

06,19

Влияние последовательных термических воздействий на формирование стабильного состояния мультиферроидных композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$

© Е.А. Михалева¹, И.Н. Флёров^{1,2}, М.В. Горев^{1,2}, А.В. Шабанов¹

¹ Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН — обособленное подразделение ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск, Россия

² Институт инженерной физики и радиоэлектроники, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия

E-mail: katerina@iph.krasn.ru

(Поступила в Редакцию 10 июля 2018 г.)

Выполнены экспериментальные исследования влияния термоциклирования и температурных режимов спекания на химическую и термодинамическую устойчивость квазикерамических и керамических объемных мультиферроидных композитов $x\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$. Показано, что предельно допустимая температура длительного процесса обжига образцов не должна превышать 1070 К. Обнаружено, что процесс спекания при этой температуре и/или кратковременное пребывание образцов при более высоких температурах вплоть до 1220 К приводят к значительному увеличению компактности, формированию стабильного теплового расширения и повышению качества композитов. Установлено, что причиной нарушения целостности гранул компонентов является усадка образцов и резкое и значительное изменение объема при фазовом переходе, претерпеваемом сегнетоэлектрическим компонентом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, Правительства Красноярского края, Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 17-42-240076 „Комплексный подход к поиску и разработке перспективных ферроидных твердотельных хладагентов на основе моно- и мультикалорических эффектов“.

DOI: 10.21883/FTT.2019.01.46898.204

1. Введение

В течение последних лет не снижается интерес к исследованию мультиферроидных материалов, в которых возможно существование парного или даже тройного упорядочения различной природы — ферромагнитного, сегнетоэлектрического и/или сегнетоэластического [1–6]. Одна из главных причин этого обстоятельства обусловлена возможностью создания на основе мультиферроидов функциональных элементов для микро- и нанoeлектроники, управление свойствами которых может быть осуществлено с помощью комбинации различных внешних полей. Однако наибольший интерес представляют, по-видимому, мультиферроиды, для которых характерно достаточно сильное прямое взаимодействие между различными параметрами порядка, приводящее к магнитоэлектрическим, магнитоупругим и электроупругим эффектам [7–10]. В этом случае возможно управление одним полем эффектами разной физической природы. Взаимодействие в одном материале электрической, магнитной и упругой подсистем представляет не меньший интерес и с позиций использования его при разработке твердотельных хладагентов, обладающих мультикалорическими свойствами, связанными с изменением температуры/энтропии нескольких подсистем под влиянием одного поля. Мультиферроидные и мультикалорические свойства однофазных материалов,

обусловленные прямым взаимодействием параметров порядка разных подсистем, как правило, невелики [6,11]. Эти эффекты могут быть усилены в композиционных материалах при обеспечении надежного механического контакта между компонентами с электрическим, магнитным и упругим параметрами порядка [6,12,13]. При помещении композита в электрическое или магнитное поле проявляются стрикционные и пьезо-свойства компонентов, приводящие к возникновению механических напряжений на границах контакта разных ферроидных материалов [4]. Значительный вклад в величину напряжений может быть вызван и различием коэффициентов теплового расширения α (КТР) компонентов, которое наиболее сильно проявляется в области собственных им фазовых переходов.

По сравнению со слоистыми композиционными материалами (двухслойными/многослойными пленочными или „массивными“) объемные (или смесевые) композиты обладают, по крайней мере, двумя преимуществами. Во-первых, механическое взаимодействие между гранулами разной природы является более „пространственным“ и различие коэффициентов α усредняется по объему композита. В результате возникающие напряжения могут рассматриваться как близкие к гидростатическим. В слоистых системах напряжения (растягивающие или сжимающие) возникают в плоскости контакта слоев компонентов и являются „двумерными“, что приводит

к градиенту напряжений по толщине композитного образца. Во-вторых, объемные композиты могут быть приготовлены относительно простым путем с использованием стандартной керамической технологии. Однако при этом весьма важной проблемой является выбор оптимальной температуры обжига (спекания) композитных материалов. С одной стороны, она должна способствовать достижению высокой компактности образцов, что приведет к усилению механического взаимодействия компонентов. С другой стороны, при этой температуре не должно происходить ни образования твердых растворов, ни химического разложения (деградации) компонентов, которые неизбежно приведут к резкому изменению свойств композита. Особенно это важно при приготовлении композитных материалов с существенно отличающимися температурами плавления компонентов.

