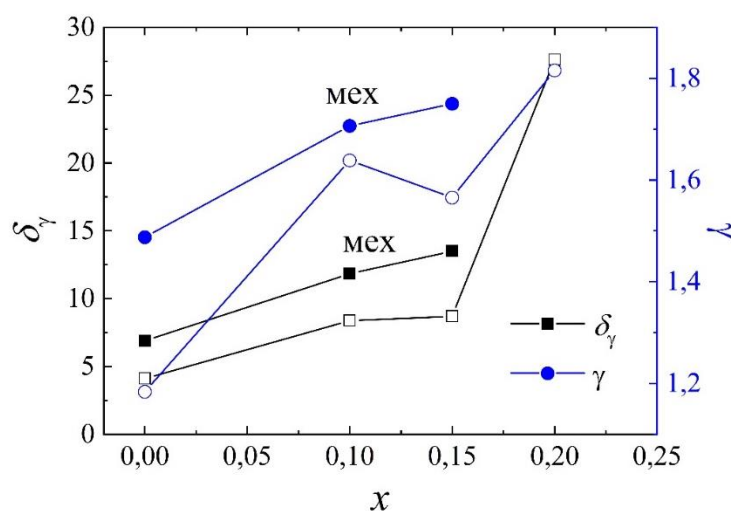


Рисунок 4.22 – Зависимость параметра размытия δ_γ от концентрации Zr^{4+} .

Значения для МА составов отмечены закрашенными значками.

Помимо снижения температуры максимума ε' , МА приводит к увеличению δ_γ , что можно объяснить уменьшением размеров полярных областей, что ранее отмечалось и в разделе 3.4.

При повышении концентрации модификатора x , наблюдается смещение максимума ε' в область более низких температур (рисунки 4.14 – 4.17). При концентрации $x > 0.20$ температура максимума опускается ниже комнатной и на спектрах $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ видны лишь фрагменты соответствующих максимумов. При $x = 0.10$; 0.15 или 0.20 эти твердые растворы начинают демонстрировать релаксорное поведение, при котором максимум $\varepsilon'(T)$ испытывает смещение в область более высоких температур при увеличении f .

Для исследования пьезосвойств ТР содержащие Zr^{4+} были подвергнуты "горячей" поляризации, вблизи температур Кюри. Поляризация происходила при величине поля $1,3$ кВ/мм, в результате чего отличный от нуля пьезомодуль d_{33} был обнаружен (таблица 4.2) в ТР с концентрациями модификатора $x = 0.10$ и $x = 0.15$.

Таблица 4.2 – Значения пьезомодуля d_{33} полученные при величине поля $1,3$ кВ/мм и комнатной температуре.

	ТР без предварительной МА	ТР с предварительной МА
$x = 0.10$	37 пКл/Н	17 пКл/Н
$x = 0.15$	94 пКл/Н	85 пКл/Н

Повышение концентрации Zr^{4+} приводит к усилению пьезоотклика, что ожидаемо вследствие снижения температуры Кюри. Видно, что ТР, полученные после МА, имеют меньшие значения пьезомодуля. Меньшие значения пьезомодуля объясняются необратимыми процессами переключения поляризации в малых полярных областях материала.

Изменение в кластеризации структуры вследствие температурно-временного интервала спекания и процедур механоактивации в твёрдых

растворах $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ с $x = 0.10 \dots 0.45$ приводит к возрастанию относительной плотности, повышению однородности, снижению пористости микроструктуры и, как следствие, к уменьшению диэлектрических потерь в области высоких температур и снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости.

Эти результаты позволили сформулировать **третье** научное положение.

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, а также уменьшения размеров полярных областей, что приводит к снижению температуры максимума диэлектрической проницаемости и усилению его размытия при $x = 0.10 \dots 0.15$.

4.2 Твёрдые растворы титаната-цирконата бария, модифицированные ниобатом серебра

Рентгенофазовый анализ показал, что, все ТР кристаллизовались в структуре перовскита, при некоторых концентрациях наблюдаются следы примеси (рисунок 4.23).

Симметрия всех ТР вследствие малого искажение перовскитовой ячейки и неоднозначного расщепления дифракционных пиков обозначена как пск с параметром ячейки $a = 4,044 \text{ \AA}$. Для ряда ТР обнаружены следы примесного соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (4%) [105] (рисунки 4.25, 4.26, 4.28).

На ведение всего 3 мол. % AgNbO_3 приводит к увеличению *FWHM* и формированию нескольких ТР с близким параметром a (рисунок 4.25). Такое же поведение наблюдается и для остальных групп ТР. При 9 мол. % AgNbO_3 выделяются два неоднородных ТР с параметрами ячейки $a_1 = 4.04 \text{ \AA}$, $a_2 = 4.06 \text{ \AA}$, причём объем последней фракции больше, чем фракции с параметром ячейки $4.04 \text{ \AA}$ [A4].

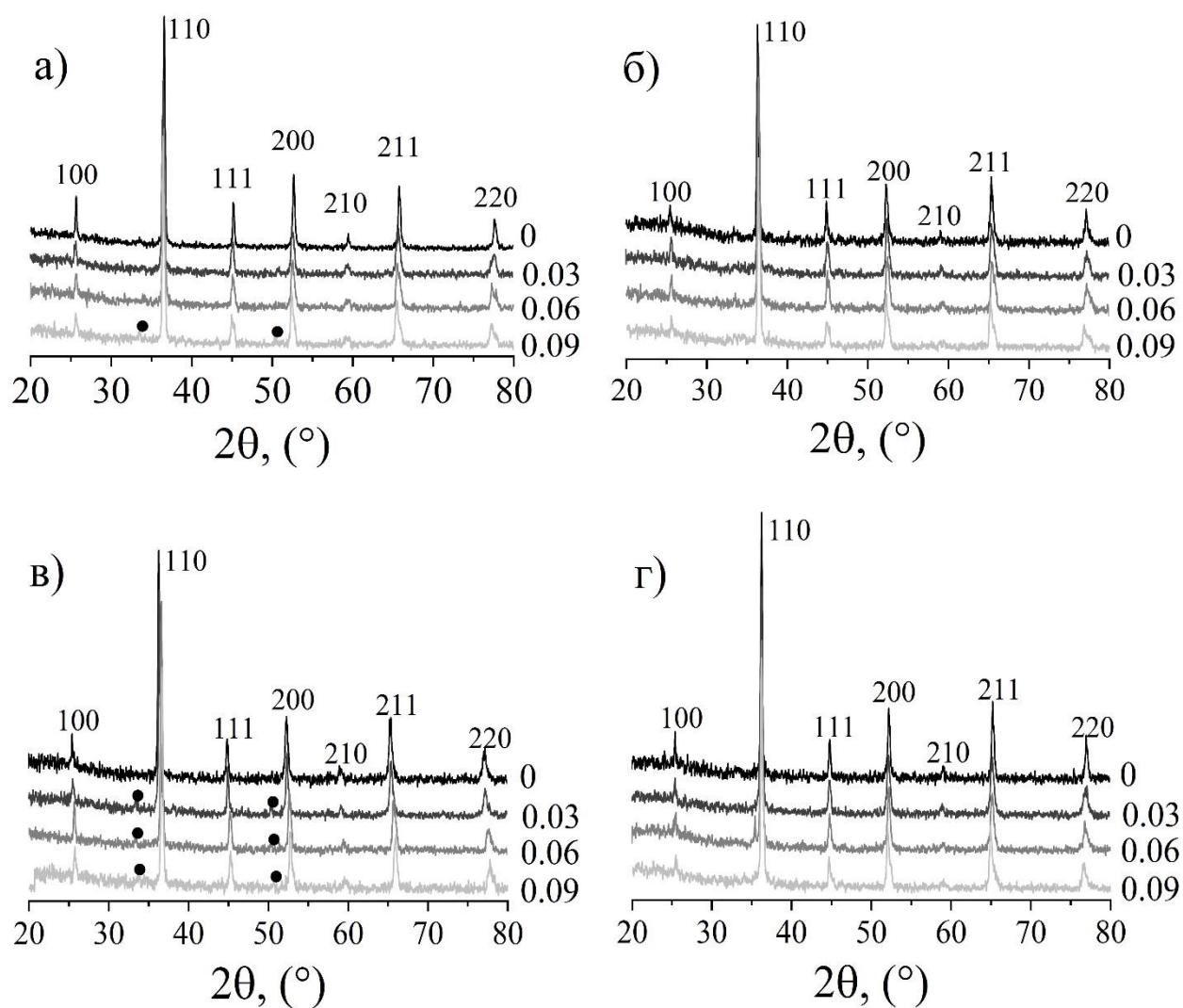


Рисунок 4.23 – Фрагменты дифрактограмм ТР

а) $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, б) $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$

в) $(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$, г) $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$.

Точкой отмечены линии соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

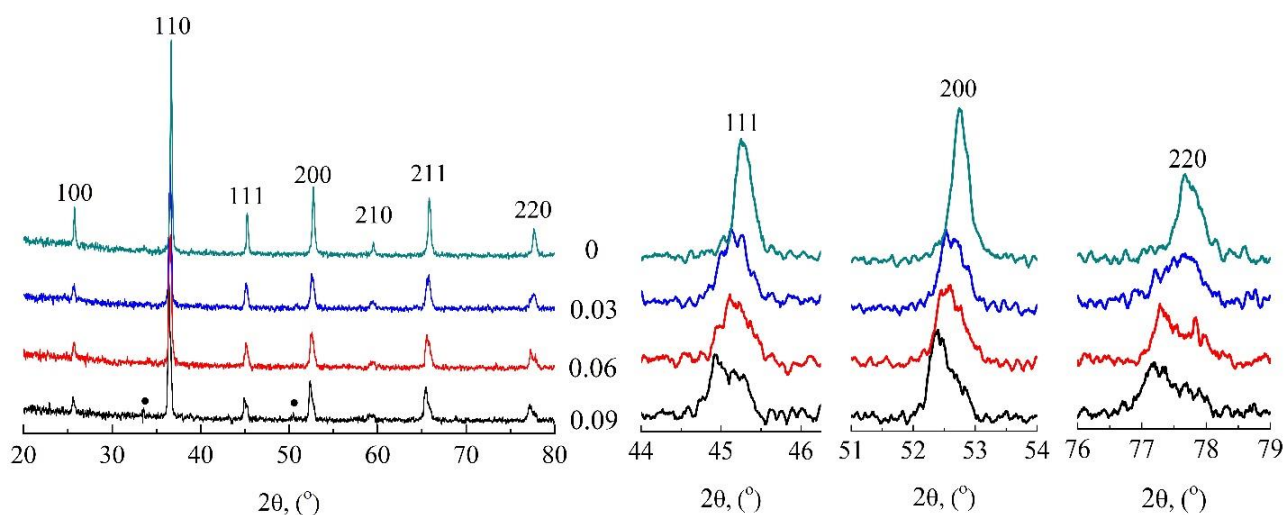


Рисунок 4.24 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ в интервале $2\theta = (20\dots80)^\circ$ и дифракционные пики 111, 200, 220 в увеличенном масштабе. Концентрации модификатора указаны вблизи дифрактограмм. Точкой отмечены линии соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

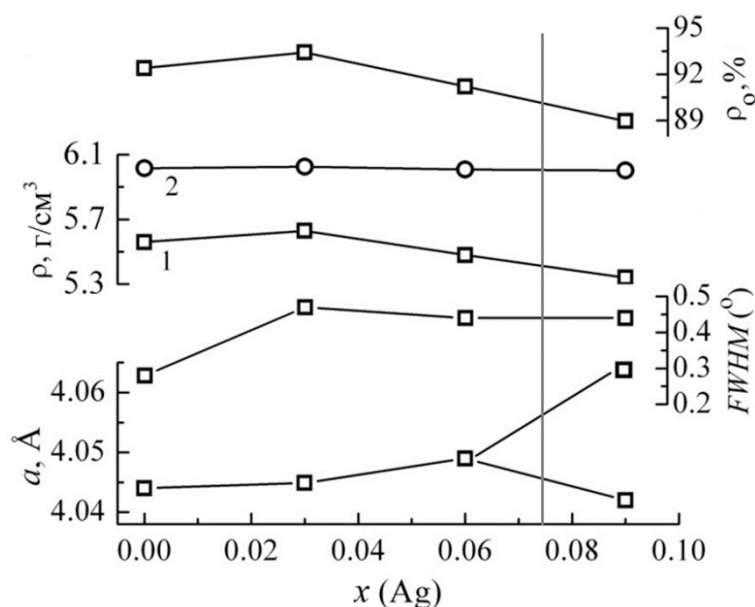


Рисунок 4.25 – Параметр ячейки, a , полуширина $FWHM$ дифракционного пика 200, экспериментальная (1), рентгеновская (2) и относительная плотности ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$. Линия показывает примерную область где происходит разделение на две фазы.

Небольшое увеличение параметра ячейки не может быть следствием замещения $\text{Ag}^{1+} \rightarrow \text{Ba}^{2+}$, так как ионный радиус Ag^{1+} значительно меньше ионного радиуса Ba^{2+} (1.13 Å и 1.38 Å [90]), соответственно. Согласно эмпирическим правилам изоморфизма разность ионных радиусов взаимно замещающих ионов не должна превышать 15 % от меньшей величины, в этом случае она составляет 22 %. Препятствует образованию ТР замещения и разность ЭО этих катионов [91]: ЭО Ba = 0,89, ЭО Ag = 1,93, $\Delta\text{ЭО} = 1,04$ при допустимой величине 0,4. При общей неоднородности ТР с 3 мол. % AgNbO_3 плотность керамики повысилась.

На дифрактограмме исходного ТР $\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3$ (рисунок 4.26) вблизи дифракционных пиков 111 и 220 видны сателлиты, что является признаком ближнего порядка. Расслоение ТР на два неоднородных ТР происходит так же, как и в предыдущем случае, уже при добавлении 3 мол. % AgNbO_3 , плотность керамики при этом уменьшается, в отличие от ТР $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3$.

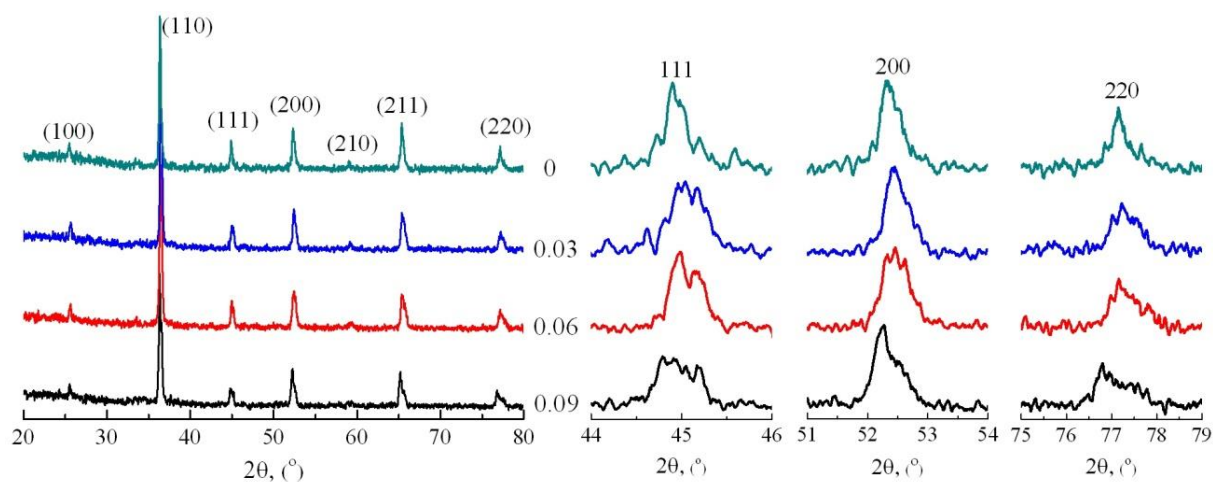


Рисунок 4.26 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ в интервале $2\theta = (20 \dots 80)^\circ$ и дифракционные пики 111, 200, 220 в увеличенном масштабе.

Зависимости параметра ячейки, полуширины дифракционного пика 200 и плотности керамики ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ от концентрации AgNbO_3 приведены далее (рисунок 4.27).

