

 На правах рукописи

Фараджева Мислимат Пиралиевна

**Технологии синтеза и свойства наномодифицированных материалов
ВТСП - $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и мультиферроика – $BiFeO_3$**

**05.16.08 – нанотехнологии и наноматериалы
(электронные технологии) (технические науки)**

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2019

**Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования
"Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого"**

Научный руководитель: **Приходько Александр Владимирович**
доктор физико-математических наук, снс, профессор кафедры экспериментальной физики Института физики, нанотехнологий и телекоммуникаций Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»

Официальные оппоненты:

Ястребов Сергей Гурьевич - , д.ф.-м. н. , ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» Российской академии наук (ФТИ им. А.Ф. Иоффе). г. Санкт-Петербург

Рожкова Наталья Николаевна- д.х.н., заведующая лабораторией физико-химических исследований наноматериалов Института геологии ФГБУН ФИЦ «Карельский научный центр Российской академии наук» (ИГ КарНЦ РАН), г. Петрозаводск

Ведущая организация: Акционерное общество «Научно-исследовательский институт «Феррит-Домен», г. Санкт-Петербург

Защита состоится «28» декабря 2019 года в «10.00» часов в ауд «52» на заседании диссертационного совета Д 212.229.02, созданного на базе ФГФОУ ВО "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" по адресу: 195251, Россия, г. Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого»: www.spbstu.ru

Автореферат разослан « »

2019 года

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.229.02
Кандидат технических наук



Семенча А. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Разработка воспроизводимого синтеза наноматериалов физико-химические свойства, которых значительно отличаются от объемных материалов, открывает перспективу их исследования с учетом такого «мощного» параметра как размер частиц. Их изучение в материалах с высокотемпературной сверхпроводимостью (ВТСП) и мультиферроиках представляет повышенный интерес ввиду проявления нелинейных электрических свойств при варьировании их химического состава, характера взаимодействия между их гранулами и особенностей межгранульной среды.

Широко распространенными представителями ВТСП и мультиферроиков являются $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и BiFeO_3 соответственно. Являясь по своей структуре перовскитоподобными соединениями эти материалы можно получать различными методами синтеза. Однако многокомпонентность соединений и большая вероятность образования метастабильных фаз приводит к необходимости строгого контроля условий синтеза. Кроме того варьированием технологических параметров синтеза можно получать материалы с заданными свойствами.

Мультиферроики представляют большой интерес благодаря возможности манипуляции магнитным порядком с помощью электрического воздействия и наоборот электрическим порядком путем воздействия магнитным полем, что называется магнитоэлектрическим эффектом. Наличие этого эффекта в феррите висмута представляет интерес, как с точки зрения изучения фундаментальных свойств, так и прикладного значения — использования этого материала в спиновой, фотонной электронике и даже в медицине [1]. Получить однофазный состав ВФО твердофазным спеканием является сложнейшей технологической проблемой из-за образования метастабильных состояний в бинарных системах с оксидом висмута. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--Fe}_2\text{O}_3$ характеризуется образованием 3 промежуточных фаз: $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$, BiFeO_3 и $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. [1].

Полученная этим методом керамика ВФО не представляет практического интереса, так как размер частиц намного больше 62 нм, что является характерным размером периода пространственно-модулированной спиновой циклоиды. Его подавление и приводит к магнитоэлектрическому эффекту, что является так необходимым для практического применения. В работах [2-7] исследованы свойства феррита висмута у которого спиновая структура «разрушена» путем изготовления в виде тонких пленок, керамики из «нанокристалликов», либо воздействием сильных магнитных полей. В работе [5] установлено, что с уменьшением размеров частиц намагниченность образца возрастает, обеспечивая при этом линейность магнитоэлектрического эффекта.

Влияние размерного эффекта изучалось также и для высокотемпературных сверхпроводников YBCO [8,9]. Авторами в работе [9] показано изменение магнитных свойств в зависимости от размера частиц – уменьшение магнитной восприимчивости с уменьшением размеров частиц. В работе [10] представлены результаты получения высококачественных тонких пленок из мишеней, изготовленных из нанопорошков. Исследование взаимосвязи между размерами частиц и микроволновым поглощением в порошках сверхпроводящего $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ микронного размера показало [8], что небольшие частицы имеют незначительное поглощение при $T < 0,8 T_c$, и что переход становится более острым по мере того, как размер зерна увеличивается. Однако, когда частицы становятся такими большими, что включают в себя несколько зерен, переход расширяется, и происходит значительное поглощение вплоть до $0,7 T_c$. Авторами в работе [11], было установлено, что если получать ВТСП-керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ путем смешивания микрокристаллического порошка и нанопорошка такого же состава (с концентрацией 20%), то повышается как абсолютное значение электросопротивления, так и температура сверхпроводящего перехода (по отношению к соответствующим свойствам микрокристаллов).

Понятно, что сейчас в связи с бурным развитием технологий изготовления сверхпроводников и расширением сфер их промышленного примене-

ния, например поезда на магнитной подушке, задача осмысления технологий их получения, а также оптимизация этих технологий остается очень актуальной.