Выполненные недавно исследования объемных мультиферроидных композитов на основе PbTiO_3 (PT) и $\text{La}_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$ (LPM), претерпевающих соответственно сегнетоэлектрический и ферромагнитный фазовые переходы, продемонстрировали возможность усиления калорической эффективности этих материалов за счет механических напряжений, возникающих на границах контакта гранул LPM и PT при помещении образца в магнитное или электрическое поле [13]. В результате в композитах $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ реализуются одновременно парные калорические эффекты: 1) магнито(МСЕ)- и баро(ВСЕ)калорический в области ферромагнитного превращения; 2) электрокалорический (ECE) и ВСЕ при сегнетоэлектрическом фазовом переходе. Было установлено, что в области фазовых переходов при относительно небольших напряженностях магнитного ($H = 5 \text{ kOe}$) и электрического ($E \leq 1 \text{ kV/cm}$) полей ВСЕ может достигать величин порядка (20–40)% от МСЕ и ECE. Спекание композитов проходило при 1070 К в воздушной атмосфере [13]. Компактность керамических образцов менялась в интервале 75–90% при изменении концентрации LPM от 18 до 85%. Вопрос о возможности повышения температуры спекания для увеличения компактности керамических образцов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ оставался открытым.

В настоящей работе выполнено экспериментальное изучение влияния термоциклирования и температурных режимов обжига на формирование стабильных теплофизических свойств керамических мультиферроидных композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ и их химическую устойчивость.

2. Образцы и методы

Исследования мультиферроидных композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ выполнены на двух видах образцов: 1) квазикерамических, приготовленных путем перетирания смеси исходных компонентов и прессования без связующих материалов под давлением $\sim 0.1 \text{ GPa}$ при комнатной температуре без последующей термообра-

ботки; 2) „классических“ керамических, прошедших процесс спекания в воздушной атмосфере в течение четырех часов при варьировании температуры обжига от 1070 до 1220 К. Массовые соотношения исходных компонентов составляли: 0.15:0.85; 0.40:0.60; 0.60:0.40.

Структурная характеристика образцов композитов и уточнение концентраций компонентов выполнены с помощью рентгеновского порошкового дифрактометра Bruker D8 ADVANCE ($\text{CuK}\alpha$ -излучение).

Сканирующий электронный микроскоп (SEM) Hitachi TM3000 (Hitachi High- Technologies Co., Ltd., Tokyo, Japan) был использован для исследования морфологии поверхности композитов и определения размеров зерен компонентов.

В подлежащих изучению композитах наиболее выраженными являются аномалии тепловых свойств титаната свинца, связанные с фазовым переходом первого рода, близким к трикритической точке [14]. Ферромагнитное превращение второго рода в LPM характеризуется небольшой аномалией α [15], исследования которой в композитах с большой концентрацией PT менее информативны. В связи с этим, мы сосредоточились на изучении области фазового перехода в компоненте PT.

В качестве основного инструмента был выбран dilatометрический метод, позволяющий получать информацию как об изменении линейных размеров образцов в результате усадки композитных керамик в процессе спекания, так и о характере влияния термического циклирования на температурное поведение теплового расширения.

Исследования температурных зависимостей линейной деформации $\Delta L/L_0$ и коэффициента линейного теплового расширения α выполнены на индукционном dilatометре DIL-402C фирмы NETZSCH. Измерения проводились в потоке сухого газообразного гелия на образцах в виде таблеток диаметром 8 mm и толщиной 1 mm. Скорость нагрева/охлаждения образцов составляла $3 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Для калибровки и учета расширения измерительной системы использовался эталон из плавленого кварца.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1, *a* представлена дифрактограмма композита с $x = 0.18$, вид которой характерен и для других исследованных композитов с перераспределением при изменении x интенсивностей наблюдаемых структурных рефлексов, соответствующих ромбоэдрической (LPM) и тетрагональной (PT) фазам. Уточнение концентраций компонентов привело к следующему соотношению масс: 0.18:0.82; 0.32:0.68; 0.69:0.31. Признаков примесей и посторонних фаз на дифрактограммах композитов не обнаружено, что свидетельствует об отсутствии образования твердых растворов и взаимной диффузии компонентов.