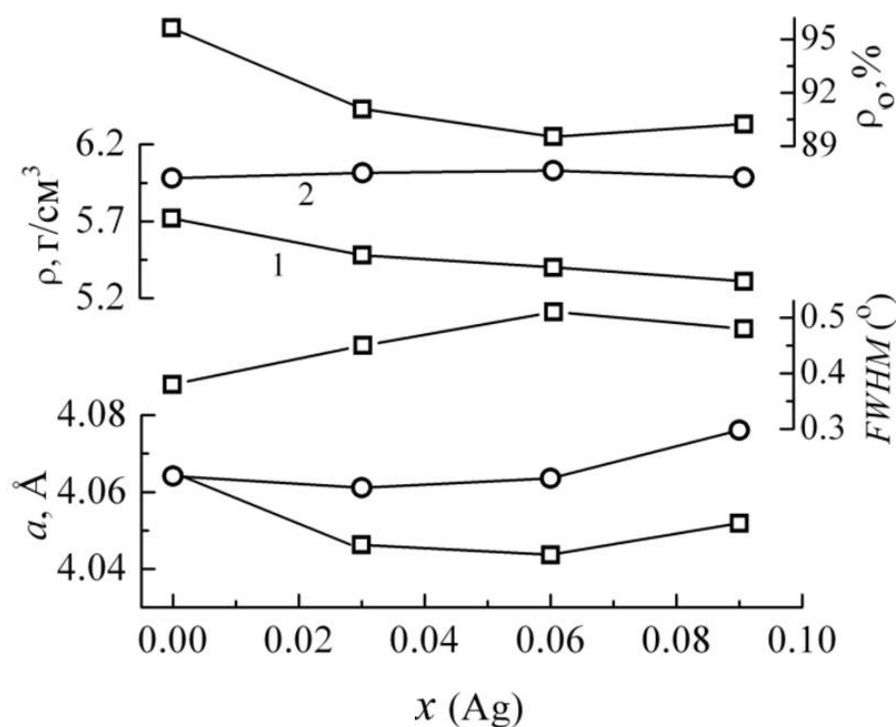


Рисунок 4.27 – Параметр ячейки, a , полуширина $FWHM$ дифракционного пика 200, экспериментальная (1), рентгеновская (2) и относительная плотности ТР $(1 - x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$.

Дифракционные пики исходного ТР $\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3$ двойные (рисунок 4.28), они соответствуют сосуществованию двух псевдокубических фаз, параметры ячейки которых $a_1 = 4,072 \text{ \AA}$ и $a_2 = 4,062 \text{ \AA}$. На дифрактограммах модифицированных ТР видны слабые пики соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, относительная интенсивность которых составляет 6 при $x = 0.03$, 4 при $x = 0.06$ и 9 при $x = 0.09$. Присутствие этого соединения указывает на нарушение стехиометрии в сторону увеличения концентрации Zr^{4+} , наибольшей в последнем ТР. Это привело к увеличению параметра ячейки и сдвигу дифракционных пиков ТР с $x = 0.09$ в область меньших углов 2θ .

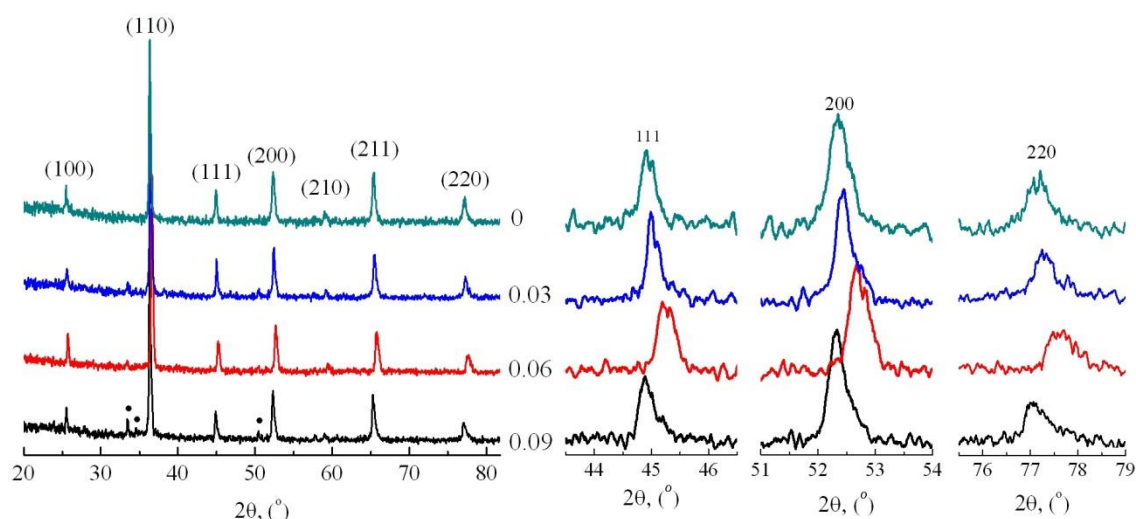


Рисунок 4.28 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ в интервале $2\theta = (20\ldots 80)^\circ$ и дифракционные пики 111, 200, 220 в увеличенном масштабе. Точками отмечены дифракционные пики соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

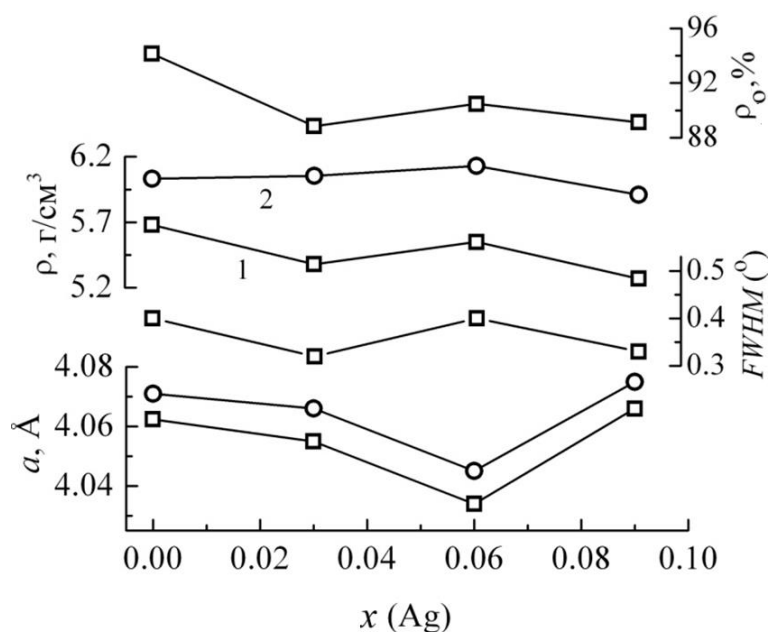


Рисунок 4.29 – Параметр ячейки, a , полуширина $FWHM$ дифракционного пика 200, экспериментальная (1), рентгеновская (2) и относительная плотности ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$.

Видно, что дифракционные пики исходного ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ двойные, они соответствуют сосуществованию двух псевдокубических фаз, параметры ячейки которых $a_1 = 4,076 \text{ \AA}$ и $a_2 = 4,051 \text{ \AA}$ (рисунок 4.28). На дифрактограммах модифицированных ТР видны слабые пики соединения $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, относительная интенсивность которых составляет 4 при $x = 0.09$. Это привело к увеличению параметра ячейки и сдвигу дифракционных пиков ТР с $x = 0.09$ в область меньших углов 2θ .

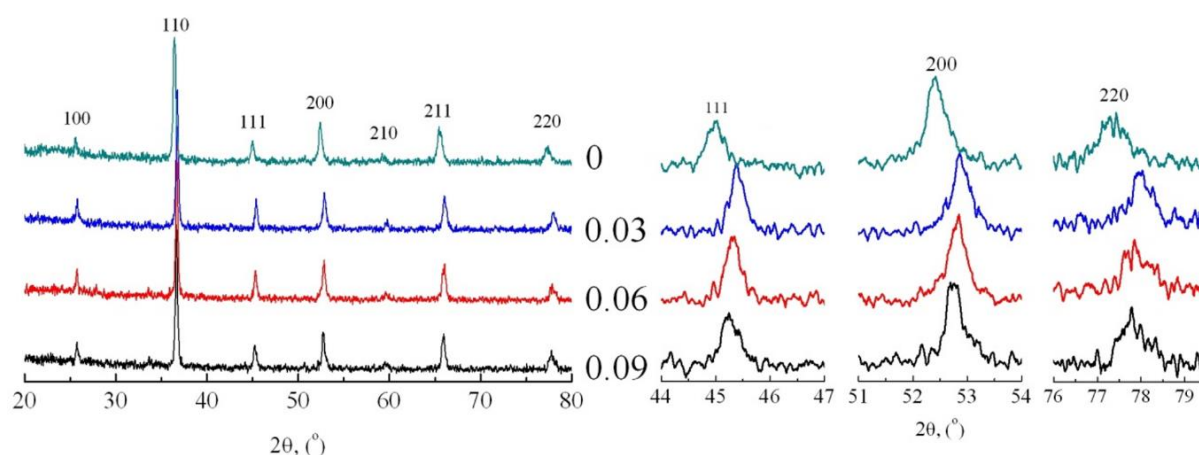


Рисунок 4.30 – Фрагменты дифрактограмм ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ в интервале $2\theta = (20...80)^\circ$ и дифракционные пики 111, 200, 220 в увеличенном масштабе.

Можно заметить, что при образовании непрерывного ряда ТР зависимость рентгеновской плотности от x является линейной, как в ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$. В противном случае $\rho(x)$ имеет отклонения от линейности в ту или иную сторону, как в двух других ТР.

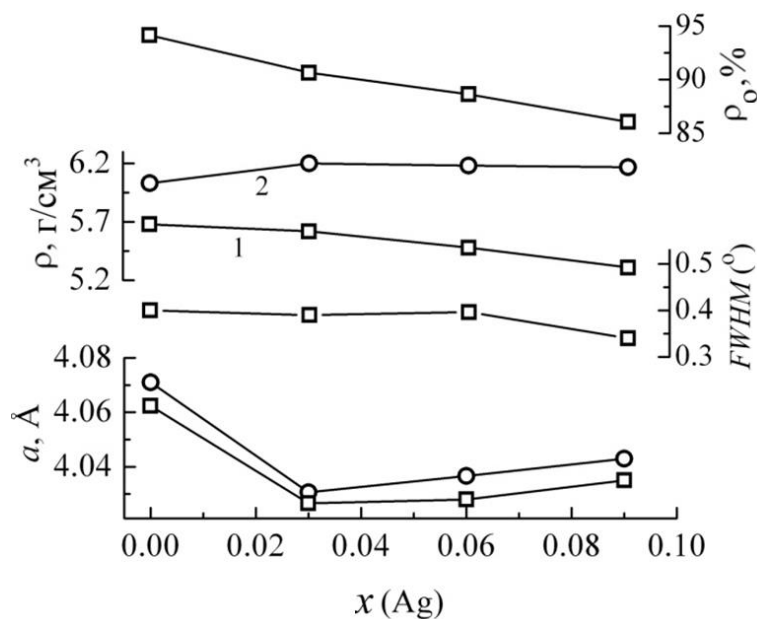


Рисунок 4.31 – Параметр ячейки, a , полуширина $FWHM$ дифракционного пика 200, экспериментальная (1), рентгеновская (2) и относительная плотности ТР $(1 - x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$.

Результаты исследования микроструктуры показали, что ландшафт всех ТР мелкозернистый, присутствуют поры, фрагменты сколов представлены далее (рисунки 4.32 – 4.35).

Для всех групп опытных образцов ТР скол керамики в равной степени проходит по объёму зерна и межзёренным границам, что говорит об их сопоставимой прочности. Границы зёрен слабо различимы, из-за чего сложно определить их топологию. Во всех ТР можно отметить неоднородность зёрненного ландшафта. Диаметр D крупных и мелких зёрен отличаются на порядок, вблизи пор упаковка зёрен становится более рыхлой, наблюдается больше мелких зёрен, диаметр таких зёрен отличаются на несколько порядков. Поры выступают в роли «стоков» вакансий и дислокаций, стимулирующих рост кристаллитов и их конгломератов.

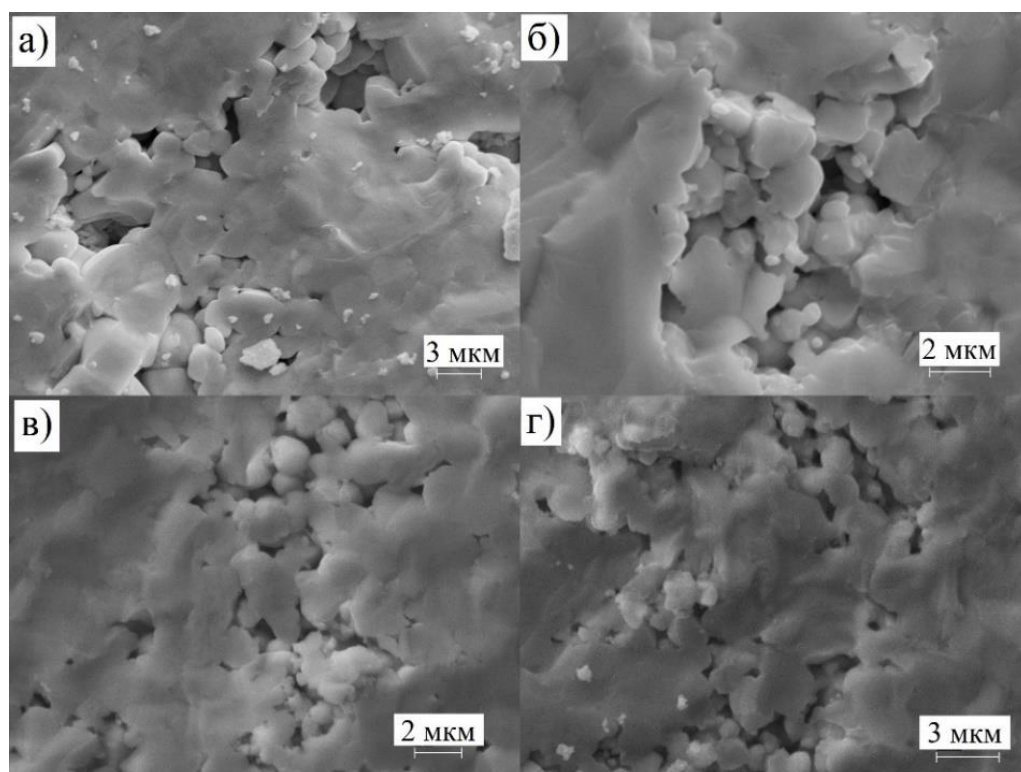


Рисунок 4.32 – Микроструктура поверхности скола ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ а) $x = 0$; б) $x = 0.03$; в) $x = 0.06$; г) $x = 0.09$

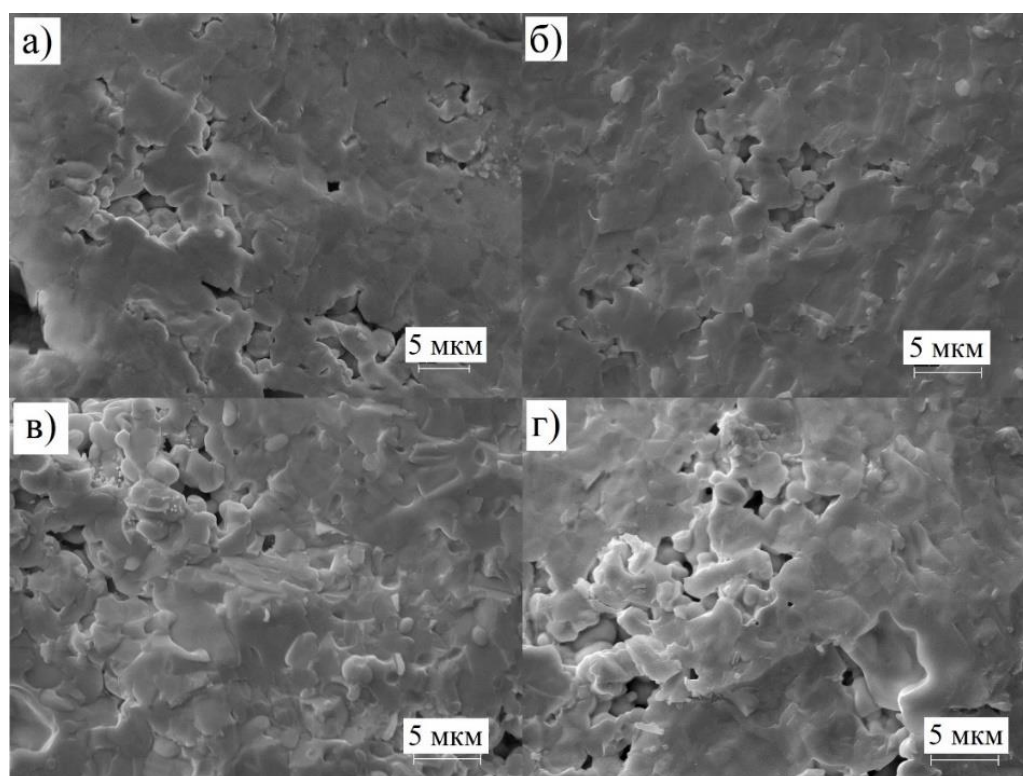


Рисунок 4.33 – Микроструктура поверхности скола ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ а) $x = 0$; б) $x = 0.03$; в) $x = 0.06$; г) $x = 0.09$