К настоящему времени в высокотемпературных сверхпроводниках достаточно хорошо изучены потери, возникающие в кабелях с металлической изоляцией, состоящих из материалов с микрокристаллическими структурами. Однако изучением этих потерь для кабелей имеющих более сложный характер компаундов, которые существенно зависит от технологии их изготовления, занимаются сравнительно недавно. Несмотря на то, что выявлен ряд закономерностей, ясное понимание многих экспериментальных явлений пока отсутствует. Наиболее трудными оказываются задачи закрепления положительных свойств в технологических алгоритмах, обеспечивающих их сохранение при реальных условиях эксплуатации изделий. Очень часто, практически возникающие потребности в тех или иных сверхпроводящих или ферромагнитных материалов нуждаются для их получения в построении своей собственной технологической цепочки.

Целью диссертации является получение фундаментальных сведений о физико-химических основах синтезирования наномодифицированных материалов на основе $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$, однородных по структуре и примесному составу, выявление закономерностей влияния размеров частиц на электрические, тепловые и магнитные свойства. *Объектами исследования* являются наномодифицированные материалы на основе $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$.

Для достижения цели поставлены и решены следующие **задачи**:

1. Разработать и усовершенствовать технологию получения микро- и нанопорошков $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$ методом твердофазного спекания и сжигания нитрат-органических прекурсоров соответственно; получить наномодифицированные материалы $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$
2. Исследовать морфологию и структуру полученных материалов.

3. Провести исследования электрических, тепловых и магнитных свойств полученных материалов.
4. Установить влияние технологических факторов на свойства материалов.
5. Предложить изменения технологии синтеза $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$ материалов, необходимые для оптимизации их параметров.

Исследования, вошедшие в диссертацию, позволили решить важную научно-техническую задачу, создания устойчивой и воспроизводимой технологической цепочки синтеза высокотемпературных сверхпроводников и мультиферроиков.

Научная новизна работы заключается в следующем:

Установлены оптимальные параметры технологии синтеза наномодифицированных материалов $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$, при которых синтезируется материалы нужной фазы и сводится на минимум содержание побочных. Получены новые знания о характере влияния наномодификации на электрические свойства $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и диэлектрические, тепловые и магнитные свойства $BiFeO_3$.

Научное и практическое значение диссертации.

Теоретическая значимость исследования состоит:

- в приведении качественного описания процессов синтеза наноматериалов $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$ и разработки инженерной модели их реализации;
- в установлении закономерностей изменения размеров частиц, плотности получаемых материалов, образования промежуточных фаз в зависимости от технологических параметров получения $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$, таких как температура синтеза и спекания, скорость нагрева, время выдержки при определенной температуре.

Практическая значимость исследования заключается:

- в использовании полученной наномодифицированной керамики $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $BiFeO_3$ в качестве мишеней для получения

тонких пленок методом магнетронного распыления пригодных для создания компонент электронной техники;

- в установлении корреляции основных электрических и тепловых параметров (для $Y(Ba_xFe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ – критическая температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c , ширина фазового перехода ΔT , абсолютные значения электросопротивления ρ , для $BiFeO_3$ – температурная и частотная зависимости диэлектрической проницаемости, теплоемкость, температура магнитного фазового перехода) с условиями технологических процессов их получения.

На защиту выносятся следующие основные положения:

1. Модификация микрокристаллического $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ нанопорошком того же состава позволяет получать однофазные, оптимально насыщенные кислородом керамические материалы в один этап спекания: выдержка -24 часа при температуре $910^\circ C$, с последующим охлаждением и выдержкой при температуре $450^\circ C$ -5 часов.
2. В наномодифицированных материалах $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ образуется неоднородная джозефсоновская среда с порогом перколяции при концентрации нанопорошка $N_c = 20\%$.
3. Синтез нанокристаллического феррита висмута с размерами зерен ≥ 35 нм осуществляется глицин-нитратным методом, при условии выпаривания исходного раствора до плотности $\sim 1,15$ и нагревания до температуры вспышки со скоростью ~ 20 град/мин. Соблюдение таких параметров необходимо для снижения содержания побочных фаз в конечном продукте.
4. Изменение режимов термообработки нанокристаллического феррита висмута коррелирует с соответствующим изменением температурной зависимости диэлектрической проницаемости, теплоемкости и намагниченности, что указывает на определяющую роль рекристаллизации частиц в процессе термообработки.

Достоверность и надежность результатов, полученных в диссертации, подтверждена их воспроизводимостью, совпадением теоретических и экспериментальных выводов, а также детальным сравнением с результатами других авторов

Личный вклад автора. Основные результаты исследований, изложенные в диссертации, автор получал сам, либо при его непосредственном участии.. В исследованиях, проведенных в соавторстве, автор принимал участие в планировании и проведении экспериментов и обсуждении результатов. В частности, синтез и исследование свойств проводились на базе НОЦ «Нанотехнологии» совместно с Гаджимагомедовым С.Х., Ахмедовым Ш. В. В и Табитом А. под руководством проф. Палчаева Д.К. Автором были подготовлены к публикации статьи и тезисы докладов на конференциях.

