

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «ВИТЕБСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ П.М.МАШЕРОВА»

Факультет математики и информационных технологий
Кафедра инженерной физики

Допущена к защите
«1» 06 2018 г.
Заведующий кафедрой
Краснобаев Е.А. 

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Влияние примесей, замещающих ионы бария, на фазовые
переходы в соединениях титаната бария

Специальность 98 01 01-02 01 Физика

Медведева Юлия Владимировна
магистрант
Руководитель
Сырцов Сергей Рудольфович
кандидат физико-
математических наук
доцент

Витебск 2018

РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация 61с., 32 рис., 2 табл., 54 источника, 1 прил.

ТИТАНАТ БАРИЯ, ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД, МИКРОСТРУКТУРА,
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ, КОМПОЗИЦИОННЫЙ
МУЛЬТИФЕРРОИК.

Объект исследования – керамика двух составов: $Ba_{0.95}La_{0.05}Ti_{1\pm\delta}O_3$ и $Ba_{0.075}La_{0.025}Ti_{1\pm\delta}O_3$ с соотношением $Ba/Ti = 0,996; 1,001; 1,005$; композиционные материалы системы $(1-x)PZT-xNiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-\delta}$ с суммарным содержанием феррита 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 весовых долей.

Предмет исследования – установление взаимосвязи между составом, структурой и свойствами исследуемых объектов.

Цель исследования – исследование структуры и свойств керамики на основе $BaTiO_3$ легированной лантаном, при различной стехиометрии порошков титаната бария; изучение магнитоэлектрического эффекта в композитах PZT 850 и феррита никеля с добавками кобальта $NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-\delta}$.

Методы исследования: экспериментальный, сравнительно- сопоставительный.

Элементы новизны: доказано, что стехиометрия исходных порошков значительно влияет на электрофизические свойства и фазовые переходы титаната бария, легированного лантаном.

Теоретическая и практическая значимость: результаты работы могут являться научным базисом при разработке зернограничной керамики с повышенными характеристиками, а также получении композиционных мультиферроиков с гигантскими значениями магнитоэлектрического эффекта.

Содержание

Реферат	2
Введение.....	5
Глава 1 Аналитический обзор.....	7
1.1 Основные физические свойства сегнетоэлектриков.....	8
1.1.1 Доменная структура сегнетоэлектриков	8
1.1.2 Поляризация сегнетоэлектриков	11
1.1.3 Диэлектрическая проницаемость	14
1.1.4 Фазовые переходы	16
1.2 Классификация сегнетоэлектриков.....	17
1.2.1 Сегнетоэлектрики типа «смещение».	18
1.2.2 Сегнетоэлектрики типа «порядок-беспорядок».....	21
1.3 Легированная керамика на основе $BaTiO_3$	22
1.4 Магнитоэлектрический эффект.....	24
Глава 2 Методика подготовки образцов и проведение экспериментальных исследований.....	27
2.1 Методика подготовки образцов	27
2.1.1 Изготовление керамики на основе $BaTiO_3$, легированной лантаном.	27
2.1.2 Получение композиционного материала на основе PZT 850 и феррита никеля.....	28
2.2 Методика проведения исследований.....	30
2.2.1 Микроструктура.....	30
2.2.2 Рентгеноструктурный анализ	32
2.2.3 Электрофизические свойства.....	35
2.2.4 Магнитоэлектрический эффект.....	38
Глава 3 Результаты.....	41
3.1 Исследование структуры и свойств керамики на основе $BaTiO_3$, легированной La	41
3.2 Изучение магнитоэлектрического эффекта композиционных	

материалов на основе <i>PZT</i> 850 и феррита никеля.....	51
Заключение	55
Список использованных источников	56
Приложение А	61

Введение

Вещества, обладающие спонтанной поляризацией, направление которой может быть изменено с помощью внешнего электрического поля называют сегнетоэлектриками. Данный подкласс пирозлектриков характеризуется большими значениями диэлектрической проницаемости (ϵ), пьезо- и пиро коэффициентов, наличием петли диэлектрического гистерезиса. При переходе через точку Кюри (T_c) наблюдается существенное изменение целого ряда свойств сегнетоэлектрических материалов, например, происходит искажение структуры кристаллической решётки, изменяется удельная теплоёмкость и т.п. Интерес к сегнетоэлектрическим материалам обусловлен их возрастающим практическим применением в области электроники и электротехники. Применяются такие соединения как самостоятельные материалы, так и в составе композиционных структур (например, композиционные мультиферроики). Следовательно, изучение физических проблем в области сегнетоэлектричества является актуальной темой исследования.