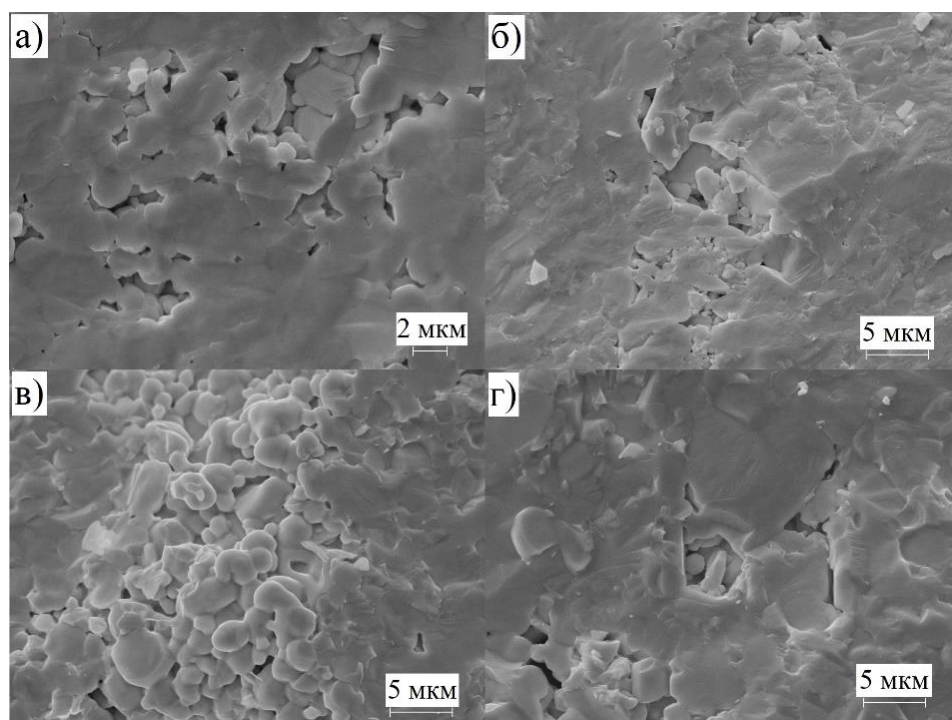


Рисунок 4.34 – Микроструктура поверхности скола ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ а) $x = 0$; б) $x = 0.03$; в) $x = 0.06$; г) $x = 0.09$

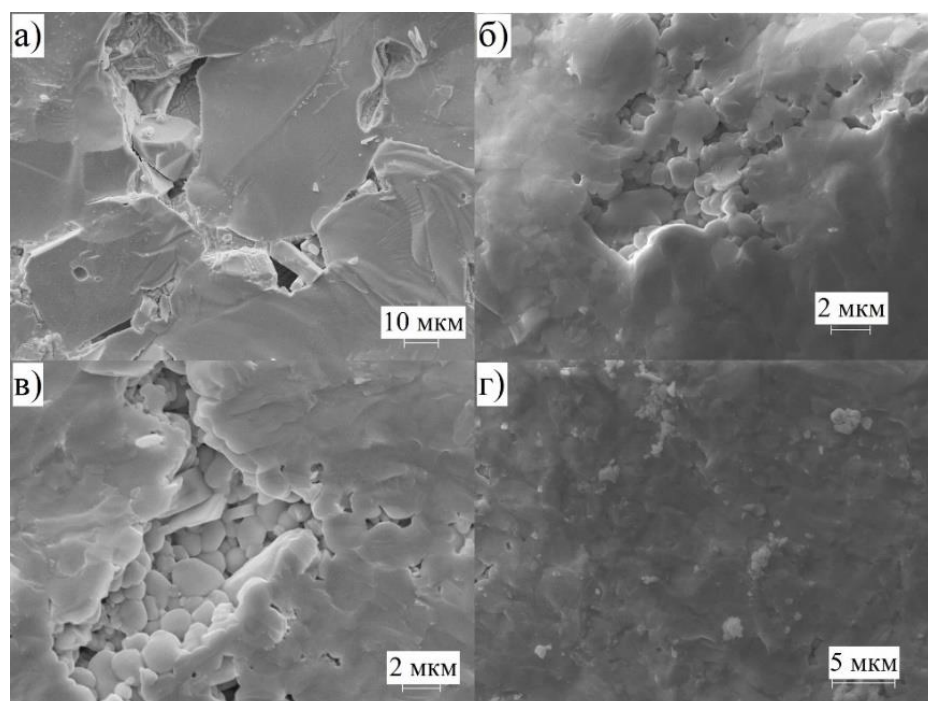


Рисунок 4.35 – Микроструктура поверхности скола ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ а) $x = 0$; б) $x = 0.03$; в) $x = 0.06$; г) $x = 0.09$

Для ТР, содержащих в своём составе AgNbO_3 может реализовываться другой сопутствующий механизм роста мелких зёрен неправильной формы. При этом частицы AgNbO_3 сами могут выступать в роли центров кристаллизации. Такой процесс, с одной стороны, может привести к снижению среднего D зёрен, с другой, к дестабилизации зёрненной структуры и большей неоднородности. Полученные значения плотности для ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 + x\text{AgNbO}_3$ говорят о высокой роли второго механизма, так введение небольшой доли AgNbO_3 - 3 мол. % приводит к повышению общей плотности ТР с 92 % до 93,4 %, за счёт образования новых центров кристаллизации. Но дальнейшее повышение доли AgNbO_3 до 6 мол. % и 9 мол. % приводит к снижению плотности ТР 93,4 % $\rightarrow$ 91,2 % $\rightarrow$ 88,9 %. Эффект снижения плотности при повышении доли AgNbO_3 наблюдается и для ТР с большим содержанием Zr, что также указывает на повышение неоднородности ТР.

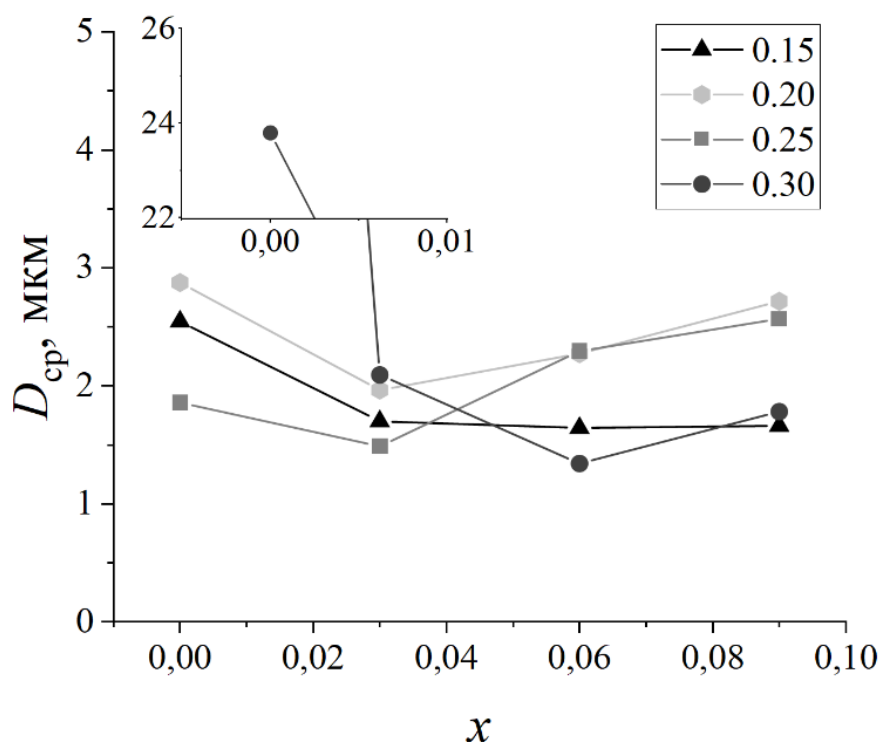


Рисунок 4.36 – Зависимость среднего диаметра зёрен $D_{\text{ср}}$ от концентрации модификатора. Линии соединяют ТР одинаковой долей Zr^{4+} .

При концентрации модификатора $x = 0.09$ наблюдаются вкрапления мелких кристаллитов отличающихся по форме от основной массы зёрен (см. рисунок 4.32 (г) и 4.35 (г)). Их присутствие свидетельствует о наличии примесной фазы, которая может быть связана с не вошедшим в реакцию AgNbO_3 , что хорошо соотносится с результатами рентгеноструктурного анализа.

Для всех групп опытных образцов ТР наблюдается снижение $D_{\text{ср}}$ при введении малых концентраций AgNbO_3 с $x = 0.03$ (рисунок 4.36 и таблица 4.3).

Дальнейшее повышение концентрации AgNbO_3 ведёт к нелинейному изменению $D_{\text{ср}}$, так для ТР с долей $\text{Zr}^{4+} = 0.15$ параметр $D_{\text{ср}}$ не испытывает значительных изменений, а для групп ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.20$ и $\text{Zr}^{4+} = 0.25$, наблюдается его небольшой рост. Группа ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.30$ в отсутствии модификатора отличается крупным размером зёрен, который снижается при введении AgNbO_3 до значений схожих с другими ТР.

Таблица 4.3 – Зависимость среднего диаметра зёрен $D_{\text{ср}}$ (мкм) керамики ТР от концентрации модификатора AgNbO_3 и долей Zr^{4+}

Доля AgNbO_3	$\text{Zr}^{4+} = 0.15$	$\text{Zr}^{4+} = 0.20$	$\text{Zr}^{4+} = 0.25$	$\text{Zr}^{4+} = 0.30$
x	Средний диаметр зерна $D_{\text{ср}}$, мкм			
0	2,55	2,87	1,86	23,79
0.03	1,70	1,96	1,48	2,09
0.06	1,64	2,27	2,29	1,34
0.09	1,66	2,72	2,57	1,78

Далее показаны зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$, полученные на частотах измерительного поля $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц (рисунке 4.36 - 4.4).

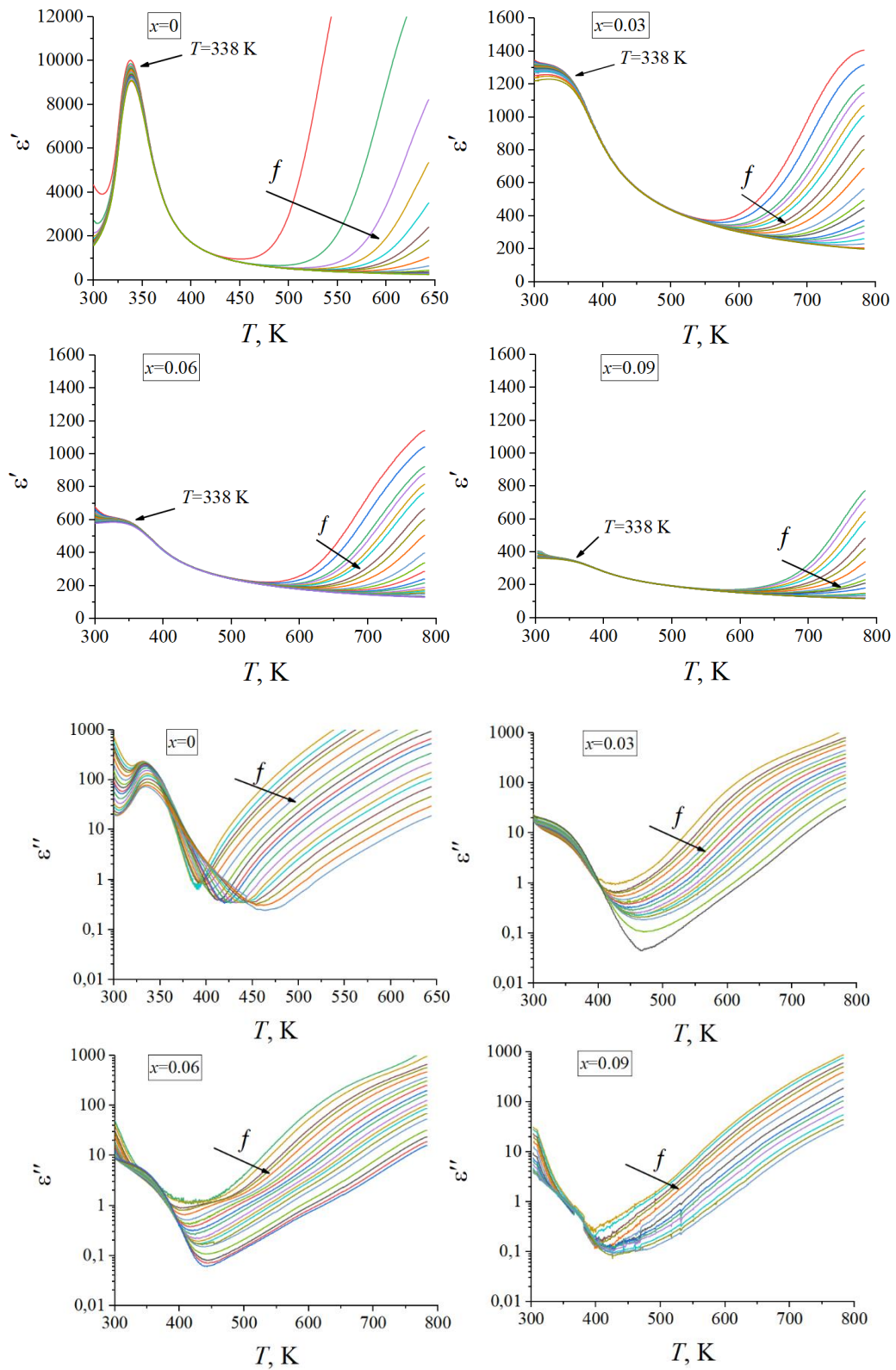


Рисунок 4.37 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР
 $(1-x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0; 0.03; 0.06; 0.09$
 при $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученных в режиме охлаждения.

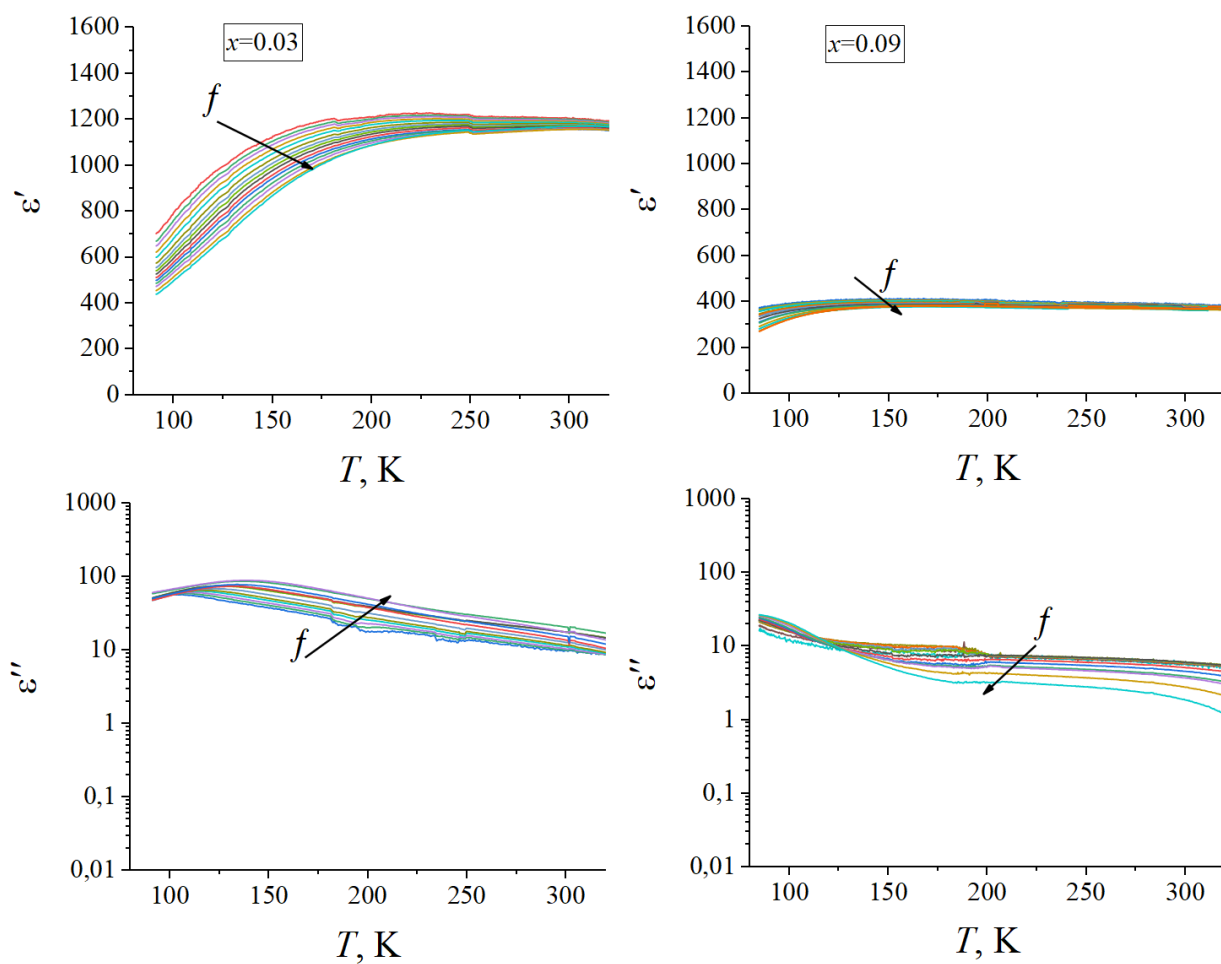


Рисунок 4.38 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР

$(1 - x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0.03; 0.09$

при $T = (80 \dots 320)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц.