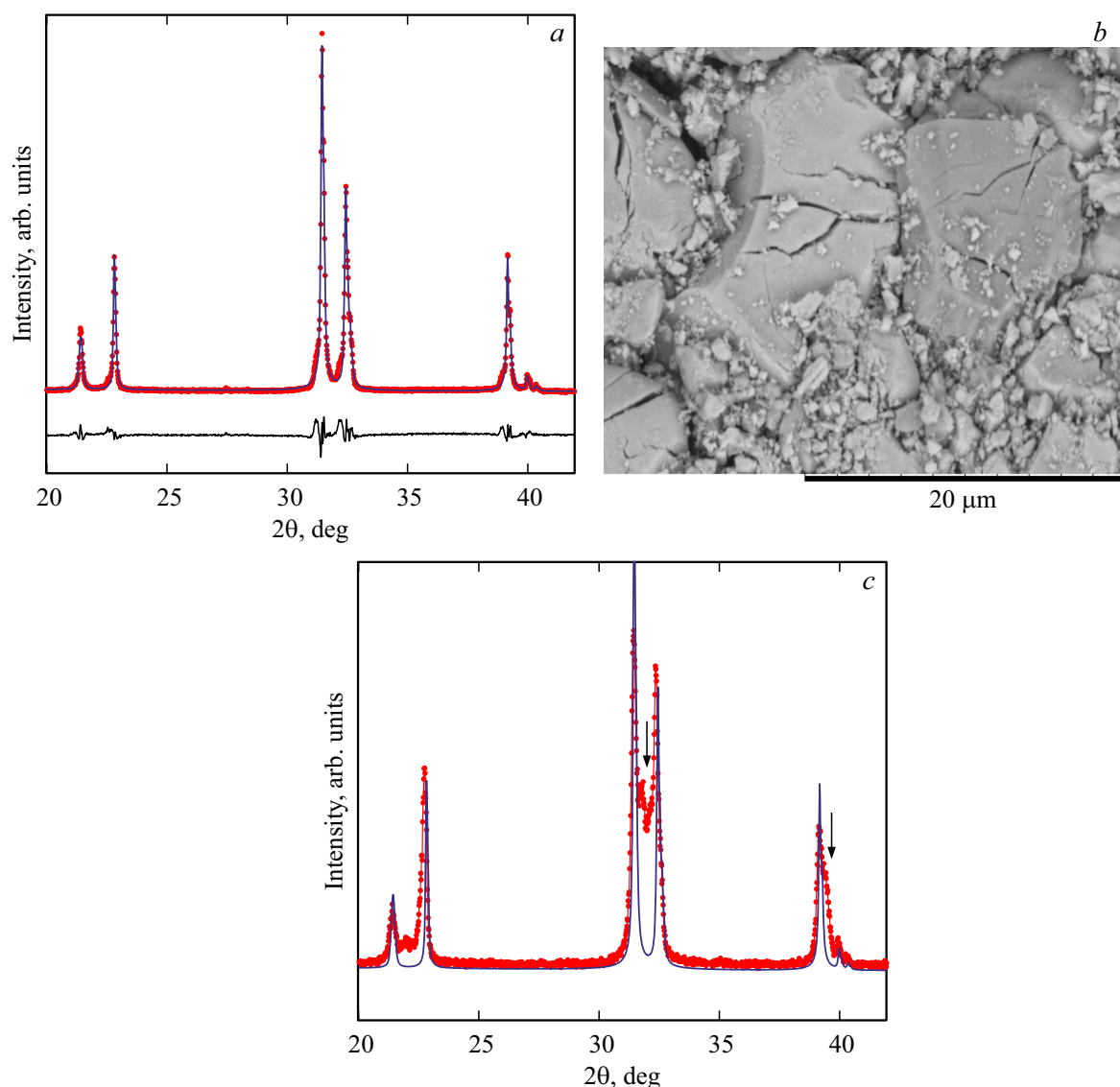


Рис. 1. Результаты исследования керамического композита 0.18LPM–0.82PT: уточнение модели структуры (а); SEM-изображение поверхности образца (b); рентгенограмма образца после спекания при $T = 1120$ К (c). Стрелками показаны неиндицируемые рефлекссы.

SEM-изображение образца, прошедшего термическую обработку, показано на рис. 1, b, где можно видеть, что гранулы обоих компонентов, размеры которых не превышают $10\text{--}15\ \mu\text{m}$, имеют трещины (гранулы PT более светлые). В то же время при исследовании образцов до спекания растрескивание было характерным только для гранул PT, что может быть связано, в частности, с большим изменением объема в результате сегнетоэлектрического фазового перехода при $T_0^{\text{FE}} = 763$ К [14], через который образец неминуемо проходит в процессе охлаждения после высокотемпературного синтеза. Возможные причины растрескивания гранул LPM в композите будут рассмотрены далее на основе анализа данных о тепловом расширении композитов с разной величиной x . Однако заранее можно предполагать, что это явление может быть обусловлено значительным

различием коэффициентов α компонентов [14,15]. При комнатной температуре $\alpha > 0$ для LPM и медленно нарастает с повышением температуры. Титанат свинца характеризуется отрицательным тепловым расширением от ~ 100 К до T_0^{FE} , где происходит очень быстрый рост α до положительных значений $(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$, близких к $\alpha = (3.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}\ \text{K}^{-1}$ для LPM.

На первом этапе были выполнены исследования КТР квазикерамики с $x = 0.18$. Измерения в процессе первичного нагрева образца проводились от 300 до 970 К практически без выдержки при высокой температуре (рис. 2, a).

Обнаружен ряд неожиданных, на первый взгляд, особенностей на зависимости $\alpha(T)$. Во-первых, оказалось, что во всем исследованном интервале температур $\alpha > 0$, несмотря на то, что в композите преобладает