Апробация диссертации. Материалы диссертации докладывались на все-российских и международных конференциях:

IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, 2018, Санкт-Петербург; 5th International School and Conference on Optoelectronics, Photonics, Engineering and Nanostructures, 2018, Санкт-Петербург; неделя науки СПбПУ Материалы научной конференции с международным участием. Институт физики, нанотехнологий и телекоммуникаций 2018, 2017,2015 Санкт-Петербург; научная сессия НИЯУ МИФИ, 2015, Москва; "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" ODPO-17, 2014, Ростов-на Дону; XIV Российской конференции по теплофизическим свойствам веществ (PKTC-14), 2014, Казань; XII International Conference on Nanostructured Materials NANO, 2014, Москва.

Исследования выполнены в рамках ГК № 02.740.11.0397 Проект ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009 – 2013 годы», ГК № 16.552.11.7051 Проект ЦКП 2011 - 2012-04-02, Госзадание № 2.2172.2011, Госзадание № 16.1103.2014/К, Грант по Программе У.М.Н.И.К. 2011 года.

Публикации. По теме диссертации опубликованы 14 работ 5 из них в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации научных результатов кандидатских диссертаций. Получен 1 патент РФ на изобретение.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы. Полный объем работы 102 страницы, включая 44 рисунка, 1 таблицу и список литературы из 103 наименований.

Автор выражает благодарность сотрудникам коллектива НОЦ «Нанотехнологии» при Дагестанском государственном университете и в первую очередь своим соавторам: Палчаеву Д.К., Гаджимагомедову С.Х.

Особую благодарность автор выражает профессору кафедры экспериментальной физики СПбПУ Насредину Фариту Сабировичу.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы и дана ее общая характеристика. Сформулированы цели и задачи работы. Приведены научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе проведен анализ имеющихся литературных данных по методам получения наноматериалов и физической природы эффектов возникающих при модификации материалов, полученных как по традиционным технологиям, так и по нанотехнологиям, их описания и измерения основных характеристик.

Описаны преимущества и недостатки различных способов синтеза нанопорошков.

Рассматриваются возможности улучшения свойств сверхпроводящей керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ и мультиферроика $BiFeO_3$ путем изменения их химического состава, структуры и морфологии. Результаты литературного обзора свидетельствуют о необходимости разработки конкурентоспособных технологий изготовления наноматериалов с заданными свойствами. Известные ре-

зультаты, данные в первой главе, стали отправной точкой диссертационного исследования и необходимы для дальнейшего изложения.

Вторая глава «Технология изготовления наномодифицированных ВТСП материалов и результаты измерений их характеристик»

Методом химической технологии – сжиганием глицин-нитрат-органических прекурсоров автором получены нанопорошки на основе оксидов, в том числе сложных, на основе иттрия, бария, бериллия, и меди [А7,А15,11,12]. Полученные нанопорошки оксидов, образующих соединение $Y(Ba_{1-x}Be_x)_2Cu_3O_{7-\delta}$, имеют размеры частиц $20 \div 50$ нм и низкую насыпную плотность. Нанопорошки в сухом виде имеют большой насыпной объем. Насыпная плотность для образцов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ $Y(Ba_{1-0.5}Be_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ и $YBe_2Cu_3O_{7-\delta}$ составляет: $0,15\text{г/см}^3$, $0,08\text{г/см}^3$ и $0,025\text{г/см}^3$ соответственно.