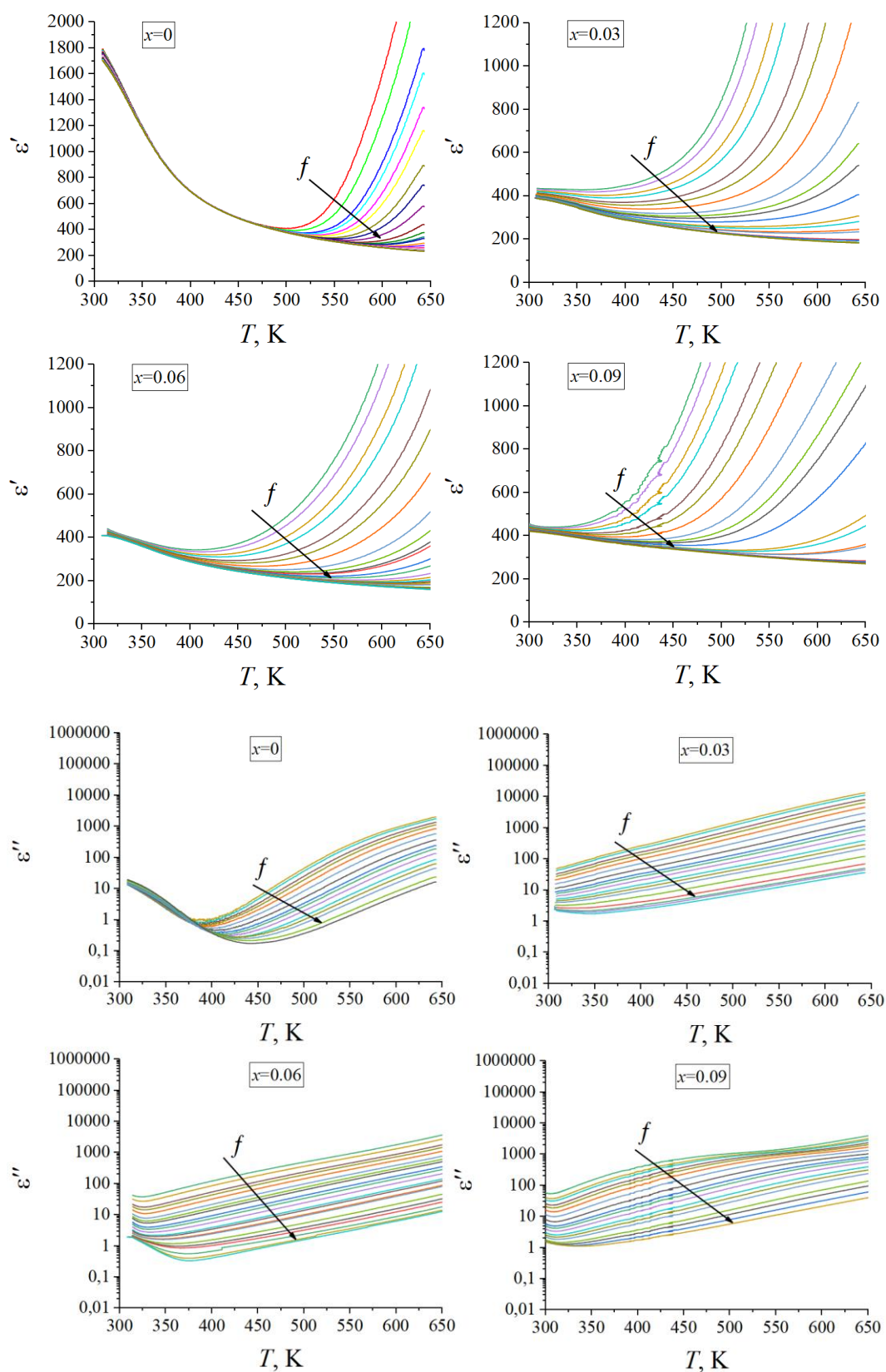


Рисунок 4.39 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0; 0.03; 0.06; 0.09$ при $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученных в режиме охлаждения.

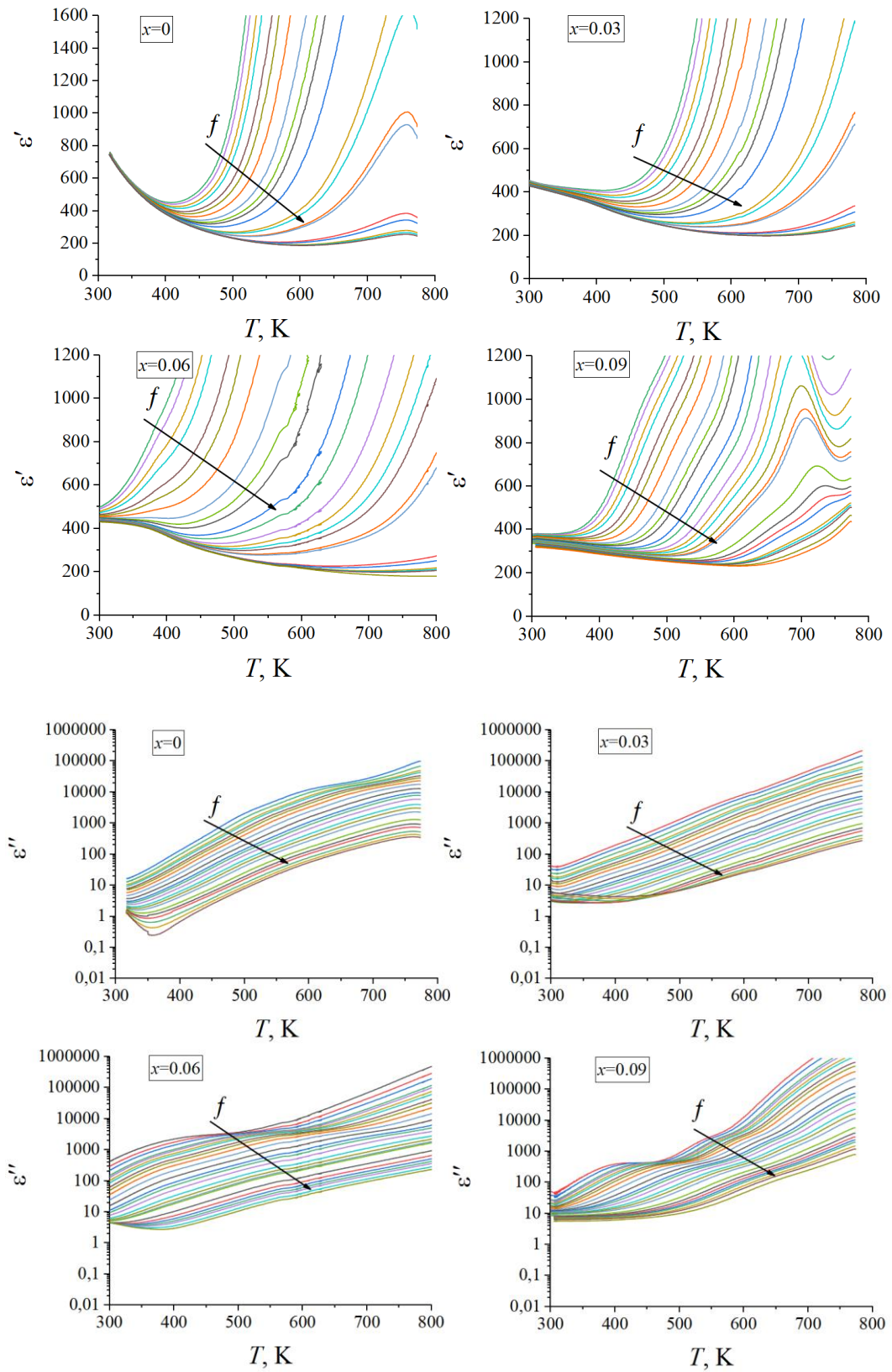


Рисунок 4.40 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР

$(1-x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0; 0.03; 0.06; 0.09$ при $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученных в режиме охлаждения.

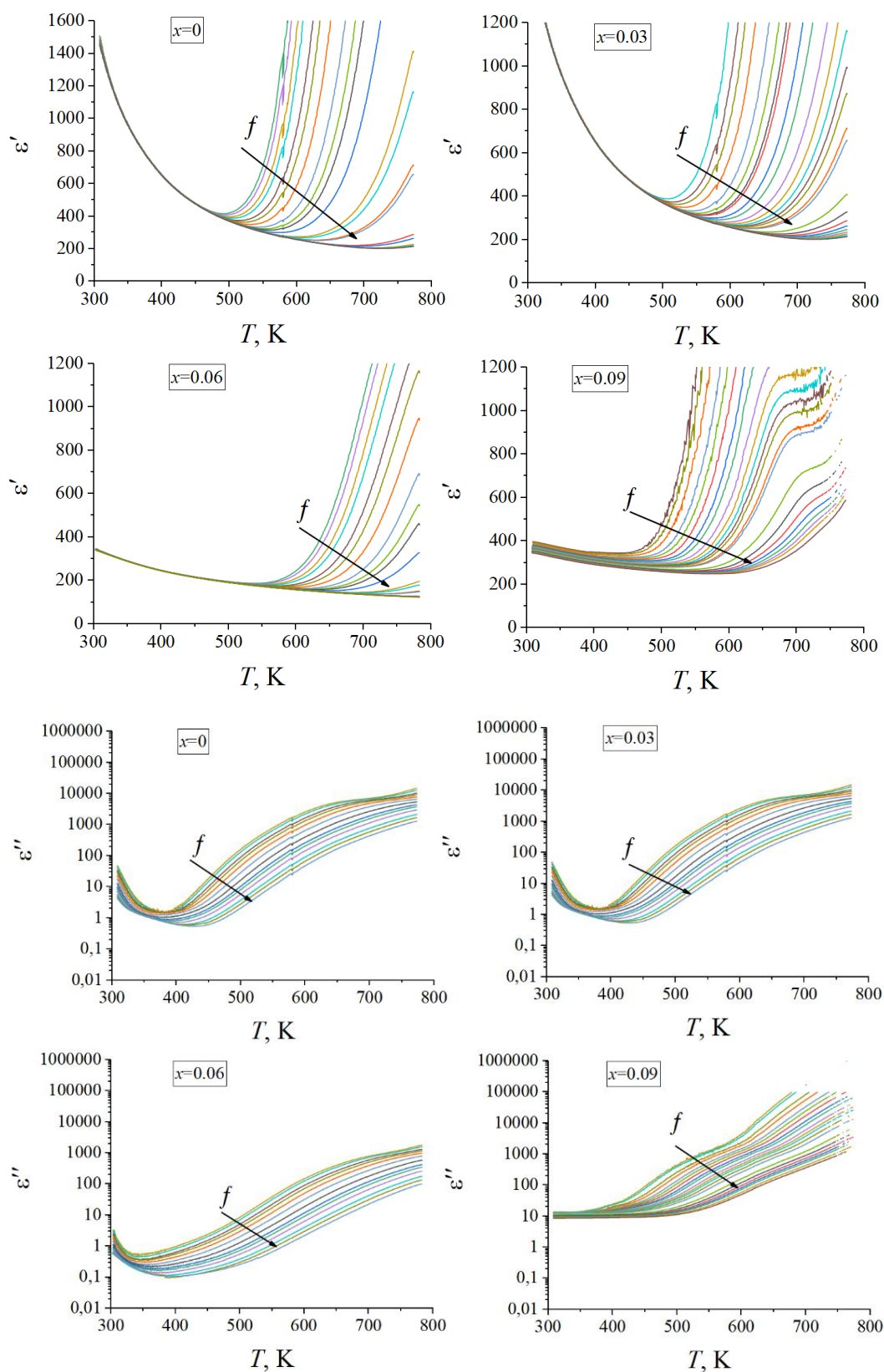


Рисунок 4.41 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0; 0.03; 0.06; 0.09$ при $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц,
 полученных в режиме охлаждения.

Максимум ε' наблюдается при $T = 338$ К, связан с переходом ТР в состояние типа дипольного стекла (см. рисунок 4.37). Температура максимума ε' смещается в область более высоких значений с увеличением частоты измерительного поля, что характерно для релаксоров и дипольных стёкол. В приведённом выше диапазоне температур изменения ε'' также соответствуют поведению этой величины характерному для области сегнетоэлектрического ФП [28, 106]. В ТР с $x \neq 0$ наблюдается образование широкого максимума. Высота этого максимума уменьшается с увеличением концентрации AgNbO_3 . При концентрациях $x \neq 0$ (рисунки 4.37, 4.38, 4.42) формирование этого максимума происходит при $T = 338$ К, что совпадает с температурой ФП из сегнетоэлектрической фазы в антисегнетоэлектрическую фазу в AgNbO_3 [107]. Зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ для ТР с $x \neq 0$ при $f = 10^3$ Гц (рисунок 4.41).

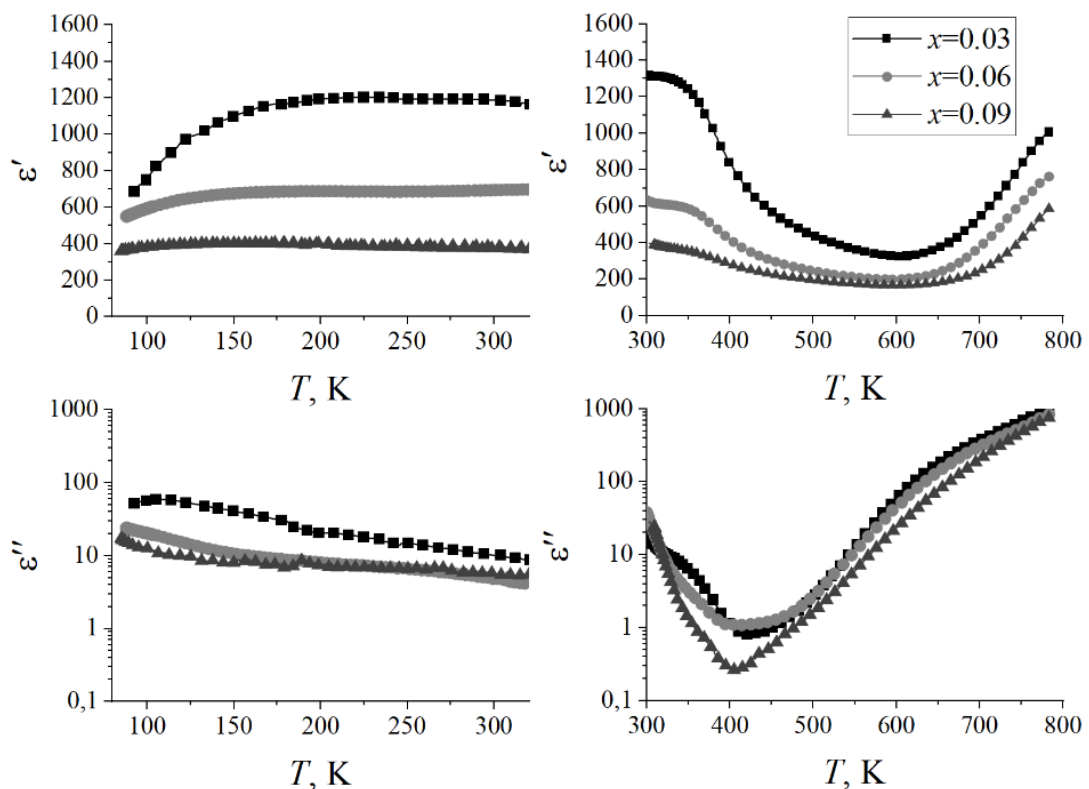


Рисунок 4.42 – Зависимости $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ ТР

$(1 - x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ при $x = 0.03; 0.06; 0.09$ при $f = 10^3$ Гц, полученных в режиме охлаждения.