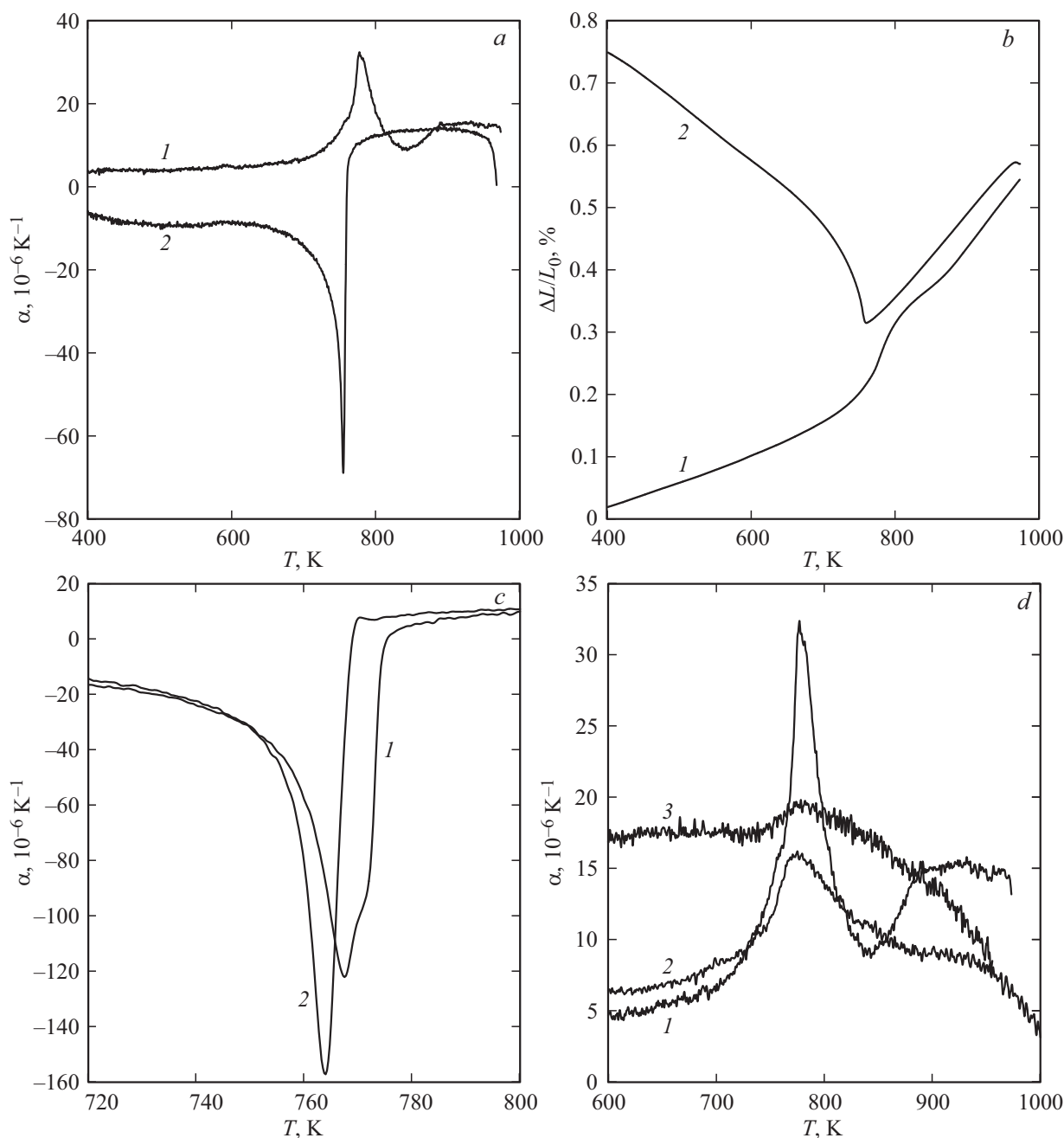


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения α и деформации $\Delta L/L_0$ композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ (*a, b*): первый нагрев (1) и последующее охлаждение (2) квазикерамики $0.18\text{LPM}-0.82\text{PT}$. Температурное поведение α до (1) и после спекания (2) композита $0.18\text{LPM}-0.82\text{PT}$ (*c*). Влияние соотношения концентраций компонентов на температурные зависимости квазикерамик при первом нагреве (*d*): $x = 0.18$ (1); 0.32 (2); 0.69 (3).

содержание титаната свинца, для которого $\alpha < 0$, по крайней мере, при $T < T_0^{\text{FE}}$. Во-вторых, вместо ожидаемой отрицательной аномалии теплового расширения, имеющей место при T_0^{FE} в объемном РТ, наблюдалась значительная положительная аномалия с температурой максимума при ~ 777 К, ненамного превышающей температуру сегнетоэлектрического фазового перехода. На рис. 2, *b* показано поведение деформации квазикерамики в процессе первого нагрева, из которого следует, что линейный размер образца при этом увеличился на 0.1%.

В области температур выше T_0^{FE} , вплоть до 970 К, величина α близка к характерной для титаната свинца $\alpha = +(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [14].