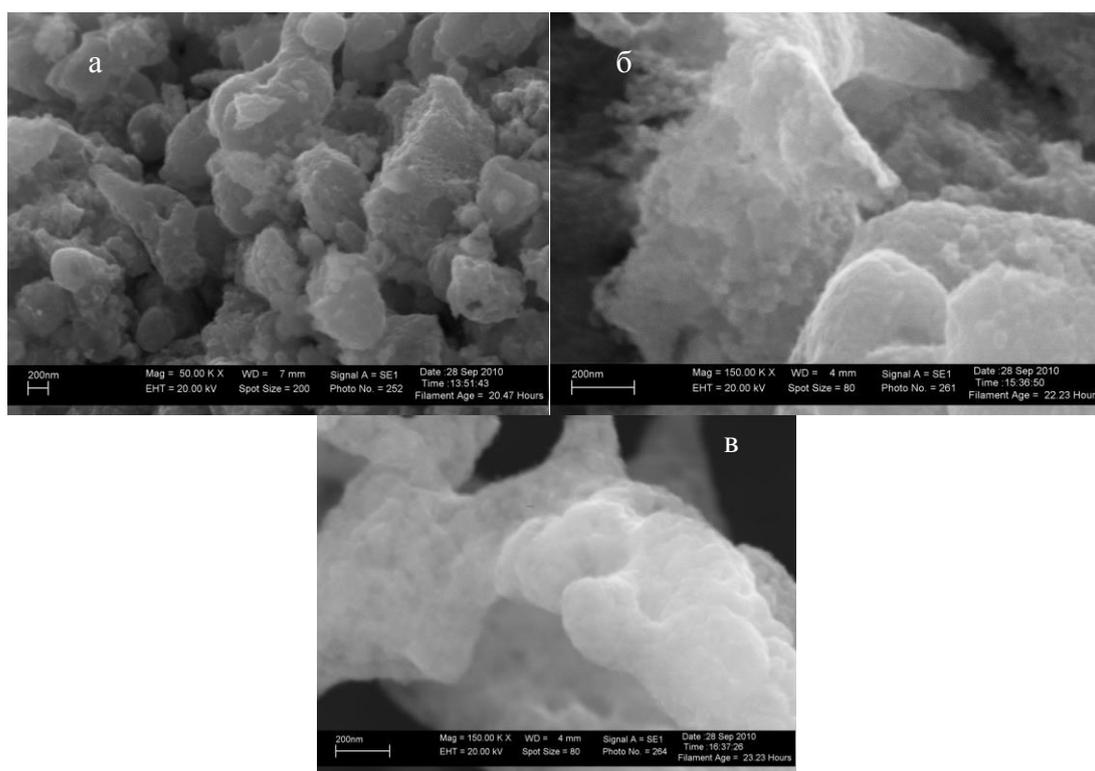


Рис. 1 SEM изображения нанопорошка состава: а) $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$
б) $Y(Ba_{0,5}Be_{0,5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ в) $YBe_2Cu_3O_{7-\delta}$

Исследования структуры, полученных образцов наномодифицированных материалов, проводились на дифрактометре PANalytical Empyrean series

2, морфология этого порошка исследовалась на сканирующем зондовом микроскопе LEO-1450 с EDX-анализатором INCA Energy в АЦКП ДНЦ РАН.

Морфология полученных нанопорошков представлены на рисунке 1.

С повышением температуры прокаливания нанопорошков они рекристаллизуются. Степень рекристаллизации зависит как от температуры, так и от времени выдержки. Это дает возможность получать порошки различной дисперсности.

Путем компактирования порошков различной дисперсности, в том числе наноразмерных, можно получать наномодифицированные керамические материалы в два этапа: синтез (в виде нанопорошка) и спекание. Модификация 20% нанопорошка того же состава при компактировании сложного оксида $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ со сверхпроводящими свойствами приводит к получению одной предельно обогащенной кислородом фазы с кислородным индексом 6,96 в два этапа: синтез (в виде нанопорошка) и спекание при выдержке в течение 24 часов при температуре 910 °С, с последующим охлаждением и выдержкой при температуре 450 °С -5 часов [А7,А15,11,12,].

На рисунке 2 представлена дифрактограмма керамики, полученной добавлением 20% нанопорошка. Плотность этой керамики составляла 5,62 г/см³.

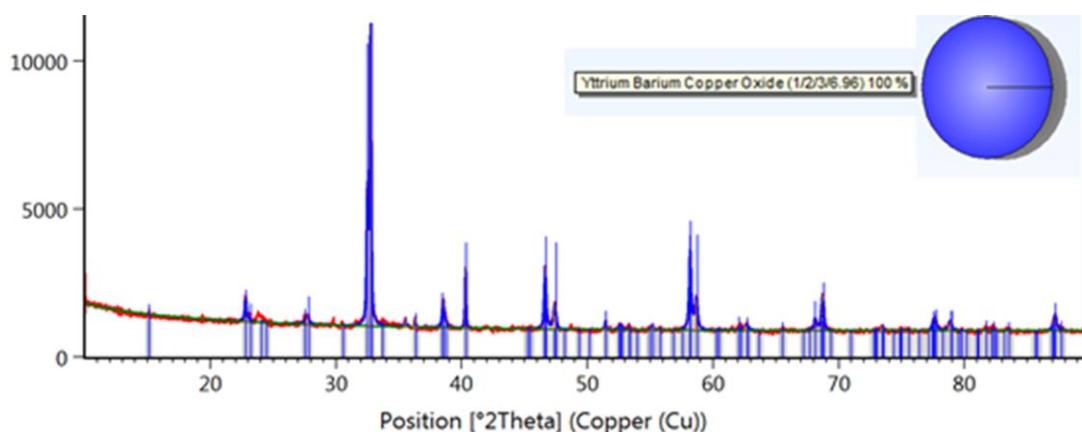


Рис. 2 Дифрактограмма наномодифицированного $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Третья глава «Исследования температурной зависимости электросопротивления наномодифицированных $Y(Ba_xVe_{1-x})_2Cu_3O_{7-\delta}$ материалов»

Приведены методики исследования температурных зависимостей электросопротивления в стационарном и наносекундном режимах.