Титанат бария ($BaTiO_3$) является одним из наиболее изученных и практически важных сегнетоэлектриков, который получают преимущественно по керамической технологии. Свойства сегнетоэлектрических материалов можно модифицировать, легируя их различными примесями. При легировании, ионы бария могут быть замещены на одно, два и трёхвалентные катионы; ионы титана – на два, три, четыре или пятиявалентные элементы. Несмотря на достаточно большой объем работ в этой области, многие аспекты явлений, происходящих в таких материалах, остаются не ясными. В частности не было проведено последовательного исследования по влиянию стехиометрии на свойства керамики, легированной лантаном.

Целью данной работой является:

- исследование структуры и свойств керамики на основе $BaTiO_3$ легированной лантаном, при различной стехиометрии порошков титаната бария;

- изучение магнитоэлектрического эффекта в композитах *PZT 850* и феррита никеля с добавками кобальта $NiFe_{1.9}Co_{0.02}O_{4-\delta}$.

Список использованных источников

- 1 Бичурин, М.И. Магнитоэлектрические материалы: особенности технологии и перспективы применения / Бичурин М.И. [и др] // Сегнетомагнитные вещества. – М.: Наука, – 1990. – С.118-133.
- 2 Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политова, С.А. Иванов. – М.: Химия, 1985. – 256с.
- 3 Веневцев, Ю.Н. Сегнетомагнетики / Ю.Н. Веневцев, В.В.Гагулин, В.Н.Любимов – М.: Наука, 1982.– 224с.
- 4 Вербицкая, Т.Н. Титанат бария / Т.Н. Вербицкая.– М: Наука, – 1973. – С. 171–179.
- 5 Гриднев С.А. Электрические кристаллы / С.А.Гриднев // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – №7.– С.90-97.
- 6 Гриднев, С.А. Магнитоэлектрический эффект в слоистых композитах $PbZr_{0.53}Ti_{0.47}O_3 - Mn_{0.4}Zn_{0.6}Fe_2O_4$ / С.А. Гриднев [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45. – Вып. 5. – С. 529 –533.
- 7 Гуревич, Л.Э. Нелинейный магнитоэлектрический эффект / Л.Э.Гуревич, Д.А.Филиппов , 1987. – Т.29. – №11. – С.3446-3448.
- 8 Диэлектрическая и пьезоэлектрическая поляризация твёрдых тел: практикум по физике диэлектриков в 2 ч. / А.Я. Брок [и др.]; под ред. А.Я.Брок. – Рига: Изд-во ЛГУ, 1975. – Ч.1. – 111с.
- 9 Желудев, И. С. Основы сегнетоэлектричества / В.С. Желудев – М.:1973
- 10 Желудев, И.С. Физика кристаллических диэлектриков / И.С.Желудев. – М.: Мир, 1968 – 463с.
- 11 Звезден, А.К. Фазовые переходы и магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.К.Звезден, А.П. Пятаков – УФН: 2004. – Т.174. – №4. – С.465-470.
- 12 Иона, Ф. Сегнетоэлектрические кристаллы / Ф. Иона, Д. Ширане . – М.: Мир, 1965, – 555с.

