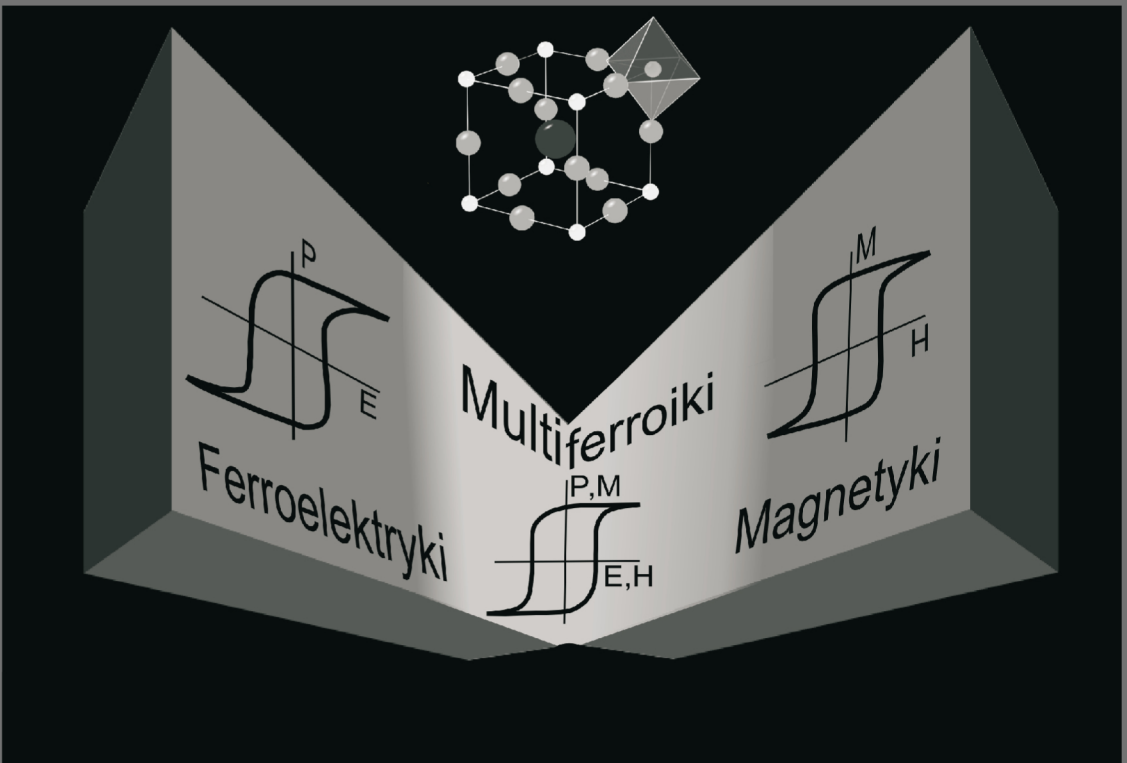


Dariusz Bochenek

Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN



**Technologia wytwarzania
i właściwości
multiferroikowej ceramiki typu PFN**



NR 2926

Dariusz Bochenek

**Technologia wytwarzania
i właściwości
multiferroikowej ceramiki typu PFN**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2012

Redaktor serii: Technika
Jan Ilczuk

Recenzent
Jan Suchanicz

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
1. Wstęp	9
2. Modyfikacja składu PFN	17
2.1. Wprowadzenie	17
2.2. Zmiana stosunku Fe/Nb w składzie ceramiki $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	17
2.3. Domieszkowanie ceramiki PFN12	18
2.4. Zamiana ołowiu barem w $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	20
2.5. Roztwory stałe BF-PFN	20
2.6. Podsumowanie	21
3. Optymalizacja warunków syntezy PFN i BFN	23
3.1. Wprowadzenie	23
3.2. Synteza w wyniku reakcji w fazie stałej aktywowanej termicznie	24
3.2.1. Synteza PFN w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych prostych tlenków (metoda Ia)	24
3.2.2. Synteza PFN12 w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych złożonych tlenków (metoda Ib)	26
3.2.3. Synteza BF-PFN oraz BFN12	28
3.3. Synteza PFN12 w fazie ciekłej (metoda II)	29
3.4. Synteza mechaniczna PFN12 w fazie stałej (metoda III)	31
3.5. Podsumowanie	36
4. Optymalizacja warunków zagęszczania proszków PFN i BFN	39
4.1. Wprowadzenie	39
4.2. Spiekanie swobodne	40
4.3. Jednoosiowe prasowanie na gorąco	40
4.4. Podsumowanie	41