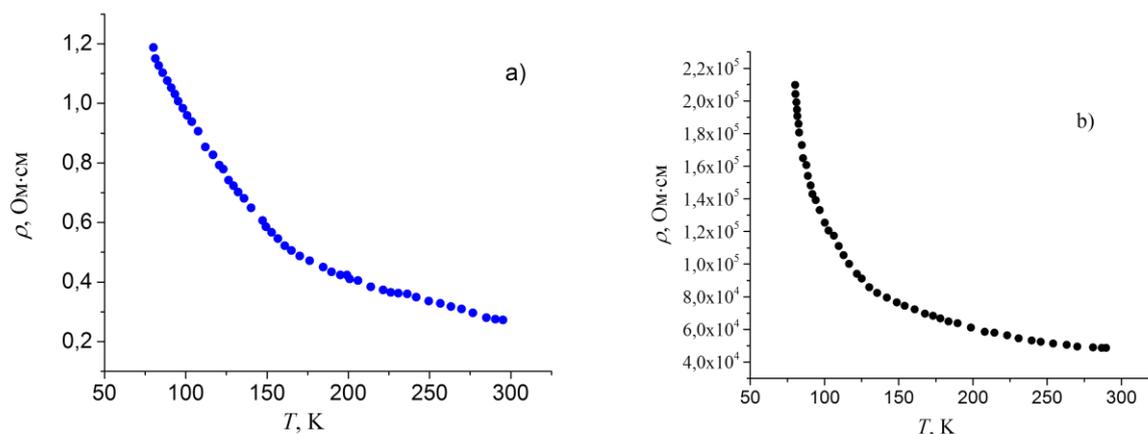


Рис. 3 Температурные зависимости электросопротивления для наномодифицированных материалов: а) – $Y(Ba_{0.5}Ve_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ с 50% содержанием нанопорошка и б) – $YVe_2Cu_3O_{7-\delta}$ с 40% содержанием нанопорошка.

Исследования в стационарном режиме [A15, A13] для наномодифицированных материалов $Y(Ba_{0.5}Ve_{0.5})_2Cu_3O_{7-\delta}$ с 50% содержанием нанопорошка и $YVe_2Cu_3O_{7-\delta}$ с 40% содержанием нанопорошка представлены на рисунке 3. Эти составы, как и керамика полученная из 100% нанопорошка, не переходят в сверхпроводящее состояние и имеют полупроводниковый характер проводимости выше 77К.

На рисунке 4 представлены температурные зависимости электросопротивления керамики $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ полученной по обычной керамической технологии (ОКТ) и наномодифицированной с 20% и 50% содержанием нанопорошка. Повышение содержания нанопорошка увеличивает абсолютные значения электросопротивления керамики и температурная зависимость электросопротивления приобретает тенденцию изменять характер проводимости от металлического к полупроводниковому, что позволяет задавать электри-

ческие свойства сверхпроводников при температурах выше критической температуры сверхпроводящего перехода.

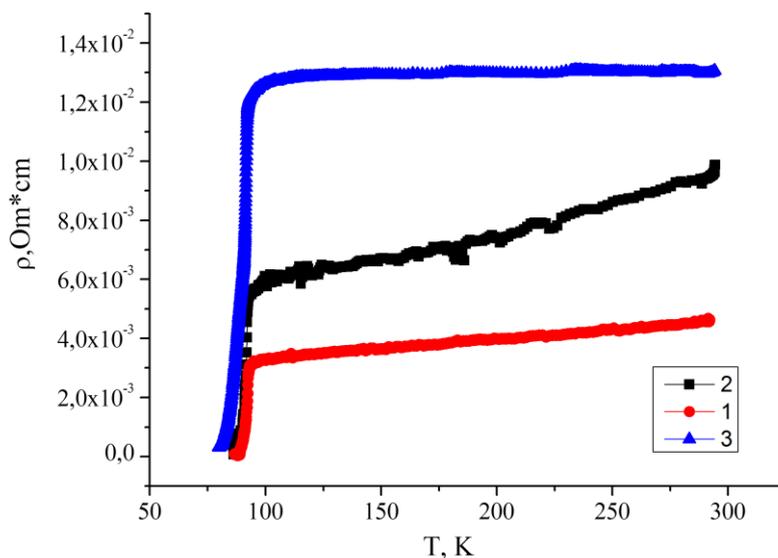


Рис. 4 Температурные зависимости электросопротивления 1- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ОКТ, наномодифицированный $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ 2 –20% нанопрошка, 3- 50% нанопорошка.

Для оценки транспортных характеристик образцов проводились исследования температурных зависимостей сопротивления $R(T)$ в области сверхпроводящего фазового перехода в наносекундном интервале длительностей приложенного напряжения [A1]. На рис. 5 представлены температурные зависимости сопротивления образцов $R(T)$ в области перехода в сверхпроводящее состояние для образцов с различным содержанием нанопорошка (0 – 100 %), при длительности импульса приложенного напряжения 5 нс. Результаты измерений представлены в относительных единицах, где R_0 – значение сопротивления при $T = 100$ К. На рисунке 6 приведены зависимости величины T_c от концентрации нанопорошка (N , %) в стационарном режиме (кривая 1) и в наносекундном (кривая 2). Введение наночастиц других элементов в керамику $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, как правило, снижает критическую температуру перехода в сверхпроводящее состояние T_c , тогда как для наших наноструктурированных материалов значение T_c увеличивается.