Измерения КТР в режиме охлаждения проводились после пребывания образца при 970 К в течение нескольких минут. Обнаружена отрицательная аномалия с минимумом $\alpha(T)$ при $T_0^{\text{FE}} \downarrow = 753.2$ К (рис. 2, *a*), которая ненамного выше, чем $T_0^{\text{FE}} \downarrow = 752$ К, наблюдавшаяся в „чистом“ объемном РТ [14]. В параэлектрической фазе относительная деформация убывает до

температуры $T_0^{\text{FE}} \downarrow$, ниже которой наблюдается рост величины $\Delta L/L_0$ до 0.75% при достижении 400 К (рис. 2, *b*). Таким образом, в результате первого цикла нагрев-охлаждение квазикерамики (без спекания) произошло заметное уменьшение компактности композита. В результате дальнейшего термоциклирования аномалия α квазикерамики стабилизируется по величине минимума ($\alpha_{\text{min}} \approx 1.2 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$) и температуре перехода: $T_0^{\text{FE}} \uparrow = 768 \text{ K}$ и $T_0^{\text{FE}} \downarrow = 753 \text{ K}$. Выше $T_0^{\text{FE}} \uparrow$ происходит быстрое увеличение КТР компонента РТ от $-1.2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ до 0 K^{-1} в узком интервале температур от 768 до 775 К.

На следующем этапе исследованный квазикерамический образец с $x = 0.18$ подвергся спеканию в течение 4 ч при 1070 К в воздушной среде и медленному охлаждению ($dT/d\tau \approx 0.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$) до комнатной температуры. Процедура обжига привела к тому, что уже в процессе первого нагрева образца, прошедшего термообработку, зарегистрирована лишь отрицательная аномалия КТР, связанная с фазовым переходом в компоненте РТ (рис. 2, *c*). Как и ожидалось, вследствие небольшой концентрации ферромагнитного компонента $\alpha < 0$ для композита в широком интервале температур ниже температуры перехода. В трех последовательных сериях измерений в режиме нагрева композита температура перехода хорошо воспроизводится $T_0^{\text{FE}} \uparrow = 764.0 \pm 0.1 \text{ K}$, а минимум α оказывается глубже на $\sim 30\%$, наблюдавшегося для квазикерамики. Следует отметить важный момент, связанный с тем, что выше $T_0^{\text{FE}} \uparrow$, т.е. в параэлектрической фазе, коэффициент α керамического образца достигает регулярного значения $(3.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в более узком интервале температур по сравнению с квазикерамикой. Это говорит о меньшей степени размытия перехода, связанной с повышением качества керамического композита в результате спекания, которое можно рассматривать и как процесс отжига.

Проведены также исследования поведения $\alpha(T)$ в процессе первого нагрева свежеприготовленных квазикерамических образцов с более высоким содержанием компонента LPM: $x = 0.32$ и 0.69. Обнаружено вполне удовлетворительное качественное согласие этих данных с поведением теплового расширения композита с $x = 0.18$ (рис. 2, *d*). Видно, что увеличение концентрации LPM приводит

1) — к росту КТР в обеих фазах композитов, положительного во всей области исследованных температур;

2) — к значительному уменьшению величин положительных аномалий при незначительном варьировании температуры максимума $776.4 \pm 0.5 \text{ K}$.

Эти факты однозначно свидетельствуют о том, что положительная аномалия КТР связана с процессами изменения теплового расширения компонента РТ.

Для квазикерамического и керамического образцов композита с большим содержанием LPM ($x = 0.69$) выполнены также последовательные дилатометрические исследования. Полученные результаты (рис. 3) согласуются с наблюдавшимся поведением КТР композита с

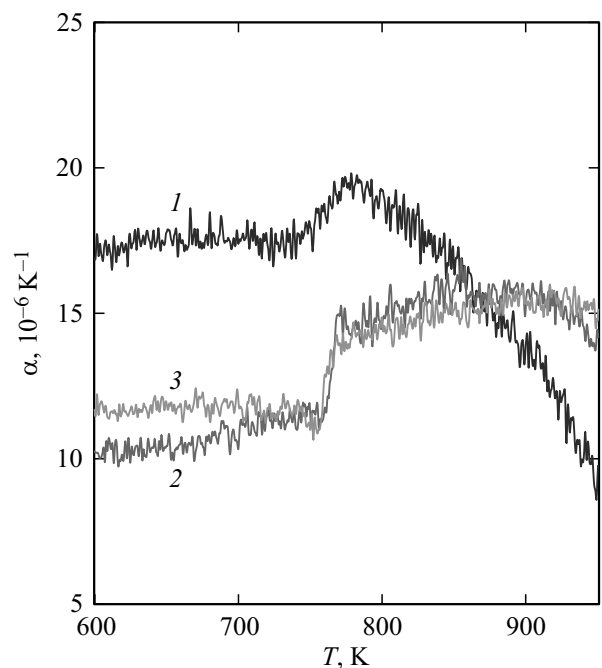


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента теплового расширения композита 0.69LPM–0.31РТ: первый (1) и второй (2) нагревы до спекания; нагрев после спекания при 1070 К (3).