5.	Wpływ warunków wytwarzania i modyfikacji składu chemicznego na właściwości ceramiki typu PFN	43
5.1.	Wprowadzenie	43
5.2.	Skład chemiczny ceramiki PFN i BFN	44
5.3.	Gęstość względna	47
5.4.	Struktura krystaliczna ceramiki typu PFN	48
5.5.	Mikrostruktura ceramiki typu PFN	53
5.6.	Podsumowanie	68
6.	Właściwości ferroelektryczne ceramiki typu PFN	71
6.1.	Wprowadzenie	71
6.2.	Procesy przepolaryzowania	72
6.3.	Przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych	76
6.4.	Ferroelektryczna przemiana fazowa	89
6.5.	Przewodnictwo elektryczne	92
6.6.	Właściwości piezoelektryczne	102
6.7.	Właściwości elektromechaniczne	104
6.8.	Podsumowanie	106
7.	Właściwości magnetyczne ceramiki typu PFN	109
7.1.	Wprowadzenie	109
7.2.	Klasyczne pomiary magnetyczne	110
7.3.	Spektroskopia Mössbauera	113
7.4.	Efekt magnetoelektryczny	116
7.5.	Podsumowanie	119
8.	Sprężyste właściwości ceramiki typu PFN	121
8.1.	Wprowadzenie	121
8.2.	Tarcie wewnętrzne i moduł Younga	122
8.3.	Korelacja właściwości dielektrycznych i sprężystych w otoczeniu temperatury Néela dla BF-PFN	126
8.4.	Podsumowanie	127
9.	Możliwości aplikacyjne ceramiki typu PFN	129
10.	Podsumowanie	131
	Literatura	137
	Summary	143
	Резюме	145

Wykaz ważniejszych oznaczeń

AFM	— stan antyferromagnetyczny
AFE	— stan antyferroelektryczny
FE	— stan ferroelektryczny
FIM	— stan ferrimagnetyczny
FIE	— stan ferrielektryczny
AFES	— stan antyferroelastyczny
PM	— stan paramagnetyczny
PE	— stan paraelektryczny
PES	— stan paraelastyczny
W-FM	— stan słabego ferromagnetyzmu
C	— struktura regularna
Re	— struktura romboedryczna
T	— struktura tetragonalna
Mo	— obszar morfotropowy
T	— temperatura
T_r	— temperatura pokojowa (298°C)
T_{CE}	— temperatura Curie dla ferroelektryków (antyferroelektryków, ferrielektryków)
T_{CM}	— temperatura Curie dla ferromagnetyków i ferrimagnetyków
T_N	— temperatura Neele'a dla antyferromagnetyków
T_m	— temperatura, w której ε ma największą wartość maksymalną ($\varepsilon = \varepsilon_m$)
P_i	— polaryzacja
P_s	— polaryzacja spontaniczna
P_R	— polaryzacja pozostała (szczątkowa, remanentna)
M	— magnetyzacja indukowana
M_s	— magnetyzacja spontaniczna (magnetyzacja)
M_R	— magnetyzacja pozostała (szczątkowa, remanentna)
η_j	— tensor odkształceń
η_s	— deformacja spontaniczna (samodeformacja)
E, E_i	— natężenie pola elektrycznego
H	— pole magnetyczne

σ	— napężenie mechaniczne
σ_{jk}	— tensor naprężeń mechanicznych
d_{ij}	— tensor modułów piezoelektrycznych
γ_p^σ	— współczynnik piroelektryczny
ε	— przenikalność elektryczna
ε_m	— maksymalna przenikalność elektryczna
ε_r	— przenikalność elektryczna w temperaturze pokojowej
α_j	— polaryzowalność jonowa
χ	— podatność magnetoelektryczna
a, b, c	— parametry komórki elementarnej
$V_{Pb}^{\odot\odot}$	— wakanse ołowiowe
V_O^{\odot}	— wakanse tlenowe
T_{synt}, T_s	— temperatura syntezy, spiekania
t_{synt}, t_s	— czas syntezy, spiekania
p_s	— ciśnienie podczas spiekania
ρ_{rentg}	— gęstość rentgenowska
F_{perow}	— procentowa zawartość fazy perowskitowej
E_{Act}	— energia aktywacji
$tg\delta$	— tangens kąta strat dielektrycznych
α	— parametr stopnia rozmycia przemiany fazowej
H_s	— współczynnik odkształcenia
E_C	— pole koercji
H_{half}	— histereza odkształcenia dla połowy wartości maksymalnego pola elektrycznego
S_{max}	— odkształcenie dla maksymalnego pola elektrycznego
Q^{-1}	— straty mechaniczne (tarcie wewnętrzne)
ρ_{DC}	— rezystywność stałoprądowa
σ_{DC}	— konduktywność stałoprądowa
ρ_{eks}	— gęstość eksperymentalna
k_B	— stała Boltzmana
R_j	— promień jonowy
E_g	— szerokości pasma wzbronionego
TG	— analiza termogravimetryczna
DTA	— różnicowa analiza termiczna
k_p, k_{31}	— współczynniki sprzężenia elektromechanicznego
d_{31}, g_{31}	— moduły piezoelektryczne
V_R	— prędkości propagacji fali akustycznej
S_{11}^E	— podatność sprężysta przy stałym polu
Y	— moduł Younga
A	— procentowy udział faz w badaniach mössbauerowskich
IS	— przesunięcie izomeryczne
QS	— rozszczepienie kwadrupolowe
B_{hf}	— nadsubtelne pole magnetyczne
Γ	— szerokość linii absorpcyjnej