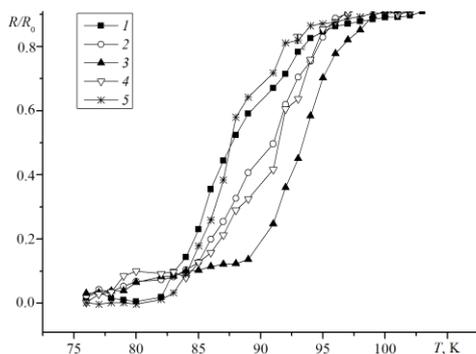


Рис.5 Температурная зависимость сопротивления образцов $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ в области сверхпроводящего перехода для различных концентраций введенного нанопорошка, %: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 100 (5).

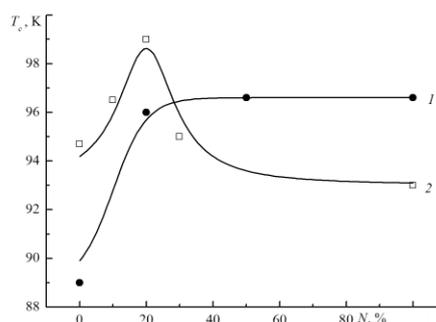
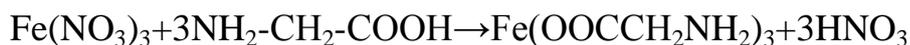
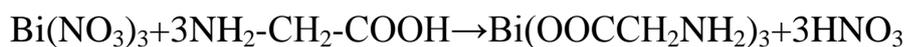


Рис.6 Зависимости критической температуры перехода образцов в сверхпроводящее состояние от концентрации нанопорошка в статическом (1) и наносекундном (2) режимах; данные получены для керамики (1)[13] и для смеси порошков (2)

Это объясняется тем, что в исследуемых нами наномодифицированных материалах нанодисперсный порошок выступает в качестве связующего, образуя сеть слабых связей джозефсоновского типа в микрокристаллическом ВТСП. Нанодисперсный наполнитель, располагаясь между микрочастицами ВТСП, обеспечивает формирование сверхпроводящего перколяционного кластера в неоднородной среде. Модификация соединения $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ углеродными многослойными нанотрубками позволяет изменять значение сопротивления, но не температуру перехода в сверхпроводящее состояние.

Четвертая глава «Технология изготовления наномодифицированного феррита висмута и измерение его характеристик».

Нанопорошки на основе BiFeO_3 синтезированы автором методом сжигания нитрат-органических прекурсоров [А3]. При получении этого материала эквимольные количества $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ смешиваются в определенных соотношениях и получается водный раствор нитратов соответствующего соединения. В полученный раствор добавляется азотная кислота и глицин, в количестве, рассчитанном по окислительно-восстановительной реакции:



В результате многократных проб был получен положительный результат – однородный по составу и дисперсности нанопорошок соединения BiFeO_3 , при соблюдении определенных технологических условий реализации этого способа. Синтезирование нанопорошков на основе соединений BiFeO_3 , включает получение смесей с глицином и термообработку, отличающийся тем, что для получения смеси рассчитываются отдельно массы $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, а также соответствующее количество глицина для комплексообразования, затем добавляют воду и концентрированную азотную кислоту, полученную смесь выпаривают до плотности в пределах 1,14-1,16 и нагревают со скоростью 10-30 град/мин.

На рис. 7 приведены дифрактограмма и фазовая диаграмма синтезированного нанопорошка феррита висмута [A4,11].