По мере увеличения концентрации x размытый максимум расширяется, и его низкотемпературный участок смещается в область ещё более низких температур (рисунок 4.38). Далее наблюдается увеличение частотной дисперсии, что может свидетельствовать о переходе ТР в состояние застывшего дипольного стекла. Аналогичное поведение можно наблюдать в ТР $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ при $x > 0.15$, где при таких концентрациях, в соответствии с фазовой диаграммой [40], происходит переход из сегнетоэлектрической фазы в смешанную.

Для групп ТР содержащих более 0.15 мол. % Zr^{4+} температура ФП находится ниже 300 К и на зависимостях удаётся пронаблюдать $\varepsilon'(T)$, $\varepsilon''(T)$ участки спада диэлектрической проницаемости вблизи $T = 300$ К. Для системы модифицированных ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.20$, значения ε' в диапазоне $T = (300...350)$ К остаются практически неизменны $\varepsilon' \approx 420$ при 10^3 Гц во всём диапазоне концентраций модификатора, что отличает их поведение от ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.15$. В модифицированных ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.25$ близки к ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.20$ и только при концентрации модификатора $x = 0.09$ опускаются до значений $\varepsilon' \approx 380$. Для групп ТР содержащих $\text{Zr}^{4+} = 0.30$ наблюдается небольшое снижение ε' вблизи $T = (300...350)$ К по мере увеличения доли AgNbO_3 . Для всех групп ТР отмечается снижение диэлектрической проницаемости вблизи комнатной температуры. При возрастании T наблюдается резкое увеличению ε' , ε'' и усиление диэлектрического отклика, а также его частотной дисперсии, что связано с ростом проводимости.

Далее обсуждаются диэлектрические характеристики в диапазоне температур $T = (15...350)$ К (рисунок 4.43–4.46). Для ТР системы $(1 - x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ наблюдается диэлектрическая релаксация свидетельствующая о переходе в состояние дипольного стекла, при дальнейшем охлаждении наблюдается снижение диэлектрической проницаемости и усиление частотной дисперсии, что говорит о заморозке дипольного стекла.

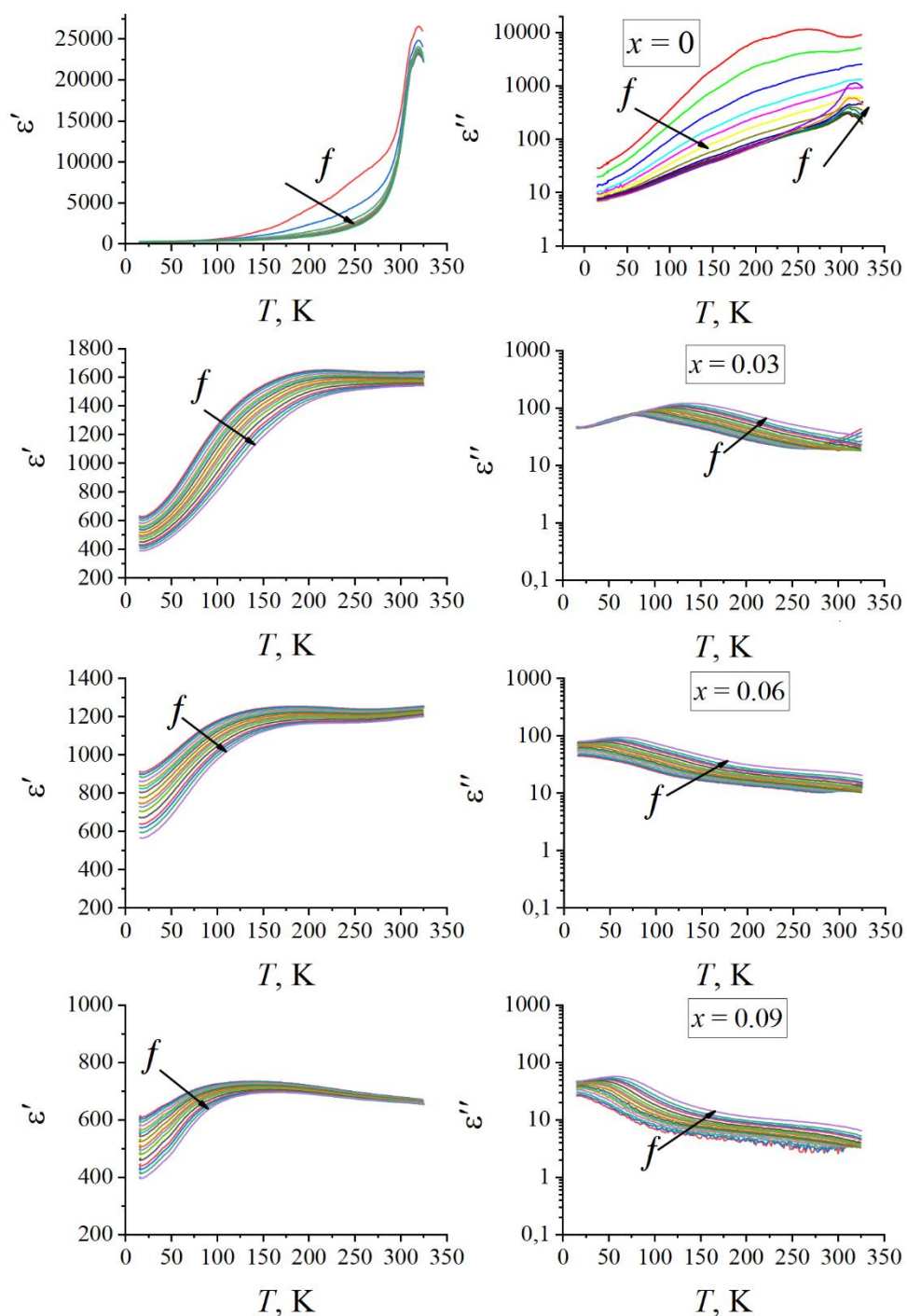


Рисунок 4.43 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $(1 - x)\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.15}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ при $T = (15 \dots 350)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученные в режиме нагрева.

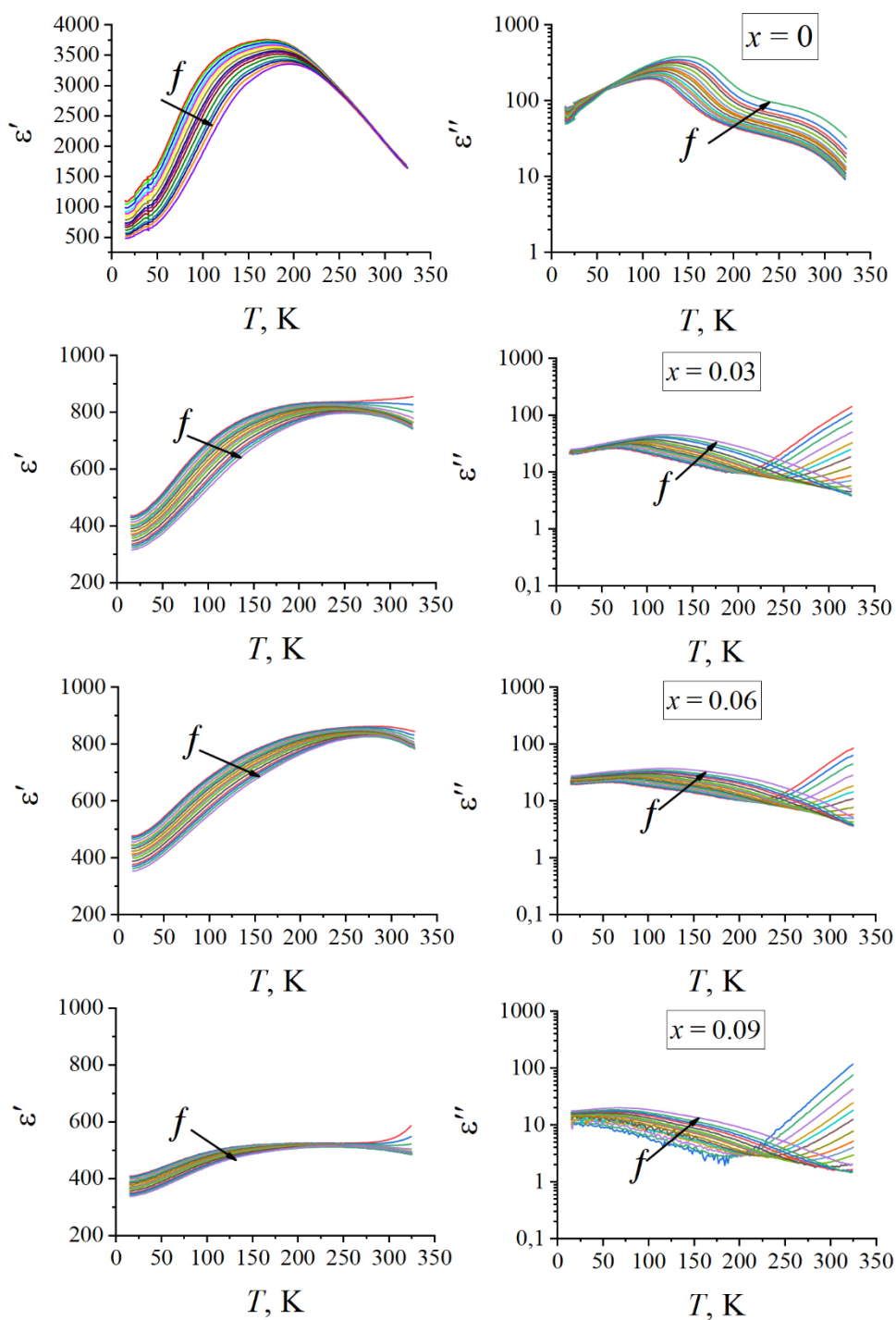


Рисунок 4.44 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ при $T = (15 \dots 350)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученные в режиме нагрева.

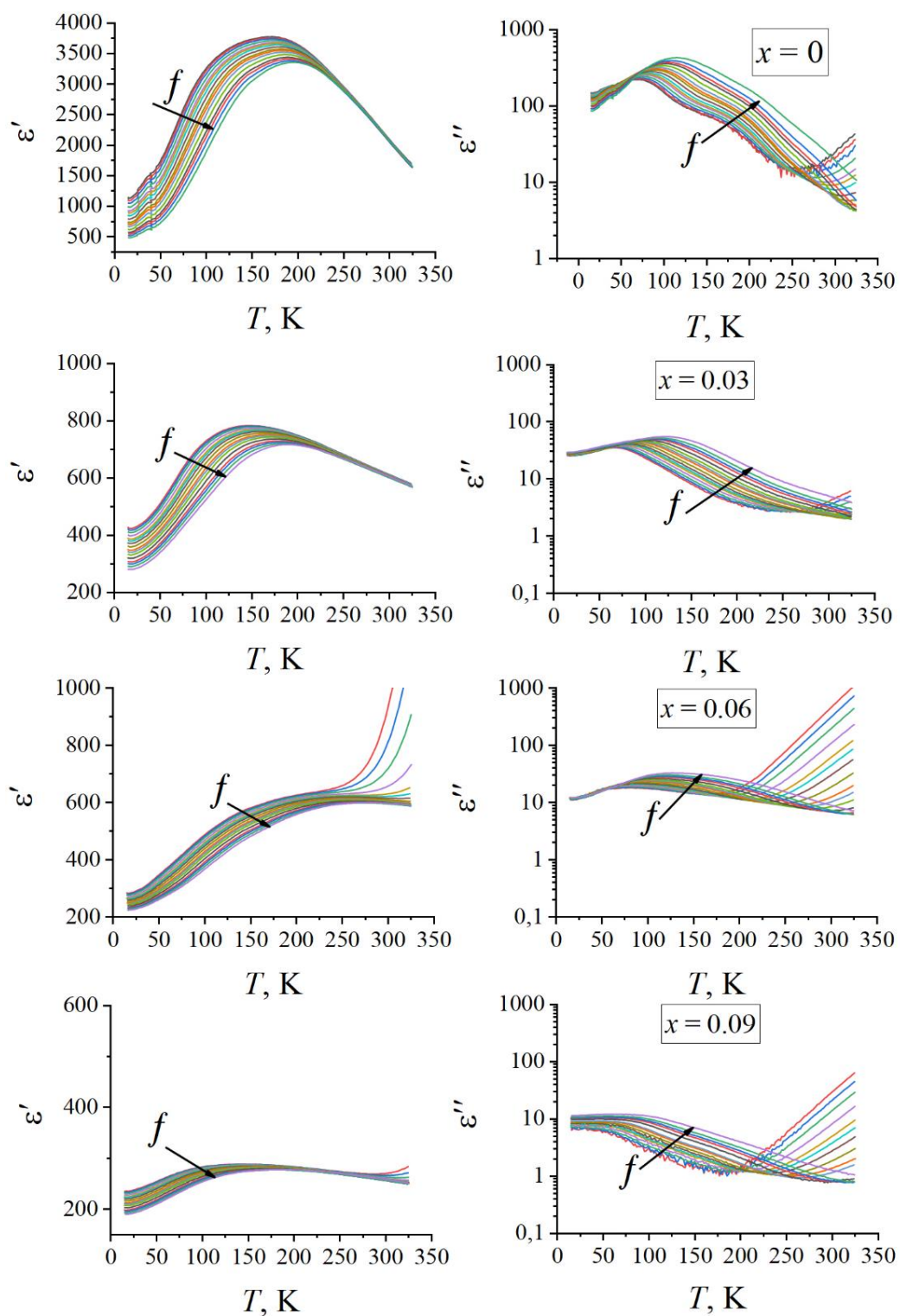


Рисунок 4.45 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР
 $(1 - x)\text{BaTi}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_3 - x\text{AgNbO}_3$ при $T = (15 \dots 350)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц,
 полученные в режиме нагрева.

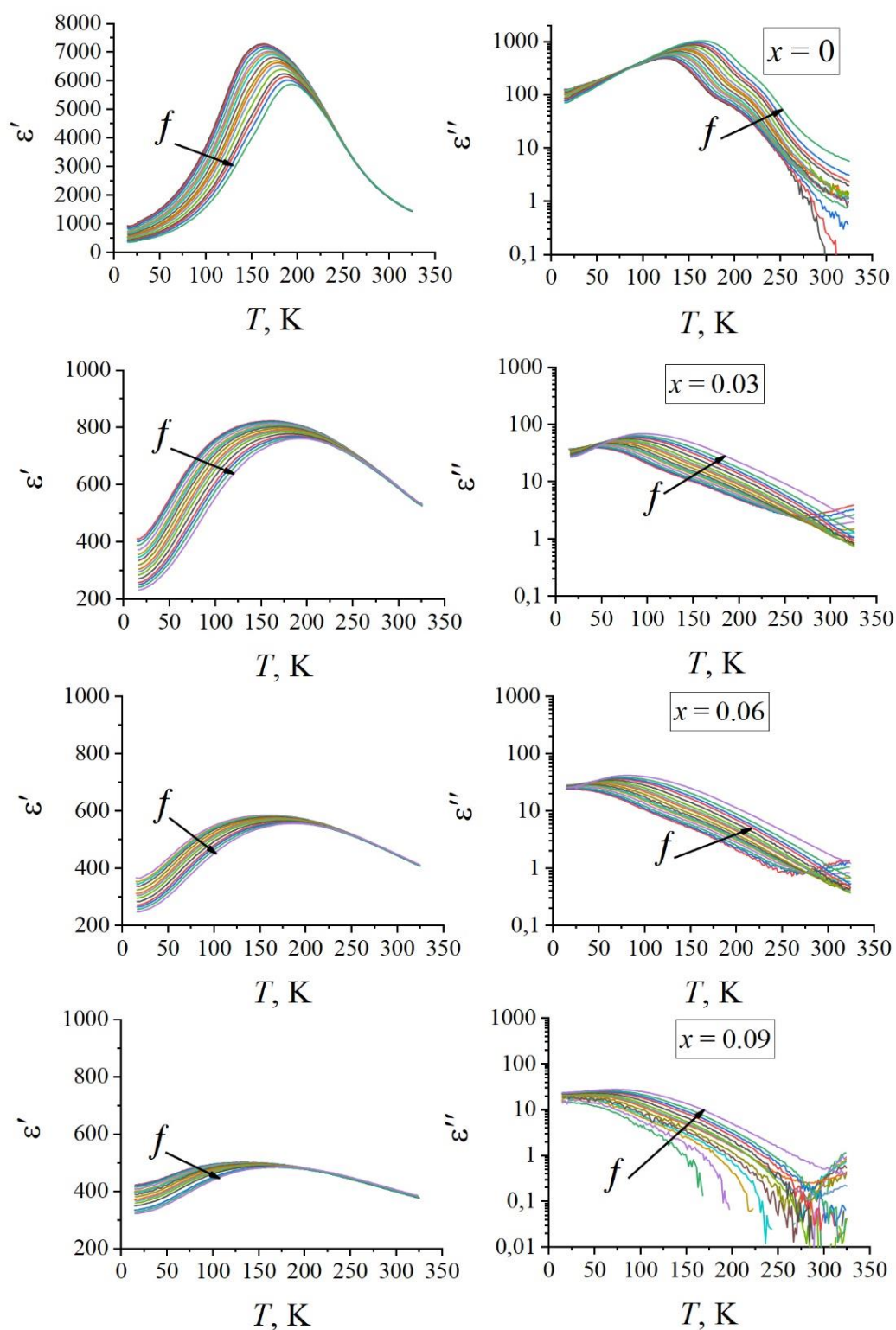


Рисунок 4.46 – Спектры диэлектрической проницаемости ТР $(1-x)\text{BaTi}_{0.70}\text{Zr}_{0.30}\text{O}_3-x\text{AgNbO}_3$ при $T = (15 \dots 350)$ К и $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученные в режиме нагрева.