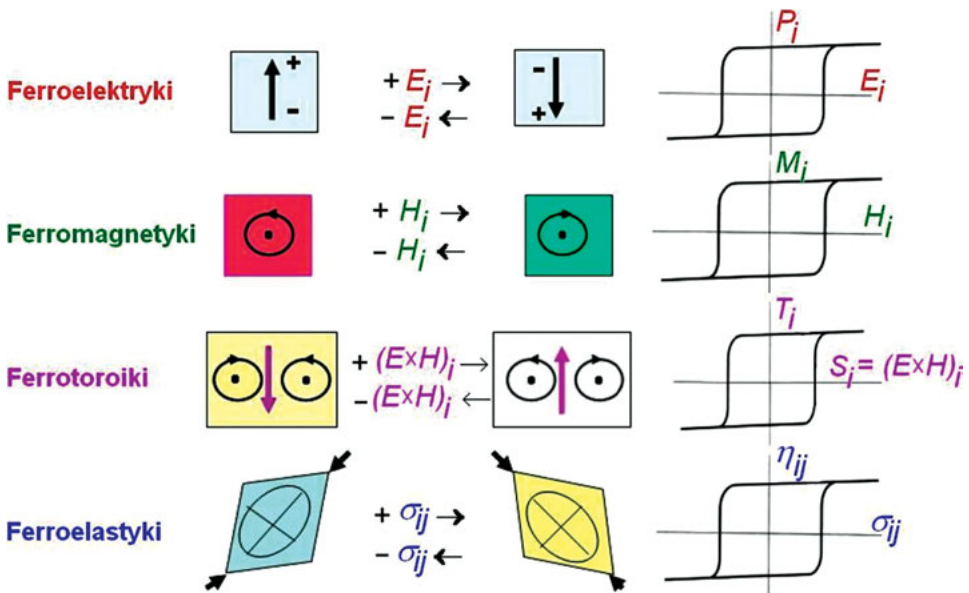
1

Wstęp

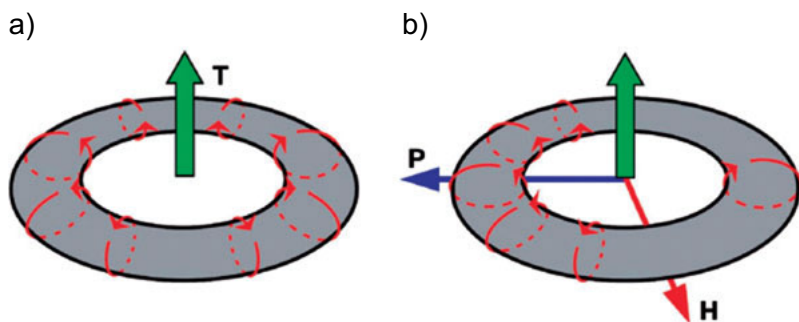
Wspólną nazwą **ferroiki** w 1969 roku K. Aizu [1] objął trzy grupy materiałów, które charakteryzowały się:

- spontanicznym namagnesowaniem M_s ,
- spontaniczną polaryzacją P_s ,
- spontaniczną deformacją struktury krystalicznej η_s .

Do materiałów o właściwościach ferroikowych zalicza się obecnie: ferromagnetyki (antyferromagnetyki, ferrimagnetyki), ferroelektryki (antyferroelektryki, ferroelektryki), ferroelastyki (antyferroelastyki, ferrielastyki) oraz ferrotoroiki (rys. 1.1). Porównanie momentu toroidalnego i efektu magnetoelektrycznego zilustrowano na rys. 1.2. Unikalne właściwości ferroików znajdują szerokie



Rys. 1.1. Reorientacje domen oraz pętle histerezy dla czterech podstawowych form ferroików [9]


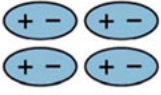
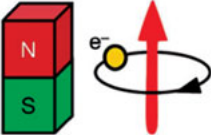
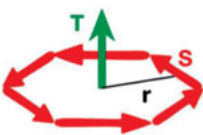


Rys. 1.2. Moment toroidalny (a) i efekt magnetoelektryczny (b) [8]

zastosowanie w różnych dziedzinach techniki [3—9]. Rozwój technologii wytwarzania i badań ferroików w dużej mierze zdecydował i nadal decyduje o rozwoju cywilizacyjnym.

Multiferroiki stanowią wąską grupę materiałów ferroikowych, które wykazują równocześnie co najmniej dwa rodzaje stanów fizycznych: stan ferromagnetyczny (antyferromagnetyczny, ferrimagnetyczny), stan ferroelektryczny (antyferroelektryczny, ferrielektryczny), stan ferroelastyczny (ferromagnetoelastyczny, ferroelastoelektryczny) itd. Zgodnie z nomenklaturą termodynamiczną, multiferroiki to niektóre ferroiki II i III rzędu, które charakteryzują równocześnie co najmniej dwa spontanicznie uporządkowane podukłady spośród stanów: FM, FE, FES i FT [8]. Do multiferroików zalicza się między innymi: ferroelektromagnetyki ($FEM = FM + FE$), ferroelektroelastyki ($FEES = FE + FES$) i ferromagnetoelastyki ($FMES = FM + FES$). Multiferroiki w porównaniu z ferroikami charakteryzuje znacznie podwyższona inteligencja. Przejawia się to między innymi w tym, że reagują i odpowiadają na działanie większej liczby bodźców zewnętrznych różnorodnej natury (magnetycznej, elektrycznej, mechanicznej, termicznej itd.) oraz stwarzają większe możliwości zastosowań w układach pamięci informacji i ich przetwarzania. Możliwości aplikacyjne multiferroików są również o wiele szersze w stosunku do zastosowań ferroików. Zależą przede wszystkim od stopnia wzajemnego sprzężenia poszczególnych podukładów (magnetycznego, elektrycznego i sprężystego).