$x = 0.18$. Однако вследствие небольшой концентрации компонента РТ основной вклад в КТР связан с LPM и в результате величина коэффициента α остается положительной для обоих образцов во всем исследованном интервале температур, включая область фазового перехода. Но все же в сегнетоэлектрической фазе коэффициент теплового расширения заметно меньше, чем в параэлектрической фазе. Влияние увеличения концентрации ферромагнитного компонента на температуру перехода в титанате свинца оказалось довольно слабым — она понизилась на $\sim 9 \text{ K}$ по отношению к $T_0^{\text{FE}} \uparrow = 763.8 \text{ K}$ в композите с $x = 0.18$. Спекание композита с $x = 0.69$ при 1070 К не привело к заметным изменениям зависимости $\alpha(T)$. В пределах погрешности измерений данные для необожженного, побывавшего только в течение нескольких минут при 1070 К, и обожженного образцов практически совпадают (рис. 3).

Следует обратить внимание на особенности поведения КТР при первом нагреве квазикомпозитов $x = 0.32$ и 0.69 (рис. 2, *d* и рис. 3). Для обоих образцов характерно быстрое и значительное убывание величины α выше температуры максимума, которое не наблюдалось при измерении КТР в ходе первого нагрева композита с $x = 0.18$ практически до той же температуры (рис. 2). Причем рост x приводит к более низкой температуре начала уменьшения КТР, которое свидетельствует об уменьшении размеров композита, т.е. об усадке и, таким образом, об увеличении компактности образцов. Эти данные позволили предположить, что низкая компактность композита с $x = 0.18$ (75%)

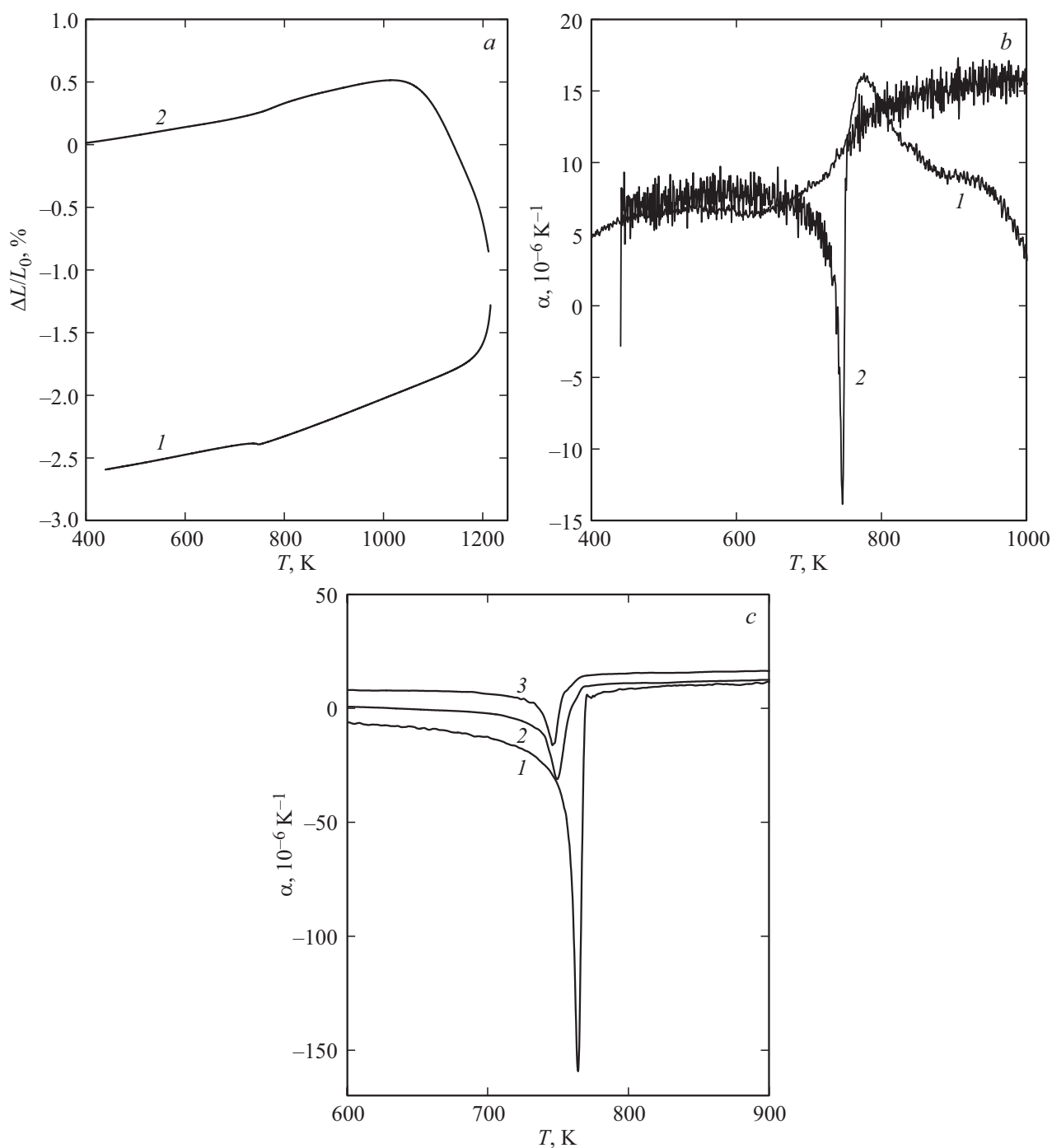


Рис. 4. Температурные зависимости деформации и коэффициент теплового расширения квазикерамик с $x = 0.32$ при первом цикле нагрев (1)–охлаждение (2) (a). Зависимость КТР композита 0.18LPM–0.82PT от температуры спекания (b): при 1070 К (1), 1120 К (2), 1220 К (3).