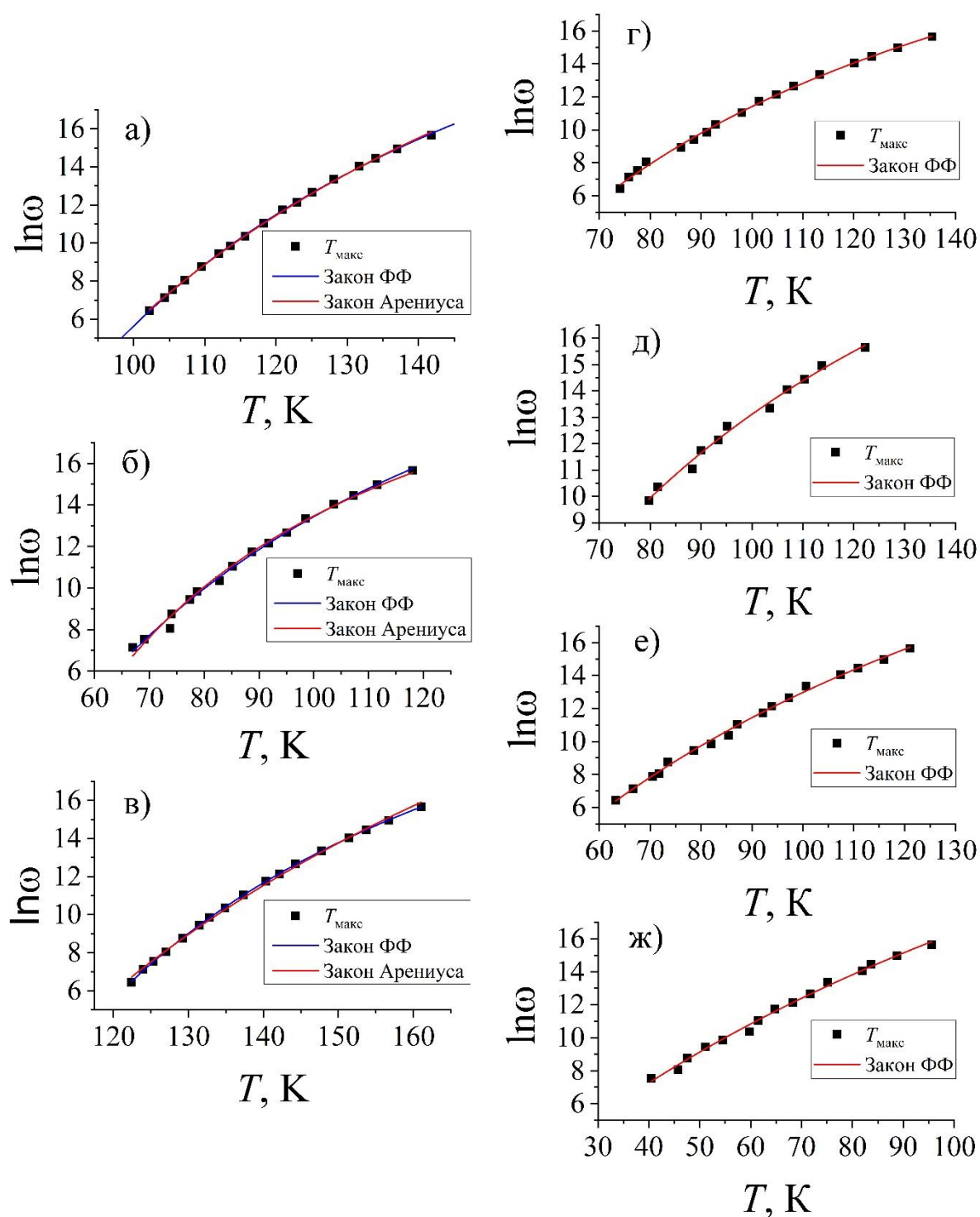


Рисунок 4.47 – Сдвиг максимума $\varepsilon''(T)$ а-в) ТР без AgNbO_3 , г-ж) ТР с содержанием $\text{AgNbO}_3 - 0.03$.

На зависимости $\varepsilon''(T)$ наблюдаются широкие максимумы, сдвигающиеся в область более высоких температур с увеличением частоты измерительного поля. Максимум, наблюдаемый на $\varepsilon''(T)$ был проанализирован с помощью закона Арениуса и Фогеля-Фулчера (ФФ), результаты представлены ниже (рисунок 4.47). Для ТР без AgNbO_3 ($\text{Zr}^{4+} = 0.20 \dots 0.30$) (см. рисунок 4.47 а-в) наилучший результат аппроксимации достигается при использовании закона ФФ, он же был использован для ТР модифицированных AgNbO_3 . Наблюдаемая релаксация и её подчинение закону ФФ может свидетельствовать о переходе ТР в состояние типа дипольного стекла при низких температурах.

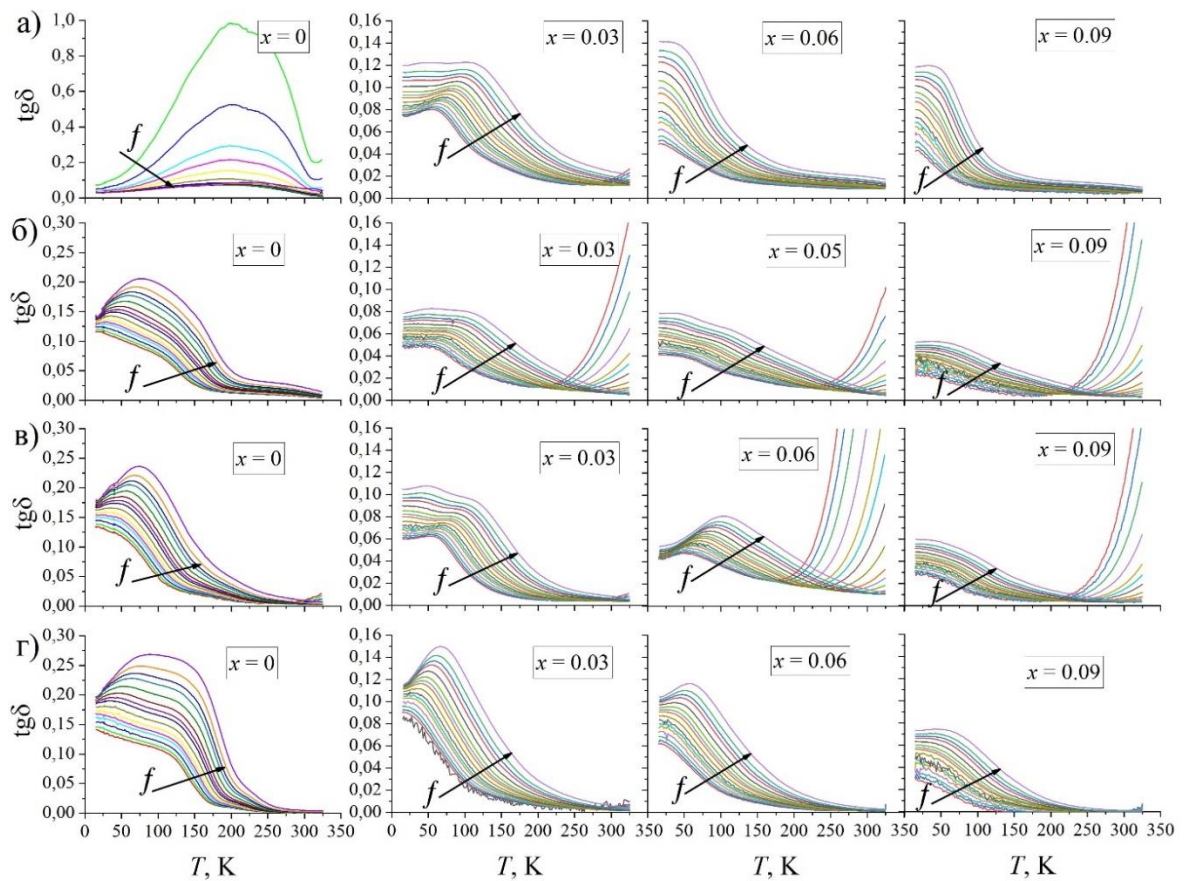


Рисунок 4.48 – Зависимости $\text{tg}\delta$ от $T = (15 \dots 320)$ К при $f = (10^2 \dots 10^6)$ Гц, полученные в режиме нагрева: а) ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.15$, б) ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.20$, в) ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.25$, г) ТР с $\text{Zr}^{4+} = 0.30$. Доля AgNbO_3 указана на рисунке.

Значения $\text{tg}\delta$ в модифицированных ТР в диапазоне $T = (15...300)$ К максимальны вблизи комнатной температуры и не превышают 0,18 (рисунок 4.48). При переходе в состояние замороженного стекла наблюдается широкий релаксационный максимум, который сдвигается в область более высоких температур при увеличении частоты измерительного поля.

Для большинства исследованных ТР увеличение доли AgNbO_3 приводит к снижению $\text{tg}\delta$ в исследованном диапазоне температур. В отдельных ТР наблюдается резкий рост $\text{tg}\delta$ и усиление частотной дисперсии, что может быть вызвано ростом проводимости вследствие повышения неоднородности структуры, неоднородность структуры подтверждается результатами рентгеноструктурного анализа.

Эти результаты позволили сформулировать **четвёртое** научное положение.

Введение от 3 до 9 мол. % AgNbO_3 в твёрдые растворы $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ 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.

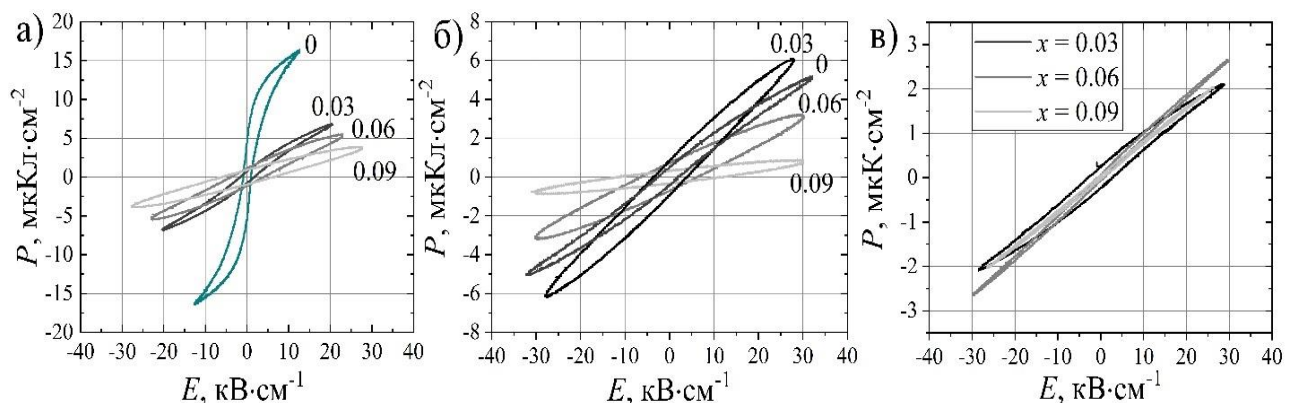


Рисунок 4.49 – Петли P - E ТР а) $\text{Zr}^{4+} = 0.15$ б) $\text{Zr}^{4+} = 0.20$ в) $\text{Zr}^{4+} = 0.30$.

Концентрации x приведены на поле рисунка.

Для исследования зарядовых свойств были получены петли диэлектрического гистерезиса P - E при комнатной температуре, $f = 50$ Гц и напряжении близком к напряжению пробоя, результаты показаны далее (рисунок 4.49).

В ТР с $Zr^{4+} = 0.15$ при $x \neq 0$ петли диэлектрического гистерезиса перестают испытывать насыщение при тех же полях, что и $BaTi_{0.85}Zr_{0.15}O_3$. Дальнейшее увеличение напряжённости электрического поля для ТР с $x = 0$ приводило к пробоем диэлектрика. Увеличение доли $AgNbO_3$ приводит к уменьшению угла наклона петель P - E . В ТР $Zr^{4+} = 0.20$ петли P - E не испытывают насыщения вплоть до напряжения пробоя, при этом угол наклона также уменьшается при увеличении доли модификатора. В ТР с $Zr^{4+} = 0.20$ при $x > 0.03$ форма петель P - E становится близка к линейной, что свидетельствует о переходе ТР в параэлектрическую фазу. Значения энергии, рассчитанные по формулам 1-3, представлены ниже (таблица 4.4).

Из расчётов видно, что добавка 3 мол. % $AgNbO_3$ в ТР с $Zr^{4+} = 0.15$ значительно увеличивает η при незначительном снижении W [A1]. Дальнейшее увеличение концентрации x снижает как η , так и W . Тенденция к снижению W с ростом доли модификатора наблюдается и в других ТР. Высокие значения η и W наблюдаются в ТР с $Zr^{4+} = 0.20$ и $x = 0.06$. Наибольшие значения η наблюдаются в ТР с $Zr^{4+} = 0.30$, однако значения W и $W_{рек}$ достаточно низкие, что ограничивает область их потенциального применения.

Из данных, представленных выше, можно сделать вывод, что использование $AgNbO_3$ позволяет повысить напряжение пробоя для исследованных групп ТР $BaTi_{1-x}Zr_xO_3$, что объясняется большей шириной запрещённой зоны. Для ТР с $Zr^{4+} = 0.15$ несмотря на оптимальные значения плотности достигнутые в диапазоне концентраций $0.03 < x \leq 0.06$, наилучшие показатели запасённой энергии достигаются при концентрациях $0 < x \leq 0.03$.

Таблица 4.4 – Значения W , $W_{\text{рек}}$ и η полученные по результатам аппроксимации петель P - E .

Состав	Напряжённость, кВ	W , мкКл·см ⁻²	$W_{\text{рек}}$, мкКл·см ⁻²	η , %
$\text{Zr}^{4+} = 0.15$ $x = 0$	1,7	0,0806	0,0428	53,1
$\text{Zr}^{4+} = 0.15$ $x = 0.03$	2	0,0734	0,0534	76,5
$\text{Zr}^{4+} = 0.15$ $x = 0.06$	2	0,0668	0,0367	54,9
$\text{Zr}^{4+} = 0.15$ $x = 0.09$	2	0,0633	0,0308	48,6
$\text{Zr}^{4+} = 0.20$ $x = 0.03$	2	0,0535	0,0256	47,9
$\text{Zr}^{4+} = 0.20$ $x = 0.06$	2	0,0859	0,0657	76,5
$\text{Zr}^{4+} = 0.20$ $x = 0.09$	2	0,0300	0,0232	77,4
$\text{Zr}^{4+} = 0.30$ $x = 0.03$	2	0,0344	0,0327	94,98
$\text{Zr}^{4+} = 0.30$ $x = 0.06$	2	0,0272	0,0258	94,8
$\text{Zr}^{4+} = 0.30$ $x = 0.09$	2	0,0092	0,0075	81,2

Сопоставимые значения η и W получены в $\text{Zr}^{4+} = 0.20$, однако большее содержание AgNbO_3 делает их производство более дорогими, при этом они демонстрируют меньшую плотность, что в последствии может негативно сказаться на их прочностных характеристиках.