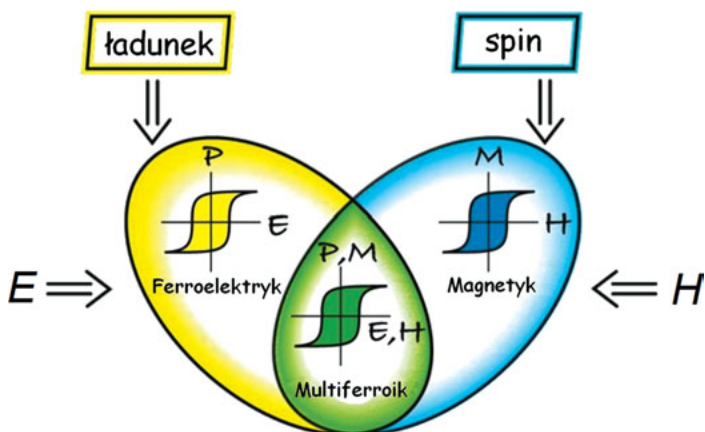
Ferroikowe układy fizyczne mogą być scharakteryzowane przez zmianę ich spontanicznego uporządkowania w przestrzeni i czasie. Ferromagnetyzm i ferroelektryczność odpowiadają układom, w których uporządkowanie parametrów zmienia ich znak odpowiednio w czasie i przestrzeni (rys. 1.3) [8]. W przypadku ferroelastycznego układu żadna taka zmiana nie występuje. Trzy podstawowe uporządkowania ferroikowe odpowiadają trzem z czterech przedstawionych rodzajów form uporządkowania, natomiast czwarte uporządkowanie, nazywane ferrotoroidalnym, charakteryzuje się zmianą znaku spontanicznego uporządkowania zarówno w czasie, jak i przestrzeni. Multiferroiki są przestrzennie i cza-

		Przestrzeń	
Czas		niezmiennicza	zmienna
Niezmienniczy	ferroelastyczny		ferroelektryczny 
	Zmienny	ferromagnetyczny 	ferrotoroidyczny 

Rys. 1.3. Formy ferroikowego uporządkowania pod działaniem przestrzeni i czasu [8]

sowo asymetryczne z powodu współistnienia dwóch parametrow spontanicznego uporządkowania: pierwszy związany z naruszeniem przestrzennej symetrii i drugi — z naruszeniem czasowej symetrii [8].

Według nomenklatury termodynamicznej, wymienione typy ferroików nazywane są ferroikami I rzędu lub ferroikami pierwotnymi [8]. W idealnym przypadku (rys. 1.4) magnetyzacja ferromagnetyka w magnetycznym polu wykazuje normalną histerezę, a ferroelektryki — podobną histerezę w zmiennym polu elektrycznym. Jeżeli materiał multiferroikowy będzie równocześnie ferromagnetykiem i ferroelektrykiem, to będzie się charakteryzował magnetyczną



Rys. 1.4. Multiferroikowa kombinacja ferroelektrycznych i magnetycznych właściwości [10]

odpowiedzią na zmienne pole elektryczne albo odwrotnie — zmianą polaryzacji w zewnętrznym polu magnetycznym. Taki przypadek stwarza możliwość tworzenia czterech stanów logicznych: (P+ M+), (+-), (-+), (- -) [10].

Zgodnie z klasyfikacją dokonaną przez D. Khomskiego [10], rozróżniamy dwa typy multiferroików:

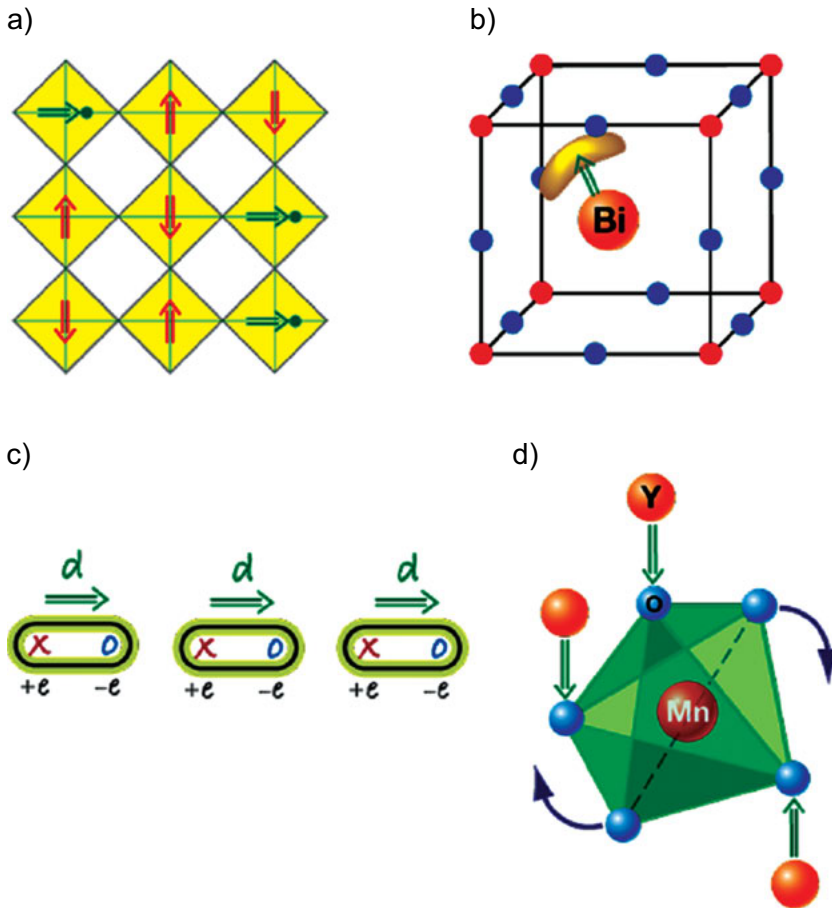
- typ I,
- typ II.