может быть обусловлена недостаточно высокой температурой обжига (1070 К) [13]. С другой стороны, в соответствии с результатами рентгеноструктурных исследований, приведенными выше, при таких условиях спекания надежно сохраняется химическая целостность компонентов.

Вопрос о возможности увеличения компактности композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{PT}$ путем повышения темпера-

туры спекания решался в два этапа. Сначала были проведены dilatометрические исследования композита с $x = 0.32$ в более широком интервале температур, вплоть до 1220 К. Из рис. 4, a следует, при первом нагреве деформация растет ($\alpha > 0$) до ~ 1000 К, затем ее рост замедляется и начинается быстрое и значительное убывание $\Delta L/L_0$, свидетельствующее об изменении знака α на отрицательный (рис. 4, b).

Так как перед измерениями $\alpha(T)$ в режиме охлаждения образец находился при 1220 К лишь в течение нескольких минут, то можно было считать, что спекания керамики практически не происходило. С другой стороны, нагрев до этой температуры приводит к убыванию размера образца на $\sim 1\%$ по отношению к L_0 , что говорит об усадке композита (рис. 4, а). Последующее охлаждение сопровождалось дальнейшим уменьшением $\Delta L/L_0$ с отрицательной аномалией КТР при сегнетоэлектрическом переходе в компоненте РТ. Причем вне области фазового перехода величина α была положительной. В результате цикла первый нагрев–охлаждение полное уменьшение размеров образца составило $\sim 2.5\%$. Результаты рентгеноструктурных исследований, выполненных на композите с $x = 0.32$ после завершения рассмотренного цикла, свидетельствуют об отсутствии дополнительных рефлексов на дифрактограмме, то есть при кратковременном пребывании композита при 1220 К не произошло нарушения целостности его химического состава, но компактность композита существенно увеличилась.

Полученные результаты относительно поведения КТР позволяют сделать следующие предположения. В результате прессования при комнатной температуре под довольно высоким давлением (0.1 GPa) квазикомпозит оказывается „зажатым“, т. е. с сильными положительными механическими напряжениями на границах контакта гранул. Повышение температуры в процессе первого нагрева приводит к уменьшению напряжений и увеличению размеров квазикомпозита ($\alpha > 0$), особенно быстрому при $T > T_0^{\text{FE}} \uparrow$. При этом происходит ухудшение контакта между гранулами и „разрыхление“ композита, т. е. уменьшение компактности и, как результат, отрицательная аномалия $\alpha(t)$, характерная для РТ, не фиксируется (рис. 2, а и 4, b).

Размытая положительная аномалия $\alpha(T)$ при первом нагреве всегда наблюдается в интервале температур $\sim (650\text{--}850)$ К с максимумом несколько выше температуры перехода в сегнетоэлектрическом компоненте $T_0^{\text{FE}} \uparrow$. При охлаждении ниже $T_0^{\text{FE}} \downarrow$ размер гранул РТ растет ($\alpha < 0$) и происходит сжатие гранул LPM. Именно это обстоятельство можно рассматривать в качестве причины разрушения гранул обоих компонентов, наблюдавшееся в SEM-исследованиях.

На следующем этапе были выполнены исследования устойчивости композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$ к повышенной температуре обжига. Так как аномальная величина КТР, связанная с сегнетоэлектрическим фазовым переходом, наиболее ярко выражена в керамике с $x = 0.18$, то измерения теплового расширения после спекания композита в течение 4 h при температурах выше 1070 К были выполнены именно на этом образце. Результаты исследований показаны на рис. 4, с. Увеличение температуры обжига до 1120 К привело

1) — к росту отрицательной величины α в области температур ниже T_0^{FE} ;

2) — к резкому уменьшению (примерно в 4 раза) отрицательной аномалии КТР, связанной с фазовым переходом в сегнетоэлектрическом компоненте;

3) — к значительному понижению температуры сегнетоэлектрического перехода до $T_0^{\text{FE}} \uparrow = 749$ К по сравнению с температурой ($T_0^{\text{FE}} \uparrow = 764$ К), наблюдавшейся после обжига при 1070 К.

В результате последующего роста температуры спекания до 1220 К произошло дальнейшее понижение температуры $T_0^{\text{FE}} \uparrow$ на 3 К, а величины α при $T < T_0^{\text{FE}} \uparrow$ и $T > T_0^{\text{FE}} \uparrow$ вдали от перехода и аномального вклада в КТР соответственно увеличились и уменьшились.