- 13 Крупичка, С. Физика ферритов и родственных им магнитных окислов / С. Крупичка – М.: Изд-во Мир, 1976. – Т. 1. – 360 с.
- 14 Лайнс, М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы / М. Лайнс, А.Гласс; перевод с англ. под ред. Леманова В.В., Смоленского Г.А. – М.: Мир, 1981. – 736с.
- 15 Лалетин, В.М. Линейный и нелинейный магнитоэлектрический эффект в объёмных композитах цирконат-титанат свинца - феррит никеля / В.М. Лалетин, Н.Н. Поддубная // Письма в журнал технической физики.– 2017 .— №2 .— С. 62-69.
- 16 Ландау, Л.Д. Электродинамика сплошных сред / Л.Д. Ландау, Е.М. Лившиц – М.: ГИФМЛ, 1959. – 532с.
- 17 Леванюк, А. П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / А.П.Леванюк – М.: 1983
- 18 Леманов, В. В. Фазовая диаграмма системы BaTiO_3 SrTiC_3 / В. В. Леманов, Е. П. Смирнова, Е. А. Тараканов // Физика твердого тела.- 1995.- Т.37, № 8. С. 2476-2480.
- 19 Миркин, Л.И. Рентгеноструктурный анализ. Индексирование рентгенограмм: справочное руководство / Л.И.Миркин. – М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1981. – 496с.
- 20 Мультиферроики: перспективные материалы микроэлектроники, спинтроники и сенсорной техники: сборник трудов XX международной школы-семинара “Новые магнитные материалы микроэлектроники”; Звездин А.К. [и др.];– Москва, 2006. – С. 575
- 21 Пасынков, В.В. Материалы электронной техники / В.В.Пасынков, В.С.Сорокин.– 2-е изд. — М.: ВШ., 1986.
- 22 Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики / А.П. Пятаков, А.К. Звездин УФН: – 2012. – Т.182. – №5. – С. 593-620.
- 23 Пятаков, А.П. Фазовые переходы и магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А.П. Пятаков, А.К. Звездин // УФН. – 2012. – Т. 174. – С. 465-470.

- 24 Ржанов, А.В. Титанат бария - новый сегнетоэлектрик / А.В. Ржанов // УФН. – 1949. – Т. XXXVIII. – Вып. 4. – С. 461-489.
- 25 Свирская, С.Н. Пьезокерамическое материаловедение учебное пособие / С.Н.Свирская.– Ростов-на-Дону, 2009.
- 26 Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Г.А. Смоленский [и др.]; под общ. ред. Г.А. Смоленский. – Ленинград: Наука, 1971. – 475 с.
- 27 Сидоркин, А.С. Доменная структура в сегнетоэлектриках и родственных материалах / А.С.Сидоркин.– М.:ФИЗМАТЛИТ,2000. – 240с.
- 28 Смажевская, Е. Г. Пьезоэлектрическая керамика / Е.Г.Смажевская, Н.Б. Фельдман. – М.: Сов. Радио, 1971.
- 29 Смоленский, Г. А. Физика сегнетоэлектрических явлений / Г. А. Смоленский . – Л.:Наука, 1985, с.296.
- 30 Струков, Б.А. Сегнетоэлектричество в кристаллах и жидких кристаллах: природа явления, фазовые переходы, нетрадиционные состояния вещества / Б.А.Струков // Соросовский образовательный журнал. – 1996.– №4. – С. 81–89.
- 31 Струков, Б.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических кристаллах с дефектами / Б.А.Струков // Соросовский образовательный журнал. – 1996.– №12. – С. 95–101.
- 32 Струков, Б.А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б.А. Струков, А.П. Леванюк. – М: Наука, 1995. – 2 изд.
- 33 Третьяков, Ю.Д. Химия и технология твердофазных материалов / Ю.Д.Третьяков, Х.М. Лепис. – М.: изд-во МГУ, 1985.
- 34 Физика твёрдого тела: спецпрактикум / Ю.В. Авксентьев [и др.]; под ред. А.А. Кацнельсона и Г.С. Кринчика – Москва: Изд-во МГУ, 1982.–304с.
- 35 Шут, В.Н. Микроструктура и свойства керамики $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ с субмикронным размером зерна / В.Н.Шут [и др.] // Неорганические материалы: сб. науч. ст. / НАН Беларуси по материаловедению. – Минск, 2014. – Т. 50.– №7. –1-5с.