Typ I stanowi grupę multiferroików, w których ferroelektryczność i magnetyzm mają różne, słabo zależne od siebie, źródła. Wskutek tego sprzężenie podukładów elektrycznego i magnetycznego w tych multiferroikach jest słabe. Ferroelektryczność występuje w wyższych temperaturach niż magnetyzm. Polaryzacja spontaniczna jest duża i wynosi 10—100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Przykładem są tu BiFeO_3 i YMnO_3 . Podstawowym celem badań w zakresie tego typu multiferroików jest zwiększenie sprzężenia między podukładem elektrycznym i magnetycznym. Multiferroiki typu I, ze względu na mechanizm powstawania w nich ferroelektryczności, dzieli się na wiele grup.

Najważniejsze są wśród nich następujące mechanizmy mikroskopowe (rys. 1.5):

- mechanizm występujący w perowskitach „mieszanych” z aktywnymi, ferroelektrycznymi jonami d^0 i magnetycznymi jonami d^n ; przesunięcie jonów d^0 ze środków oktaedrow tlenowych O_6 wywołuje polaryzację (strzałki poziome), współistniejącą z magnetycznym uporządkowaniem (strzałki pionowe);
- w materiałach takich, jak BiFeO_3 (czy PbVO_3) występują uporządkowane wolne pary elektronów; jony Bi^{3+} i Pb^{2+} mają dwa walencyjne elektrony 6s, niebiorące udziału w chemicznym wiązaniu. Te wolne pary elektronów Bi^{3+} i Pb^{2+} przyczyniają się do powstawania polaryzacji (oznaczona strzałką);
- w układach z uporządkowanymi ładunkami (najczęściej w związkach metali przejściowych, zwłaszcza takich, które mają jon metalu o różnej walencyjności) współistnieją nierównoważne miejsca o różnych ładunkach i nierównoważnych (długich i krótkich) wiązaniach, co prowadzi do powstawania ferroelektryczności; przykładem związku należącego do tej grupy jest $\text{Pr}_{1/2}\text{C}_{1/2}\text{MnO}_3$;
- „geometryczny” mechanizm generowania polaryzacji w YMnO_3 jest związany z przechylaniem się sztywnego bloku MnO_5 (z umieszczonym w środku magnetycznym jonom Mn); w związku z odchyleniem się tego bloku pojawiają się dwa „górne” wiązania Y-O w formie dipoli oraz jeden dipol „dolny”, co sprawia, że układ staje się ferroelektryczny (multiferroikowy, gdy uporządkowanie spinów Mn występuje w niższych temperaturach).

Typ II multiferroików to grupa multiferroików, w których magnetyzm wywołuje ferroelektryczność. Sprzężenie podukładów magnetycznego i elektrycznego jest w tego typu multiferroikach bardzo silne, natomiast polaryzacja spontaniczna — stosunkowo mała (ok. $10^{-2}\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Ferroelektryczność wystę-



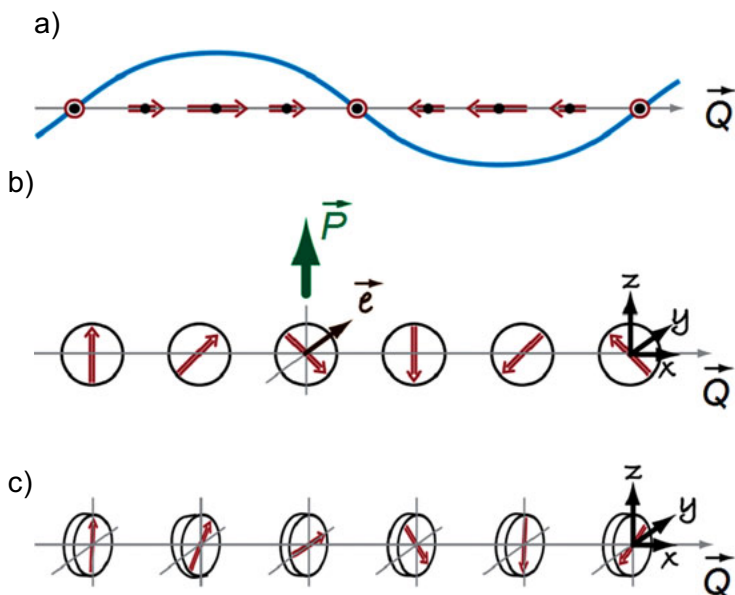
Rys. 1.5. Różne mikroskopijne mechanizmy występujące w multiferroikach typu I [10]

puje w tych multiferroikach tylko wtedy, gdy wykazują one uporządkowanie magnetyczne. Przykładem są tu TbMnO_3 i TbMn_2O_3 .