Полученные данные целесообразно использовать в процессе производства многокомпонентной бессвинцовой керамики на основе $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ с другими антисегнетоэлектрическими модификаторами, такими как PbZrO_3 , NaNbO_3 и др. Дальнейшая работа будет направлена на изучение диэлектрических характеристик твердых растворов и поиск корреляций между молярными долями Zr^{4+} в $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и модификаторе AgNbO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате комплексного исследования многокомпонентных ТР на основе $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ и $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ получены следующие результаты и выводы:

1. Оптимизированы параметры технологии изготовления беспримесных ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$, $(\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5})_{1-x}\text{Ba}_x\text{MnO}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$, $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ и AgNbO_3 при заданных x методом двухстадийного твердофазного синтеза.

2. Показано, что частичное замещение катионами Ba^{2+} , Co^{3+} , Pb^{2+} , Nb^{5+} катионов в A - или B -подрешетке $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ приводит к уменьшению его D и повышению однородности ТР, но при замещении Mn в B -подрешётке на Fe^{3+} этот эффект менее выражен и установлены корреляции прочностных свойств микроструктуры их керамики с вводимыми модификаторами.

3. Установлено, что в ТР $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_3$, $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ на зависимостях $\varepsilon'(T)$ и $\varepsilon''(T)$ в диапазоне температур $T = (80...150)$ К возникают экстремумы, являющиеся следствием недебаевской диэлектрической релаксации, которые смещаются в область высоких температур с возрастанием частоты измерительного поля. Причиной этого может быть поляризация типа Максвелла - Вагнера в системе кристаллит - прослойка и зависящие 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 ФП, 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 $x = 0.05; 0.10$ 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 0.10 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 $\sim 10^{-4}$ с.

9. Введение модифицирующих добавок в А- и В-подрешётки ТР манганита лантана висмута со структурой типа перовскита позволяет в значительных пределах управлять магнитоёмкостью, возникающей как комбинация явлений типа максвелл–вагнеровской поляризации 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 твёрдых растворов в состояние типа дипольного стекла при низких температурах.

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. Ферт А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники. // УФН. — 2008. — Т. 178. — С. 1336-1348.
5. Ghoshal Uttam Shyamalindu (Austin). Current Assignee: Hitachi Global Storage Technologies Netherlands B.V. (1076 A Z Amsterdam, NL). Apparatus, system and method for writing information onto magnetic media field of the invention. // US Patent 6535342. 1999.
6. Nan T., Lin H., Gao Yu. Acoustically actuated ultra-compact NEMS magnetoelectric antennas. // Nature Communications. — 2017. — V. 8. — P. 296-1-8.
7. Wang Y., Gray D., Berry D., Gao J., Li M., Li J., Viehland D. An extremely low equivalent magnetic noise magnetoelectric sensor. // Advanced Materials. — 2011. — V. 23. — P. 4111–4114.
8. Hockel J. L., Bur A., Wu T., Wetzlar K. P., Carman G. P. Electric field induced magnetization rotation in patterned Ni ring/Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ (1-0.32)-(PbTiO₃) 0.32 heterostructures. // Applied Physics Letters. — 2012. — V. 100. — P. 2012–2015.
9. Hill N. Why are there so few Magnetic Ferroelectrics. // The Journal of Physical Chemistry B. — 2000. — V. 104. — P. 6694-6709.
10. Троянчук И. О., Бушинский М. В., Чобот А. Н., Мантыцкая О. С., Терешко Н.В. Слабый ферромагнетизм в мультиферроиках на основе BiFeO₃. // Письма в ЖЭТФ. — 2009. — Т. 89. — С. 204.

11. Веневцев Ю. Н., Гагулин В. В. Сегнетомагнетики. // Известия Академии Наук СССР, М.: Наука. – 1982. – С.224.
12. Фесенко Е. Г., Данцигер А. Я., Разумовская О. Н. Новые пьезокерамические материалы. // Ростов-на-Дону: изд-во РГУ. – 1983. – С.156.
13. Heron J. T., Trassin M., Ashraf K. Electric-Field-Induced Magnetization Reversal in a Ferromagnet-Multiferroic Heterostructure. // Physical Review Letters. – 2011. – V. 107 (21). – P. 217202.
14. Zhang J., Liu L., Bokov A. A. Compositional ordering in relaxor ferroelectric $\text{Pb}(\text{BB}')\text{O}_3$: Nearest neighbor approach. // Physical Review B. – 2021. – V. 103. – P. 054201-1-6.
15. Li H., Zhuang J., Bokov A. A. Evolution of Relaxor Behavior in Multiferroic $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{W}_{1/3})\text{O}_3\text{-BiFeO}_3$ Solid Solution of Complex Perovskite Structure // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – V. 41. – P. 310-318.
16. Yates K. A., Cohen L. F., Watine C. et al. Comparison of dc and microwave resistivity in polycrystalline $\text{La}_{0.7}\text{Y}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ samples: Influence of Y at grain boundaries // Journal Applied Physics - 2000. - V. 88. - № 8. - P. 4703-4708.
17. Lofland S. E., Dominguez M., Tyagi S. D. et al. Surface resistance of thin perovskite films - high-temperature superconductors and giant magnetoresistance manganites // Thin Solid Films. - 1996. - V. 288. - P. 256-261.
18. Солин Н. И., Наумов С. В., Самохвалов А. А. Межграницные поверхностные явления и микроволновое магнитосопротивление в поликристаллических манганитах лантана $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ // ФТТ. - 2000. - Т. 42(5). - С. 899-904.
19. Lofland S. E., Kim P. H., Dahiroc P. et al. Microwave surface resistance of colossal magnetoresistance manganites // Journal of Physics: Condensed Matter. - 1997. - V. 9. - P. 6697- 6709.
20. Schwartz A., Scheffer M., Anlage S. M. Determination of the magnetization scaling exponent for single-crystal $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ by broadband

microwave surface impedance measurements // *Physical Review. B.* - 2000. - V. 61. - № 2. - P.870-873.

21. Dominguez M., Bhagat S. M., Lofland S. E. et al. Giant magnetoresistance at microwave frequencies // *Europhysics Letters.* - 1995. - V. 32. - № 4. - P. 349-353.

22. Chou C. C., Huang C. L., Mukherjee S., Chen Q. Y., Sakurai H., Belik A. A., Takayama-Muromachi E., Yang H. D. Multiple magnetic transitions in multiferroic BiMnO₃. // *Physical Review B.* – 2009. – V. 80. – P. 184426. DOI: [10.1103/PhysRevB.80.184426](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.184426)

23. Lee B. W., Yoo P. S., Nam V. B. Magnetic and electric properties of stoichiometric BiMnO₃ thin films. // *Nanoscale Research Letters.* – 2015. – V. 10. – P. 47. DOI: [10.1186/s11671-015-0759-9](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0759-9)

24. Troyanchuk I. O., Mantyskaja I. S., Szymczak H., Shvedun M. Yu. Magnetic phase transitions in the system La_{1-x}Bi_xMnO₃. // *Low Temperature Physics.* – 2002. – V. 28. V. 569–573.

25. Vopson M. M., Fundamentals of multiferroic materials and their possible applications. // *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* – 2015. – V. 40. – P. 4. DOI: [10.1080/10408436.2014.992584](https://doi.org/10.1080/10408436.2014.992584)

26. Wang T., Song S. H., Wang X. L., Chemical substitution-induced structure transition and enhanced magnetic and optical properties of sol–gel synthesized multiferroic BiFeO₃ nanoparticles. // *Journal of Sol-Gel Science and Technology.* –2018. – V. 85, – P. 2. DOI: [10.1007/s10971-017-4552-3](https://doi.org/10.1007/s10971-017-4552-3)

27. Werner K. Ferroelectrics and Antiferroelectrics. // *Solid State Physics*, Academic Press. – 1957. – V. 4. – P. 1-197.

28. Bokov A. A., Ye Z. G. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. // *Journal of Materials Science.* – 2006. – V. 41. – P. 31–52.

29. Devonshire A. F. Theory of ferroelectrics. // *Advances in Physics.* – 1954. – V. 3(10) – P. 85-130.

30. Cross E. L. Relaxor ferroelectrics. // *Ferroelectrics.* – 1987. – V. 76 (1). – P. 241-267.

31. Valeriy I., Danil K., Vladimir S. // AIMS Materials Science. – 2018. – V. 5. (4). – P. 711–741.
32. Alexandra N., Ioana V. C., Liliana M., Carmen G., Cheuk-W. T. // European Microscopy Congress. – 2016. – P. 1034–1035.
33. Wangfeng B., Lingyu L., Wei W., Bo S., Jiwei Z. // Solid State Communications. – 2015. – V. 206. – P. 22–25.
34. Cheng H., Ouyang J., Zhang Y.-X., Ascienzo D., Li Y., Zhao Y.-Y., Ren Y. // Nature Communications. – 2017. – V. 8. – P.1999-1-7.
35. Chauhan A., Patel S., Vaish R., Bowen C.R. // Anti-Ferroelectric Ceramics for High Energy Density Capacitors. Materials (Basel). – 2015 Nov 25; – V. 8. (12). – P. 8009-8031. DOI: 10.3390/ma8125439.
36. Haribabu P., Mahesh P., Ashutosh U., José P.B. Silva, Geon-Tae H., Jungho R. // 9 - Lead-based and lead-free ferroelectric ceramic capacitors for electrical energy storage, Electronic and Optical Materials, Ferroelectric Materials for Energy Harvesting and Storage. Woodhead Publishing. – 2021. P. 279-356, DOI: 10.1016/B978-0-08-102802-5.00009-1.
37. Zhen L., Teng L., Jiaming Y., Genshui W., Xianlin D., Ray W., Yun L. // Advanced materials technologies. – 2018. – V. 3. (9). – P.1800111-1-21.
38. Peiyao Z., Ziming C., Longwen W., Chaoqiong Z., Longtu L., Xiaohui W. // Journal of Advanced Ceramics. – 2021. – V. 10. (6). – P. 1153–1193.
39. Song S., Jiao Y., Wang X., Zhou S., Yan Y., Chen F., Zeng X., Ai T., Liu G. Ultrahigh electric breakdown strength, excellent dielectric energy storage density, and improved electrocaloric effect in Pb-free $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.15}\text{Ti}_{0.85})\text{O}_{3-x}\text{NaNbO}_3$ ceramics. // Ceramics International. – 2022. – V. 48. (8). – P. 10789-10802.
40. Maiti T., Guo R., Bhalla A. S. Structure-Property Phase Diagram of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$. // System Journal of the American Ceramic Society. – 2008. – V. 91. –P.1769-1780.

41. Maiti T., Guo R., Bhalla A.S., Evaluation of Experimental Resume of $\text{BaZr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$ with Perspective to Ferroelectric Relaxor Family: An Overview // *Ferroelectrics*. – 2011. – V. 425. – P. 4-26.
42. Phule P. P., Risbud S. H. Low-temperature synthesis and processing of electronic materials in the BaO-TiO_2 system. // *Journal of Materials Science*. – 1990. – V. 25. (2). – P. 1169-1183.
43. Cheng H., Ouyang J., Zhang Y. X., Ascienzo D., Li Y., Zhao Y. Y., Ren Y. Demonstration of ultra-high recyclable energy densities in domain-engineered ferroelectric films. // *Nature Communication*. – 2017. – V. 8. (1). – P. 1999-1-7.
44. Petzelt J., Bovtun V., Nuzhnyy D., Kempa M., Savinov M., Paściak M., Kamba S., Canu G., Buscaglia V. Broadband Dielectric, Terahertz, and Infrared Spectroscopy of $\text{BaTiO}_3\text{--BaZrO}_3$ Solid Solution: From Proper Ferroelectric over Diffuse and Relaxor Ferroelectrics and Dipolar Glass to Normal Dielectric // *Physica Status Solidi B*. – 2021. – V. 258, – P. 2100259 (1-15). <https://doi.org/10.1002/pssb.202100259>
45. Ogihara H., Randall C.A., Trolier-McKinstry S. Weakly coupled relaxor behavior of $\text{BaTiO}_3\text{--BiScO}_3$ ceramics // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – P. 110–118.
46. Ogihara H., Randall C., Trolier-McKinstry S. High-energy density capacitors utilizing $0.7\text{BaTiO}_3\text{--}0.3\text{BiScO}_3$ ceramics. // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2009. – V. 92. – P. 1719-1724.
47. Hu Q.Y., Jin L., Wang T., Li C. C., Xing Z., Wei X. Y. Dielectric and temperature stable energy storage properties of $0.88\text{BaTiO}_3\text{--}0.12\text{Bi}(\text{Mg}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ bulk ceramics. // *Journal of Alloys and Compounds D*. – 2015. – V. 640. – P. 416–420.
48. Kumar N., Ionin A., Ansell T., Kwon S., Hackenberger W., Cann D. Multilayer ceramic capacitors based on relaxor $\text{BaTiO}_3\text{--Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ for temperature stable and high energy density capacitor applications. // *Applied Physics Letters*. – 2015. – V. 106. – P. 252901.

49. Wu L. W., Wang X. H., Li L. T. Lead-free $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Zn}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ weakly coupled relaxor ferroelectric materials for energy storage. // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – P. 14273–14282.
50. Wang T., Jin L., Li C., Hu Q., Wei X. Relaxor ferroelectric $\text{BaTiO}_3\text{-Bi}(\text{Mg}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$ ceramics for energy storage application. // Journal of the American Ceramic Society. – 2015. – V. 98. – P. 559–566.
51. Shen Z., Wang X., Luo B., Li L. $\text{BaTiO}_3\text{-BiYbO}_3$ perovskite materials for energy storage applications. // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – V. 3. – P. 18146–18153.
52. Dobal P. S., Dixit A., Katiyar R. S., Yu Z., Guo R., Bhalla A. S. Micro-Raman scattering and dielectric investigations of phase transition behavior in the $\text{BaTiO}_3\text{-BaZrO}_3$ system // Journal of Applied Physics. – 2001. – V. 89. (12). – P. 8085-8091.
53. Kravchenko O. Y., Gadzhiev G. G., Omarov Z. M., Reznichenko L. A., Abdullaev K. K., Razumovskaya O. N., Shilkina L. A., Komarov V. D., Verbenko I. A. Phase transformations and properties of ceramics of the composition $\text{Ag}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$ ($0 \leq y \leq 0.20$). // Inorganic Materials. – 2011. – V. 47. – P. 1014–1020.
54. Kravchenko O. Y., Gadzhiev G. G., Omarov M., Reznichenko L. A., Abdullaev X. X., Razumovskaya O. N., Shilkina L. A., Komarov V. D., Verbenko I. A. Properties of environmentally friendly ceramics of the composition $\text{Ag}_{1-y}\text{NbO}_{3-y/2}$. // Ecology of industrial production. – 2010. – V. 3. – P. 50–61.
55. Lukaszewski M., Pawelczyk M., Handerek J., Kania A. On the phase transitions in silver niobate AgNbO_3 . // Phase Transitions: A Multinational Journal. – 1983. – V. 33. – P. 247–257.
56. Gao J., Li Q., Zhang S., Li J.-F., Lead-free antiferroelectric AgNbO_3 : Phase transitions and structure engineering for dielectric energy storage applications. // Journal of Applied Physics. – 2020. – V. 128. – P. 070903.
57. Tian Y., Jin L., Zhang H., Xu Z., Wei X., Politova E. D., Stefanovich S. Y., Tarakina N. V., Abrahams I., Yan H. Phase Transitions in Tantalum-Modified

Silver Niobate Ceramics for High Power Energy Storage. // Journal of Materials Chemistry A. – 2016. – V. 4. – P. 17279.

58. Gao J., Zhao L., Liu Q., Wang X., Zhang S. Antiferroelectric-ferroelectric phase transition in lead-free AgNbO_3 ceramics for energy storage applications. // Journal of the American Ceramic Society. – 2018. – V. 101. – P. 5443–5450.

59. Abubakarov A. G., Shilkina L. A., Andryushina I. N., Andryushin K. P., Verbenko I. A., Reznichenko L. A. Influence of thermodynamic prehistory on the microstructure of ferroactive niobate materials. // Structures made of composite materials. – 2017. – V. 3. – P. 53–69.

60. Полубояров В. А., Андрюшкова О. В., Паули И. А., Коротаева З. А. Влияние механических воздействий на физикохимические процессы в твердых телах: моногр // Новосибирск: Изд-во НГУ. — 2011. — С.604.