- 36 Шут, В.Н. Микроструктура и электрофизические характеристики стеклокерамики германата свинца: диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / В.Н.Шут. – Витебск, 1994.– 133л.
- 37 Яффе, Б. Пьезоэлектрическая керамика / Б.Яффе, У.Кук, Г. Яффе.– М.: Мир, 1976.
- 38 Buscaglia, M.T. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃ / M.T. Buscaglia, V. Buscaglia, M. Viviani, P. Nanni, M. Hanuskova // Journal of the European Ceramic Society 20 (2000) 1997 – 2007.
- 39 Buscaglia, M.T. Influence of foreign ions on the crystal structure of BaTiO₃. J. Eur. Ceram. Soc. 2000. V. 20, N. 12. P. 1997–2007.
- 40 Chen, Y.L. PTCR effect in donor doped barium titanate: review of compositions, microstructures, processing and properties / Y.L. Chen, S.F. Yang // Adv. Appl. Ceram. – 2011. – Vol. 110, № 5. – P. 257–269.
- 41 Electroceramics: Materials, Properties, Applications. 2nd Edition. Edited by A. J. Moulson and J. M. Herbert. 2003 John Wiley & Sons, 557 p.
- 42 J. Ma, J. Hu, Z. Li, C.-W. Nan. Adv. Mater. **23**, 1062 (2011).
- 43 Jung-Kun Lee Roles of Ba/Ti Ratios in the Dielectric Properties of BaTiO₃ Ceramics / Kug-Sun Hong, Jin-Wook Jang. // J. Am. Ceram. Soc., 84 [9] 2001–2006 (2001).
- 44 Laletin, V.M. Et al. Frequency and field dependence of magnetoelectric interactions in layered ferromagnetic transition metal-piezoelectric lead zirconate titanate // Appl. Phys. Lett. – 2005. – V.87. – № 222507
- 45 Laletin, V.M. Magnetoelectric Effects in Ferromagnetic Metal - Piezoelectric Oxide Layered Structures. Magnetoelectric Interaction Phenomena in Crystals. Mathematics, Physics and Chemistry – v.164, pp.57-63, (2004).
- 46 Morrison, F.D. An alternative explanation for the origin of the resistivity anomaly in La-doped BaTiO₃ / F.D. Morrison, D.C. Sinclair, A.R. West // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – Vol. 84, № 2. – P. 474–476.

- 47 Moulson, A.J. *Electroceramics. Second Edition* / A.J. Moulson, J.M.Herbert. – Hoboken: Wiley, 1988. – 557s.
- 48 *Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions* / C.-W. Nan [et al.] // *J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 103, Is. 3. – P. 031101– 031101-35.
- 49 Newnham R.E. *Mat. Res. Bull.* **13**, 525 (1978).
- 50 Ryu J., Priya S., Uchino K., Kim H.E. *Magnetoelectric Effect in Composites of Magnetostrictive and Piezoelectric Materials* // *J. of Electroceramics.* – 2002. - T. 8 — C.107-119.
- 51 Shut, V.N. Dielectric characteristics of $Ba_{1-x}La_xTiO_3$ ceramics with submicron grain size. *Ferroelectrics.* – 2014, V. 460, P.11–17.
- 52 Van den Boomgaard J. *Piezoelectric-Piezomagnetic composites with magnetoelectric effect* /*Ferroelectrics.* // Van den Boomgaard J. , Van Run A.M.J.G., Van Suchtelen J. – 1976. -T. 14.-C. 727-732.
- 53 Wenhui, Y. *Study of Reoxidation in Heavily La-doped Barium Titanate Ceramics*/ P. Yongping, C. Xiaolong, W. Jinfei // *Journal of Physics: Conference Series* 152 – (2009).
- 54 Zhao, Z. Grain-size effects on the ferroelectric behavior of dense nanocrystalline BaTiO₃ ceramics // *PHYSICAL REVIEW – B* 70, 024107 (2004).