Multiferroiki typu II dzieli się na dwie grupy ze względu na to, z jakim rodzajem magnetyzmu jest związane powstanie w nich ferroelektryczności (rys. 1.6):

- multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez szczególny typ magnetyzmu spiralnego;
- multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez kolinearne struktury magnetyczne.

Materiały wykazujące równocześnie uporządkowanie elektryczne (FE — ferroelektryczne, AFE — antyferroelektryczne, lub FIE – ferrielektryczne) oraz uporządkowanie magnetyczne (FM — ferromagnetyczne, AFM — antyferromagnetyczne lub FIM ferrimagnetyczne) nazywane są **ferroelektromagnetyka-**



Rys. 1.6. Różne typy struktur spinowych związanych z multiferroikami typu II [10]: **a** — typ o sinusoidalnej fali gęstości spinowej, w której spiny skierowane są w jednym kierunku, lecz ich amplituda się zmienia; struktura ta jest centrosymetryczna i w konsekwencji nie wykazuje ferroelektryczności; **b** — typ struktury spinowej w kształcie spirali cykloidalnej z wektorem fali $Q = Q_x$ i obrotami spinów w płaszczyźnie (x, z) ; w tym przypadku występuje niezerowa polaryzacja $P_z \neq 0$; **c** — typ struktury spinowej z obrotami spinów w płaszczyźnie prostopadłej do Q

mi (FEM). Już na przełomie lat 50. i 60. ubiegłego wieku dwa niezależne zespoły pod kierunkiem G.A. Smoleńskiego [11] oraz Yu.N. Venevceva [12] odkryły, że niektóre perowskitowe ferroelektryki (FE) wykazują właściwości magnetyczne i są równocześnie albo antyferromagnetykami (AFM), ferrimagnetykami (FIM) lub słabymi ferromagnetykami (W-FM). W zsyntetyzowanych przez nich ferroelektrykach stan FIM lub W-FM pojawia się najczęściej w temperaturach bliskich zeru bezwzględnemu ($T < 9$ K). Współistnienie w tej samej fazie stanu ferroelektrycznego i słabego ferromagnetyzmu w znacznie wyższej temperaturze ($T_N \approx 120$ K; $T_{CE} = 64$ K) w 1966 roku zaobserwował zespół kierowany przez E. Aschera [13] w Ni-J-boracynie ($\text{Ni}_9\text{B}_7\text{O}_{13}\text{J}$).

Chociaż w ostatnim dziesięcioleciu odkryto nowe multiferroiki, nadal stanowią one stosunkowo niewielką grupę materiałów. Nowych materiałów o właściwościach multiferroikowych poszukuje się zarówno wśród prostych związków, jak i złożonych roztworów stałych (w tym $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) oraz kompozytów.

Ferroelektromagnetyczna ceramika $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (PFN) jest materiałem bazowym badań przeprowadzanych w niniejszej pracy. Cechuje ją struktura typu perowskitu o ogólnym wzorze ABO_3 , gdzie pozycje A komórki elementar-

nej obsadzone są przez duże jony ołowiu Pb, natomiast pozycje B obsadzają naprzemiennie (w sposób przypadkowy) jony żelaza Fe i niobu Nb [14—15]. Związki tego typu o właściwościach półprzewodnikowych pod względem elektrycznym zajmują obszar pośredni między typowymi dielektrykami a półprzewodnikami, czyli zachowują się jak półdielektryki lub półprzewodniki o szerokiej przerwie energetycznej. Zarówno wcześniejsze prace [3, 16], jak i prowadzone w ostatnich latach badania ceramiki PFN12 wykazały, że materiał ten jest biferroikiem o właściwościach ferroelektrycznych i antyferromagnetycznych występujących w tej samej fazie — w określonych zakresach temperatur występuje równoczesne uporządkowanie podukładu elektrycznego (uporządkowanie ferroelektryczne w $T < T_{CE} \approx 114^\circ\text{C}$) i podukładu magnetycznego (uporządkowanie antyferromagnetyczne w $T < T_N \approx -130^\circ\text{C}$) [np. 3, 15]. W ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie tym materiałem i jego szczególnymi ferroelektromagnetycznymi właściwościami.

Zgodnie z klasyfikacją D. Khomskiego, multiferroiki typu PFN należą do multiferroików typu I, w których ferroelektryczność jest związana z przesunięciem ferroelektrycznie aktywnych jonów d^0 (Nb) ze środka oktaedrow — O_6 , natomiast magnetyzm wiąże się z obecnością jonów d^n (Fe). Sytuacja taka w „mieszanych” perowskitach jest źródłem polaryzacji, która współistnieje z uporządkowaniem magnetycznym (antyferromagnetycznym). Jednak sprzężenie tych podukładów w PFN jest słabe.