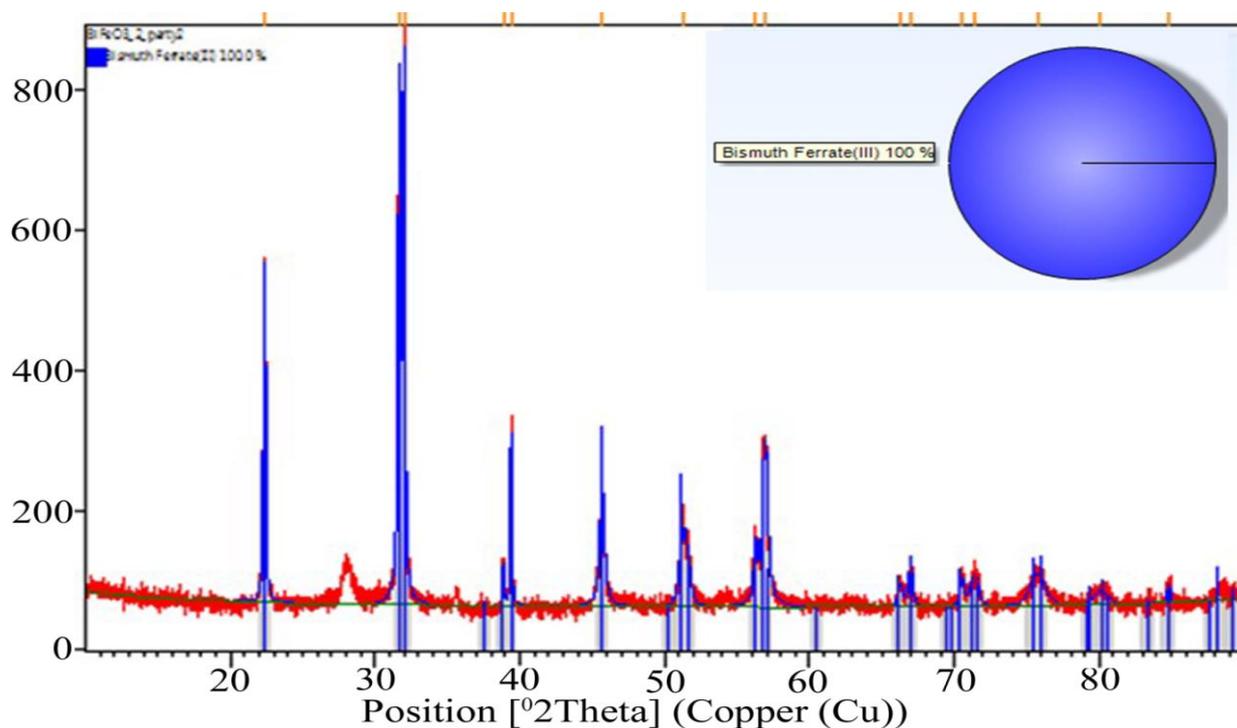


Рис.7 Дифрактограммы и результаты фазового анализа синтезированного образца.

Как видно из этого рисунка, при получении нанопорошка по вышеуказанной технологии образуется, преимущественно, одна (см. вставку на рис.7) фаза

феррита висмута BiFeO_3 . Согласно результатам исследования морфологии и структуры, размеры частиц составляют в среднем ≥ 35 нм.

Полученный порошок обладает ферромагнитными свойствами, поскольку размеры его частиц меньше 62 нм, что является результатом разрушения спиновой циклоиды. Проявление ферромагнетизма также связано с наличием оксида железа Fe_2O_3 в аморфном состоянии, так как на магнитное поле реагирует вся масса порошка.

В пятой главе представлены результаты исследования физических свойств наномодифицированного феррита висмута.

На рисунке 8 приведены результаты экспериментальных исследований теплоемкости синтезированного нанопорошка феррита висмута, этого же образца после термообработки при 700°C и микрокристаллического BiFeO_3 [A5,11].

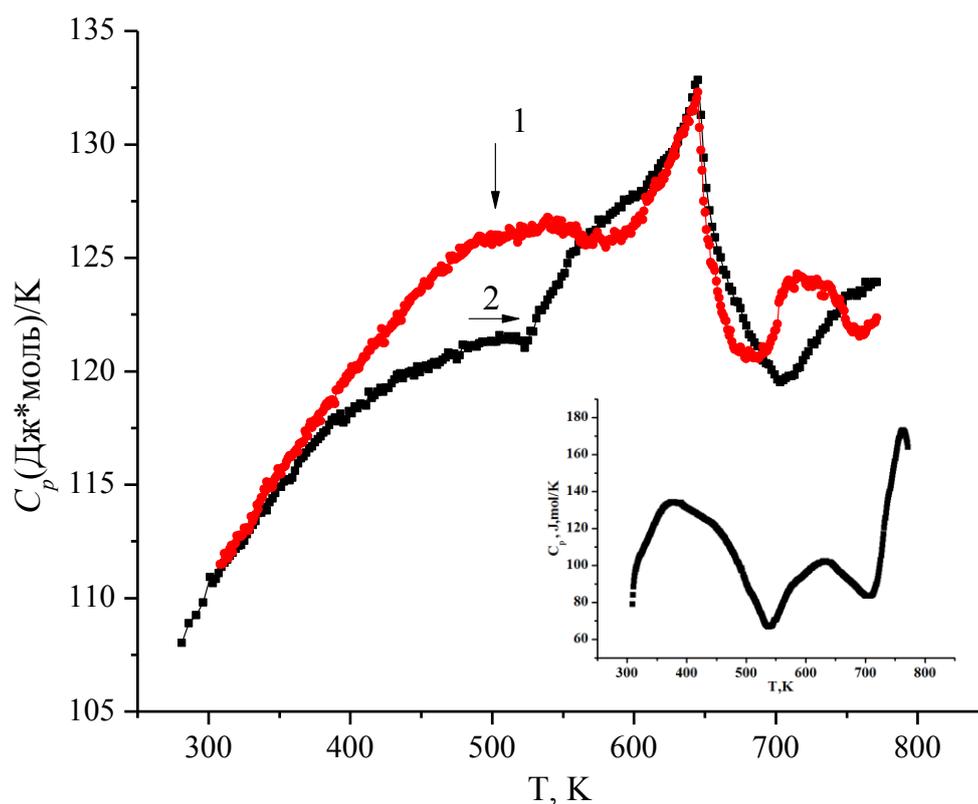


Рис. 8 Результаты исследования теплоемкости: 1 – наномодифицированный феррит висмута(прокаливание при 700°C); 2 – микрокристаллический образец, полученный по обычной керамической технологии. На вставке синтезированный нанопорошок феррита висмута.