61. Avvakumov E. G., Patent R F. No.1584203A1, B O2 C17/08. Planetary mill. E.G. Avvakumov, A.M. Potkin, V. Bertznyak // M. Publ. 18.06.87.

62. Милюкова И.В., Собянин С.В. Агломерационные пределы процесса измельчения кварцевого порошка на планетарной мельнице АГО-2 с оптимальной энергонапряженностью // Вестник Югорского Государственного университета. — 2018. — № 4 (51). — С. 41–48.

63. Сахненко В. П., Фесенко Е. Г., Шуваев А.Т., Шуваева Е. Т., Гегузина Г.А. Межатомные расстояния в окислах со структурой типа перовскита // Кристаллография. — 1972. — Т. 17. — № 12. — С. 316-322.

64. Богданов, С.В. Влияние условий поляризации на пьезосвойства титаната бария / С. В. Богданов, В. М. Вул, Р. Я. Разбаш // ЖТФ. -1 956. -Т. 26, № 5. -С. 958–962.

65. Briggs D., Seach (Eds.) M. P. Practical Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy // John Wiley & Sons, Ltd., Chichester. — 1983. — P. 533.

66. Nefedov V. I. X-Ray Photoelectron Spectroscopy of Chemical Compounds. // Khimia, Moscow, — 1984. — P.256.

67. Smolenskii G. A., Ioffe A.F. Colloque International de Magnetisme de Grenoble // — 1958. — P. 71-75.
68. Wagner C. D., Riggs W. M., Davis L. E., Moulder G. F. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin-Elmer Corporation // — 1979. — P.190.
69. Дунаевский С. М. Физика твёрдого тела // — 2001. — Т. 43 (12). — С. 2161-2165.
70. Abakumov A. M., Batuk D., Hadermann J., // Chemistry of Materials — 2011. — V. 23 (2) — P. 255-265.
71. Силонов В.М. // РЕНСИТ. — 2011. — Т.3 (1). — С. 34-44.
72. Полинг Л. // Журнал Американского химического общества — 1932. — Т. 54(9). — С. 3570-3582.
73. Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости. Москва: Наука. — 1977. — С. 251.
74. Волков Д. В., Вербенко И.А., Шилкина Л.А. // Сб-к трудов 9 Международного Междисциплинарного молодёжного симпозиума «LFPM». — 2020. — Т. 1. — С. 92-97.
75. Volkov D. V., Pavelko A. A., Nagaenko A. V. 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. // Ferroelectrics. — 2022. — V. 592(1). — P. 143-150.
76. Pavlenko A. V., Turik A. V., Reznichenko L. A. // Technical Physics Letters. — 2013. — V. 39(1). — P. 78-80.
77. Husain S., Bhat I., Khan W. // Solid State Communications. — 2013. — V. 157(29). — P. 29-33.
78. Кочур А. Т., Козаков А. Т., Никольский А. В., Гуглев К. А., Павленко А. В., Вербенко И. А., Резниченко Л. А., Шевцова С. И. Валентное состояние ионов марганца в керамике $\text{La}_{1-a}\text{Bi}_b\text{Mn}_{1+\delta}\text{O}_{3\pm y}$ // Физика твёрдого тела. — 2013. — Т 55 (4). — P. 684-687
79. Jin S., Tiefel T. H., McCormack M. // Science. — 1994. — V. 264. — P. 413-415.

80. Takashi O., Haruo S., Hiromasa T. // Japanese Journal of Applied Physics. 2006. V. 45. №. 11. P. 8666-8672.
81. Lin Y. Q., Wu Y. J., Chen X. M. // Japanese Journal of Applied Physics. — 2009. — V. 105. Art. No. 054109.
82. Гудин С. А., Солин Н. И. // Журнал экспериментальной и теоретической физики. — 2020. — Т. 157(4) — С. 648-654.
83. Пащенко А. В., Пащенко В. П., Прокопенко В. К. Структурная и магнитная неоднородность, фазовые переходы, ЯМР ^{55}Mn и магниторезистивные свойства керамики $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{NbO}_3$ // Физика твёрдого тела. — 2013. — Т. 55(6). — С. 1074-1083.
84. Catalan G. Magnetocapacitance without magnetoelectric coupling // Applied Physics Letters. — 2006. — V. 88. — P. 102902-1-5.
85. Павленко А. В., Турик А. В., Резниченко Л. А. Диэлектрическая релаксация, магнитодиэлектрические и магнитоэлектрические взаимодействия в керамике $\text{Bi}_{0.6}\text{La}_{0.4}\text{MnO}_3$ // Физика твёрдого тела. — 2014. — Т. 56(6). — С. 1093.
86. Kundu A. K., Ranjith R., Kundys B., Nguyen N., Caignaert V., Pralong V., Prellier W., Raveau B. A multiferroic ceramic with perovskite structure: $(\text{La}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})(\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_{3.09}$ // Applied Physics Letters. — 2008. — V. 93. — P. 052906-1-4.
87. Tarasenko A. A., Kravchenko Z. A., Mazur A. A., Kamenev V., Pismenova N. A., Demidenko O. A., Ignatenko O. Q., Makovetsky G., Panasevich A. A., Januszkiewicz K., Tovstoytkin A., Pogoreliy A. A., Polek T. On the peculiarity of the magnetic properties of the system $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$ ($0.2 \leq x \leq 0.6$): connection with the conditions of synthesis under pressure. // High Pressure Physics and Technology. — 2013.— V. 23(4). — С. 48-60.
88. Karoblis D., Zarkov A., Kareiva A. Lanthanum and Manganese Co-Doping Effects on Structural, Morphological, and Magnetic Properties of Sol-Gel Derived BiFeO_3 // Global Journal of Applied Sciences and Technology. — 2020. — V. 93. — P. 650–656.

89. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 32, card 484. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, — 1948.
90. Бокий Г. Б. Введение в кристаллохимию. Москва: Издательство МГУ. 491 pp. 954.
91. Urusov V. S., Theory of Isomorphic Miscibility. — M.: Science. pp. 251. 1977.
92. Ogawa T., Shindo H., Takeuchi H., Koizumi Y. Electrical and Magnetic Properties and Colossal Magnetoresistance Effect of $\text{La}_{1-x}\text{Bi}_x\text{MnO}_3$ // Japanese Journal of Applied Physics. — 2006. — V. 45. № 11. — P. 8666—8672.
93. Pavlenko A. V., Turik A. V., Reznichenko L. A., Koshkidko Y. Dielectric relaxation, and magnetic characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics // Physics Solid State. — 2014. — V. 56 № 6. — P. 1137.
94. Wu Y.J., Lin Y.-quan, Gu S. P., Chen X. M. Synthesis and dielectric characteristics of $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{MnO}_3$ ceramics // Applied Physics A. — 2009. — V. 97. № 1. — P. 191.
95. Lin Y., Wu Y. J., Chen X. M., Gu S. P. Dielectric relaxation mechanisms of BiMn_2O_5 ceramics // Journal of Applied Physics. — 2009. — V. 105. № 5. — P. 054109-1-7.
96. Matveev V. V., Ylinen E., Zakhvalinskii V. S., Laiho R. ^{139}La NMR detection of ferromagnetic clusters far above the Curie temperature in $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.09}\text{Mn}_{0.91}\text{O}_3$ spin—glass manganite // Journal of physics: condensed matter. — 2007 — V.19. № 22. — P. 226209.
97. Pomjakushin V. Yu., Sheptyakov D. V., Pomjakushina E. V., Conder K., Balagurov A. M. Evidence for the strong effect of quenched correlated disorder on phase separation and magnetism in $(\text{La}_{1-x}\text{Y}_x\text{Pr}_x)\text{MnO}_3$ // Journal of physics: Condensed matter. — 2010 — V. 22. № 11. — pp. 115601.
98. Uehara M., Mori S., Chen C.H., Cheong S.-W., Percolative Phase Separation Underlies Colossal Magnetoresistance in Mixed-Valent Manganites. // Nature. — 1999. — V. 399. — P. 560-563.

99. Ryzhov Q. A., Molkanov P. A., Lazuta A. Q., Runov V. Q., Khavronin V. A., Troyanchuk I. A., Helinear properties and paramagnetic—ferromagnetic transition in a single crystal $\text{Nd}_{0.7}\text{Bd}_{0.3}\text{MnO}_3$ with a metallic ground state. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. — 2010. — V. 74. — P. 1537—1540.
100. Pashchenko A. V., Pashchenko V. A., Prokopenko V. Q., Revenko Y. A., Mazur A. A., Sycheva V. Me., Burkhovetsky B. V., Kissel N. A., Komarov V. A., Silcheva A. A. Structural and magnetic heterogeneity, phase transitions, NMR ^{55}Mn and magnetoresistive properties of ceramics $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{1.2-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$. // Solid State Physics. — 2013 — V. 55. № 6. P. 1074 — 1083.
101. Guinier A. X—ray diffraction of crystals. // M.: Publishing house of physics and mathematics. Literature. — 1961. — 604 p.
102. Pradhan S., Roy G. S., Study the Crystal Structure and Phase Transition of BaTiO_3 , // A Pervoskite. Researcher. — 2013. — 5(3). — P. 63-67.
103. Ravel B., Stern E. A., Vedrinskii R. I., Kraizman V. Local structure and the phase transitions of BaTiO_3 . // Ferroelectrics. —1998. — 206. (1). — P. 407-430.
104. Spanier J. E., Kolpak A. M., Urban J.J ., Grinberg I., Ouyang L., Yun W. S., Rappe A. M., Park H. Ferroelectric Phase Transition in Individual Single-Crystalline BaTiO_3 Nanowires. // Nano Letters. — 2006. — V. 6. (4). — P. 735-739.
105. Powder Diffraction File. Data Card. Inorganic Section. Set 32, card 484. JCPDS. Swarthmore, Pennsylvania, USA, 1948—.
106. Bogatin, A. S.; Turik, A. V. Processes of Relaxation Polarization in Dielectrics with High through Conductivity. // Publishing House Phoenix: Rostov-on-Don, Russia, 2013.
107. Suchanicz J., Stopa K., Koroska B. Influence of axial pressure on dielectric properties of AgNbO_3 single crystals and ceramics. // Phase Transition. — 2007. — V. 80. — P.123–129.

A1. Phase Formation and Properties of Multicomponent Solid Solutions Based on Ba(Ti, Zr)O₃ and AgNbO₃ 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. – DOI 10.3390/ceramics6030112 – Q2 (Scopus).

A2. Influence of phase formation conditions on the dielectric properties of Bi_{0.5}La_{0.5}MnO₃ ceramics modified with magnetoactive elements / D. V. Volkov, A. A. Pavelko, A. V. Nagaenko [et al.] // *Ferroelectrics*. – 2022. – Vol. 592, № 1. – P. 143-150. – DOI 10.1080/00150193.2022.2052257 – Q4 (Scopus).

A3. Влияние оксида Nb₂O₅ на фазообразование, магнитнито-диэлектрические и магнитнито-резистивные свойства твердых растворов Bi_{0.5}La_{0.5}MnO₃ ± σ / 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. – DOI 10.31857/S0367676523702204.

Effect of Nb₂O₅ Oxide on the Formation of Phases and the Magnetodielectric–Magnetoresistive Correlation in Bi_{0.5}La_{0.5}MnO₃ ± σ Solid Solutions / D. V. Volkov, A. V. Nazarenko, L. A. Shilkina, I.A. Verbenko // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2023. – Vol. 87, N 9. – P. 1288-1294. – DOI 10.3103/S1062873823703173. Q4 (Scopus).

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. – DOI: 10.1007/978-3-031-52239-0_48. Q4 (Scopus)

A5. Термодинамическая предыстория и структурные параметры твёрдых растворов системы BaTiO₃, BaZrO₃, AgNbO₃ / 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. – DOI 10.52190/2073-2562_2023_3_47.

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 : ДонНУ, 2022. – С. 170-172. – Режим доступа: http://science.donnu.ru/wp-content/uploads/2022/10/dch_2022-tom-2-fizicheskie-i-tehnicheskie-nauki.pdf (дата обращения 04.04.2024)

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 экосистем (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. Режим доступа: http://lfpm.sfedu.ru/Files/2022/LFPM-2022_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 04.04.2024).

А8. Фазообразование и диэлектрические характеристики модифицированных твёрдых растворов на основе ВЗТ / Д. В. Волков, К. Г. Москалев, Е. В. Глазунова, Л. А. Шилкина // Физика бессвинцовых пьезоактивных и родственных материалов. Моделирование экосистем (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 /

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. 48-52. – Режим доступа: http://lfpm.sfedu.ru/Files/2022/LFPM-2022_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 04.04.2024).

A9. 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. – Режим доступа: https://isfp.cchgeu.ru/upload/staff/upr-nauki-i-innov/RPSandISFP/ISFP-10_сборник%20тезисов.pdf (дата обращения 04.04.2024).

A10. 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. – Режим доступа: https://isfp.cchgeu.ru/upload/staff/upr-nauki-i-innov/RPSandISFP/ISFP-10_сборник%20тезисов.pdf. (дата обращения 04.04.2024).

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 // ВНКСФ – 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. – Режим доступа: <http://asf.ural.ru/VNKSF/Tezis/v26.2/VNKSF-26-2-full-version.pdf> (дата обращения 04.04.2024).

A12. Волков, Д. В. Влияние изо- и гетеровалентного замещения на технологию получения и макроотклики твёрдых растворов на основе $(\text{La,Bi})\text{MnO}_3$ / 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. – Режим доступа: http://lib-repository.mephi.ru/conferences_mephi/2022_Studencheskaya_vesna_XII_Vserossijskoj_konferencii.pdf (дата обращения 04.04.2024).

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. – Режим доступа: https://nanocenter.urfu.ru/sites/default/files/Abstract_book_VKS-XXII.pdf (дата обращения 04.04.2024).

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. – Режим

доступа: https://piezoconf.ivtipt.ru/storage/app/media/2021_APPP_3_Proceedings.pdf. (дата обращения 04.04.2024).

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. – Режим доступа: http://lfpm.sfedu.ru/Files/2021/LFPM-2021_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 04.04.2024).

A17. Эффекты изо- и гетеровалентного замещения в твердых растворах на основе $(\text{La,Bi})\text{MnO}_3$ / 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.

A18. 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 Российской Федерации, Кубанский государственный университет, Научный совет РАН по физике конденсированного состояния, Академия инженерных наук им. А. М. Прохорова. – Краснодар : Кубанский государственный университет, 2020. – С. 171-175. – Режим доступа: <http://ockc.kubsu.ru/data/ockc-2020.pdf> (дата обращения 04.04.2024).

A19. 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. – Режим доступа: http://lfpm.sfedu.ru/Files/2020/LFPM-2020_Proceedings_V1.pdf (дата обращения 04.04.2024).

A20. 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 // ВНКФС-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. – Режим доступа: <http://asf.ural.ru/VNKSf/Tezis/v26/VNKSf-26-02.pdf> (дата обращения 04.04.2024).

A21. 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 / Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Комплексный научно-исследовательский институт им. Х.И. Ибрагимова Российской академии наук». – Грозный : ФГБУН КНИИ РАН, 2023. – С. 27-30.

**Приложение Б. Перечень используемых аббревиатур,
обозначений и единиц измерений**

ТР – твёрдый раствор;

ФП – фазовый переход;

МА – механоактивация;

MD – магнитодиэлектрический коэффициент;

МС – магнитосопротивление;

ЭО – электроотрицательность атома;

FWHM – полная ширина на половине высоты максимума;

К – кубическая фаза;

пск – псевдокубическая фаза;

Рэ – ромбоэдрическая фаза;

V – объем элементарной ячейки в $\text{\AA}^3$;

$T_{\text{сп.}}$ - температура спекания в К;

B – напряженность магнитного поля в Тл;

E – напряженность электрического поля в $\text{кВ}\cdot\text{см}^{-1}$;

$E_{\text{акт}}$ – энергия активации в эВ;

ε' – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости;

ε'' – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости;

d_{33} – пьезомодуль в пКл/Н;

τ – время в часах, минутах или секундах;

$\rho_{\text{эсп.}}$, $\rho_{\text{отн}}$ и $\rho_{\text{рентг.}}$ – экспериментальная, относительная и рентгеновская плотности образцов керамики;

a и c – параметры элементарной ячейки в $\text{\AA}$;

W – плотность накопленной энергии в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$;

$W_{\text{рек}}$ – энергия рекуперации в $\text{мкКл}\cdot\text{см}^{-2}$

η – коэффициент полезного действия в %;

$D_{\text{ср}}$ – средний диаметр зёрен керамики в мкм.