Обнаруженные экспериментальные факты позволили с большой долей уверенности считать, что увеличение температуры спекания композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$ выше 1070 К сопровождается деградацией сегнетоэлектрического компонента. И действительно, рентгеноструктурные исследования образца, прошедшего такую термическую обработку, подтвердили это предположение: на дифрактограмме композита с $x = 0.18$ появились дополнительные неиндицируемые рефлексы (рис. 1, с).

Таким образом, термоциклирование приводит к реализации термодинамического равновесия в мультиферроидных композитах $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$, выражающегося в стабильном воспроизведении поведения КТР в области сегнетоэлектрического фазового перехода, и увеличению компактности образцов. Рост компактности композитов, несомненно, приведет к увеличению напряжений между разнородными гранулами при воздействии внешних полей и, в свою очередь, к росту калорических эффектов (ECE, MCE) за счет дополнительного вклада от ВСЕ [13].

Не исключено, что другой путь получения более высокой компактности композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$ при той же температуре спекания может быть связан с уменьшением объема гранул компонентов, что может быть реализовано, например, в нанокompозитах.

4. Заключение

В работе проведены исследования зависимости термодинамической и химической устойчивости композитов $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$ путем исследования теплового расширения квазикерамических и керамических образцов при разных условиях термического воздействия.

Обсуждается природа невоспроизводимой положительной аномалии КТР квазикомпозитов, наблюдающейся при первом нагреве в интервале температур, близком к области фазового перехода в сегнетоэлектрическом компоненте.

Показано, что для исследованных мультиферроидных композитов предельная температура длительного спекания не должна превышать 1070 К. Дальнейшее увеличение температуры спекания приводит к химической деградации сегнетоэлектрического компонента. Однако краткосрочная выдержка образцов даже при температуре 1220 К не приводит к нарушению их химической целостности и способствует значительному увеличению компактности.

Причина разрушения ферромагнитных и сегнетоэлектрических гранул в результате цикла нагрев–охлаждение

связана с быстрым ростом размера гранул РТ при охлаждении композитов ниже T_0^{FE} ↓, приводящим к сжатию гранул LPM.

Другой путь увеличения компактности керамических образцов $x\text{LPM}-(1-x)\text{РТ}$ может быть связан с уменьшением размера гранул, например, путем приготовления нанокерамических композитов.

Так как все полученные результаты относятся только к фазовому переходу в сегнетоэлектрическом компоненте мультиферроидных композитов, то они могут быть распространены и на случай создания композитов с „пассивным“ компонентом не ферроидной природы, но, например, обладающим существенно отличающимся (большим или малым) тепловым расширением по сравнению с „активным“ компонентом, претерпевающим фазовый переход.

Авторы признательны М.С. Молокееву за структурную характеристику композитов.

Список литературы

- [1] H. Schmid. *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [2] C.-W. Nan, L. Liu, N. Cai, J. Zhai, Y. Ye, Y.H. Lin, L.J. Dong, C.X. Xiong. *Appl. Phys. Lett.* **81**, 3831 (2002).
- [3] С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, А.В. Калгин, Е.С. Григорьев. *ФТТ* **57**, 1349 (2015).
- [4] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott. *Nature* **442**, 759 (2006).
- [5] K. Zvezdin, A.P. Pyatakov. *Phys. Usp.* **47**, 416 (2004).
- [6] M.I. Bichurin, V.M. Petrov. *Low Temp. Phys.* **36**, 544 (2010).
- [7] H.S. Bhattia, S.T. Hussaina, F.A. Khanb, Sh. Hussain. *Appl. Surf. Sci.* **367**, 291 (2016).
- [8] J.F. Scott, R. Blinc. *J. Phys.: Condens. Matter* **23**, 113202 (2011).
- [9] N. Aparnadevi, K.S. Kumar, M. Manikandan, P. Joseph, C. Venkateswaran. *J. Appl. Phys.* **120**, 034101 (2016).
- [10] A.V. Kalgin, S.A. Gridnev, A.A. Amirov. *Phys. Solid State* **60**, 1239 (2018).
- [11] M.M. Vopson. *Solid State Commun.* **152**, 2067 (2012).
- [12] И.Н. Флёров. *Изв. СПб. гос. ун-та низкотемпературных и пищевых технологий* **1**, 41 (2008).
- [13] E. Mikhaleva, I. Flerov, A. Kartashev, M. Gorev, A. Cherepakhin, K. Sablina, N. Mikhashenok, N. Volkov, A. Shabanov. *J. Mater. Res.* **28**, 3322 (2013).
- [14] E. Mikhaleva, I. Flerov, M. Gorev, M. Molokeyev, A. Cherepakhin, A. Kartashev, N. Mikhashenok, K. Sablina. *Phys. Solid State* **54**, 1832 (2012).
- [15] A.V. Kartashev, E.A. Mikhaleva, M.V. Gorev, E.V. Bogdanov, A.V. Cherepakhin, K.A. Sablina, N.V. Mikhashonok, I.N. Flerov, N.V. Volkov. *J. Appl. Phys.* **113**, 073901 (2013).

Редактор К.В. Емцев