Właściwości perowskitowych materiałów ferroelektrycznych w postaci ceramiki zdeterminowane są mikrostrukturą, czyli pośrednio technologią jej wytwarzania. Szczególną rolę odgrywają zwłaszcza metoda i warunki syntezy, a także jakość proszków ceramicznych oraz metoda i warunki zagęszczania tych proszków w wyniku spiekania. Podczas procesu wytwarzania ceramiki PFN występuje wiele barier utrudniających otrzymanie materiału o dobrych i stabilnych parametrach, co ogranicza jej zastosowanie. Należy do nich między innymi:

- powstawanie w procesie technologicznym wakansów ołowiowych $V_{\text{Pb}}^{//}$ i tlenowych V_{O} oraz kationów Fe^{2+} , które wywołują wzrost przewodnictwa elektrycznego i strat dielektrycznych;
- pojawianie się w materiale, oprócz ferroelektrycznej fazy perowskitowej, drugiej, niepożądanego fazy pirochlorowej;
- problem powtarzalności procesu technologii wytwarzania czystej perowskitowej fazy z optymalnymi i stabilnymi właściwościami.

Ceramika ferroelektromagnetyczna $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ do dzisiaj nie znalazła praktycznego zastosowania przede wszystkim z uwagi na:

- zbyt niską temperaturę Néela ($T_N = -130^\circ\text{C}$);
- zbyt duże elektryczne przewodnictwo właściwe ($\sigma \approx 10^{-6}\text{Sm}^{-1}$).

Celem niniejszej pracy była próba poprawy właściwości ceramiki typu PFN w wyniku:

- optymalizacji warunków wytwarzania ceramiki PFN (zastosowanie różnych metod i technik syntetyzowania i zagęszczania oraz optymalizacja warunków technologicznych);
- modyfikacji i optymalizacji składu chemicznego przez zmianę procentowego stosunku Fe/Nb w składzie ceramiki $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (w pozycji B), wprowadzenie domieszek do bazowego składu PFN, zamianę ołowiu barem w pozycji A związku oraz otrzymanie dwuskładnikowego układu $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF-PFN).

Prace technologiczne miały na celu: otrzymanie jednofazowego materiału typu PFN (bez innych niepożądanych faz, jak faza pirochlorowa), zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego, co pozwoliłoby spolaryzować ceramiczne próbki i przeprowadzić badania magnetoelektryczne (świadczące o sprzężeniu podukładów elektrycznego i magnetycznego w tym materiale), otrzymanie roztworów stałych na bazie PFN i innego multiferroika, co umożliwiłoby przesunięcie magnetycznych właściwości roztworu stałego w stronę wyższych (dodatnich) temperatur, oraz otrzymanie bezołowiowej ceramiki BFN (całkowite zastępowanie jonów Pb jonami Ba) o wysokich wartościach przenikalności elektrycznej.

Dariusz Bochenek

Manufacturing technology and properties of the multiferroic PFN ceramics

S u m m a r y

The character of the present paper is both technological-experimental and concerning research application.

In (introductory) Part 1 there is presented the state of the investigation in ceramic ferroelectromagnetic materials. The materials in question, being ferroelectrics (antiferroelectrics/ferrielectrics) and ferromagnetics (antiferromagnetics/ferrimagnetics), belong to a family of multiferroic smart materials. They are some of a chemical compounds and solid solutions of the different types of crystal structures, including: perovskites, bismuth oxides with layer-type structure, boracites, hexagonal manganites RMnO_3 , hexagonal fluorites BaMeF_4 , and some compounds of hexagonal BaTiO_3 . As a result of coupling, electronically and magnetically ordered ferroelectromagnetic subsystems display magnetoelectronic effect. It means that their spontaneous polarization as well as spontaneous magnetization can be changed by both external electric field and magnetic field.

In the present work, multiferroic material $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (PFN for short) underwent technological analysis, the main aim of which was reducing electrical conductivity and dielectric losses while keeping high value of electric permittivity and minimizing or completely eliminating the creation of, besides the perovskite phase, the second, undesired pirochlore phase. The aim of optimizing the chemical composition of PFN to reduce electrical conductivity was to receive the material displaying magnetic and electronic properties which would be electronic-field as well as magnetic-field controlled. The polarization process in ceramics demands application of the high-voltage electric field, which is why receiving PFN material of a low conductivity was crucial because it made the magnetoelectronic research possible.

The goal of the research was finding the optimal composition of ceramics of the general formula $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ which had been modified through percentage change in Fe/Nb content. The basis of the analysis was also to search for the optimal technology of receiving the materials of the previously-mentioned composition. Simultaneously with choosing the ceramic composition characterized by best qualities, there were estimated the optimal conditions of technological process. The estimating concerned both the synthesis of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN12) by various methods (synthesis of powder in the solid phase, synthesis of powder in the liquid phase, powder synthesized by mechanical activation) and the modification (for example, the synthesis of powder by sintering the compacts with different kinds of priming, the synthesis by powder calcination, etc).

The process of the PFN powder densification was also optimized. It was carried out by different methods (by free sintering and hot uniaxial pressing).

The subsequent phase of PFN12 qualities' optimizing consisted of introducing admixture into the base composition, in both isovalent and heterovalent manner. Different admixture's chemical elements with various ionic radii sizes was substituted into the A position of the compound (the position of lead) as well as into the B position (iron/niobium).

The possibility of increasing the coupling of magnetic and electronic system was also investigated by designing solid solutions based on various multiferroics. Combining them made possible the correlation of magnetic and electronic system in higher (plus) temperatures. In this part of the book, there were presented the results concerning solid solutions basing on $(1-x)\text{BiFeO}_3-x\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF i PFN).

The present work also aimed at finding a PFN12-type material that would not contain lead (so-called unleaded material). Resultantly, a $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ unleaded multiferroic material was obtained, in which, in the A position of the compound, lead has been completely replaced by bar, that is by highly polarizable cation.

Designing chemical compositions of PFN-type was carried out under constant supervision of the particular phases of the technological process, which was based, among others, on crystallochemical as well as structural criteria. In optimizing the properties of PFN ceramics the used methods were derivatographic (DTA, TG), X-ray (XRD), the Mössbauer spectroscopy, microstructural method (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, EPMA), internal friction method (Q^{-1}) as well as the results of dielectric, magnetic, piezoelectric, magnetoelectric, electromechanic and electric conductivity research.

Дариуш Бохенек

Технология получения и свойства мультиферроика на примере керамики типа PFN

Резюме

Настоящая работа носит как технологическо-экспериментальный, так и исследовательско-теоретический характер.

В первой части (вступительной) представлено состояние исследований керамических ферроэлектромагнитных материалов. Эти материалы, будучи одновременно ферроэлектриками (антиферроэлектриками/ферриэлектриками) и ферромагнетиками (антиферромагнетиками, ферримагнетиками), принадлежат к семейству интеллигентных мультиферроиков. Ими являются некоторые химические соединения и твердые растворы с разными типами кристаллической структуры, в том числе: перовскиты, висмутовые окиси со слоевой структурой, борациты, гексагональные манганиты типа $R\text{MnO}_3$, гексагональные флюориты типа BaMeF_4 , а также некоторые соединения со структурой гексагонального BaTiO_3 . В результате сопряжения компрессии электрически и магнетически упорядоченных подсистем ферроэлектромантики обладают магнитоэлектрическим эффектом. Это обозначает, что их спонтанная поляризация и самопроизвольная намагниченность могут изменяться под влиянием как внешнего электрополя, так и магнитного поля.

В настоящей работе мультиферроик $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, в сокращении PFN, был подвергнут обстоятельному анализу с технологической точки зрения. Его главной целью было уменьшение электропроводности и диэлектрических потери мультиферроика при сохранении высоких показателей электрической проницаемости, а также минимализация или полное ликвидация образования, исключая перовскитную фазу, второй, нежелательной пироклорной фазы, возникающей в процессе получения исследуемого вещества. Целью оптимализации химического состава PFN в области понижения электропроводности было получение материала, обладающего как электрическими, так и магнитными свойствами, в котором существовала бы возможность управления его особенностями электрическим и магнитным полем. Процесс поляризации керамики требует приложения к образцу высоких электрополей, с связи с чем получение материала PFN с низкой электропроводностью было весьма существенным, поскольку позволило провести магнитоэлектрические исследования.

Была проведена работа по поиску химического состава керамики с общим образцом $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, который был модифицирован посредством изменения

процентного содержания Fe/Nb. Этот анализ базировался на нахождении оптимальной технологии получения таких составов. Параллельно с выбором состава керамики PFN с наилучшими свойствами, установлены оптимальные условия технологического процесса. Это относится как к синтезированию $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN12) разными методами (синтезирование порошка в твердой фазе, синтезирование порошка в жидкой фазе, синтезирование порошка в результате механической активации), так и их модификации (напр. синтез порошка в результате спекания прессовка в подсыпках разного типа, синтез посредством кальцинирования порошка и т.д.). Процесс сгущения порошков PFN также подвергался оптимизации. Он проводился с помощью разных техник (свободное спекание и горячая прессовка).

Очередным этапом оптимизации свойств PFN12 было введение в базовый склад примесей, как изовалентным, так и гетеровалентным способом. Замещение добавочных элементов, с разной величиной ионов радиусов, проводилось в позиции А соединения (на место свинца), а кроме того, в позиции В (на место железа/ниоба).

Возможности увеличения сопряжения магнитной и электрической системы искали также в сфере проектирования твердых растворов, опирающихся на разные мультиферроики. Их объединение позволило коррелировать магнитную и электрическую подсистему в более высоких (положительных) температурах. В этой части исследования представлены результаты, касающиеся твердых растворов на основе $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF i PFN).

Кроме того, в работе велись поиски материала типа PFN12, на содержащего в своем составе свинца (так наз. бессвинцового материала). Был получен бессвинцовый мультиферроик $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN), в котором в позиции А соединения свинец полностью заместили барием, т.е. катионом с высокой поляризацией.

Проектирование химических составов типа PFN проводилось под постоянным контролем их свойств на отдельных этапах технологического процесса, на основании кристаллохимических, структурных и др. критериев. Для оптимизации свойств керамики типа PFN были использованы дериватографические методы (DTA, TG), рентгеновские (XRD), мессбауэровские, микроструктурные (SEM), рентгеновской спектроскопии с дисперсией энергии (EDS, EPMA), внутреннего трения (Q^{-1}), а также результаты диэлектрических, магнитных, пьезоэлектрических, магнитно-электрических исследований и исследований в области электропроводимости.

Redaktor: Barbara Todos-Burny
Aranżacja graficzna okładki: Małgorzata Pleśniar
Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel
Korektor: Lidia Szumigała
Skład i łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2012 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-2052-6
(wersja drukowana)
ISBN 978-83-8012-539-1
(wersja elektroniczna)

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 9,25. Ark. wyd. 9,0.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 14 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.
M. Rejnowski, J. Zamiara
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

Cena 14 zł
(+ VAT)

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-8012-539-1