На температурной зависимости теплоемкости синтезированного нанопорошка наблюдаются аномалии в виде максимумов, связанные с потерей влаги, магнитным фазовым переходом, подтверждающие результаты дифференциально термического анализа.

Размытость перехода $\sim 600\text{K}$ и наличие максимума при $\sim 770\text{K}$, может быть обусловлена наличием гидратированной влаги или не выгоревшей органики. После термообработки (700°C) температурная зависимость, соответствующая магнитному переходу, на кривой $C_p=f(T)$ обозначилась четко и согласуется с температурной зависимостью теплоемкости в этой области температур для микрокристаллического образца.

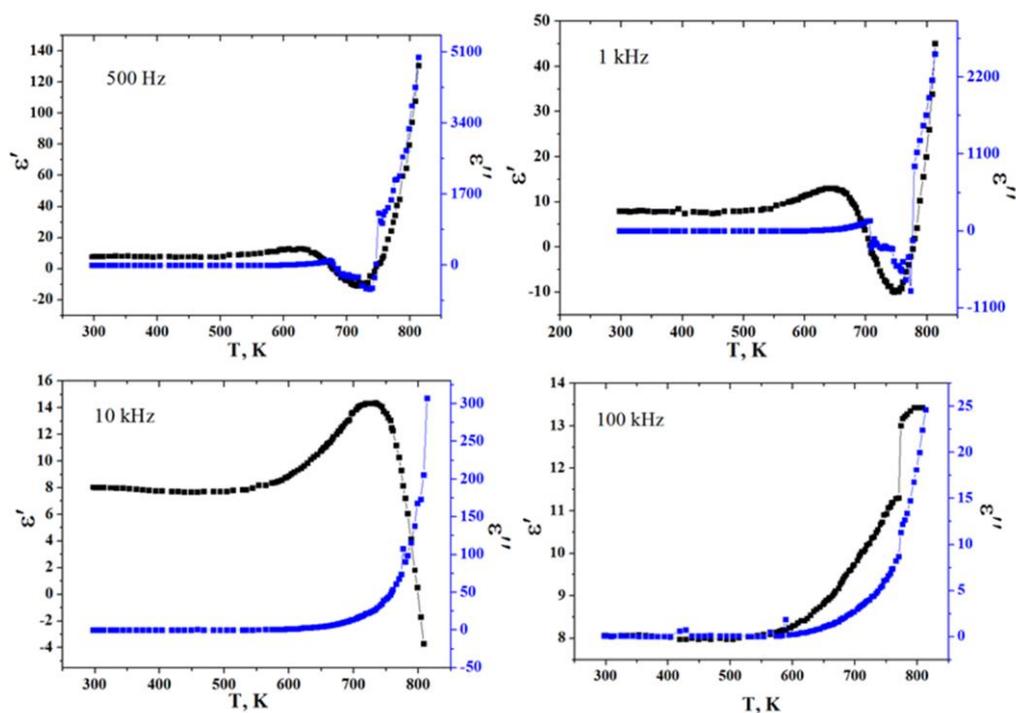


Рис. 9 Температурная зависимость действительной ϵ' и мнимой ϵ'' частей диэлектрической проницаемости наномодифицированного феррита висмута при разных частотах.

Различная дисперсность частиц и наличие доли ферромагнитной фазы в прессованном порошке и термообработанном при $\sim 700^\circ\text{C}$, как видно из рисунка 8, приводит к отличию характера температурной зависимости теплоемкости этих образцов, в широкой области температур. На рисунке 9 представлены результаты

исследования диэлектрической проницаемости наномодифицированного феррита висмута.

Как видно из рисунка 9 для этого образца при низких частотах наблюдается аномальное поведение действительной и мнимой составляющих диэлектрической проницаемости со сменой знака при частотах меньше 10^4 Гц. С увеличением частоты обе составляющие не переходят в отрицательную область (рис.9 -100кГц). Отрицательные значения диэлектрической проницаемости могут наблюдаться в таких средах, в которых существует система взаимодействующих спинов и достаточно подвижных носителей [14].

Исследования микрокристаллического образца феррита висмута не выявили аномалий в виде инверсии знака. Исследования температурной и частотной зависимостей как нанокристаллического, так и микрокристаллического образцов, проводились при нагревании до 900К и последующем охлаждении до комнатной температуры [A4]. Результаты воспроизводились в пределах погрешности измерений соответствующих параметров. При повторных измерениях частотная дисперсия, наблюдаемая в первой серии измерений, воспроизводилась с небольшим уменьшением максимального значения электроемкости (\sim на 20%) для каждой частоты.

При низких температурах значения электроемкости возвращались к исходным. Изменение максимальных значений, видимо, связано с тем, что при нагревании до температуры 900К происходит рекристаллизация и частичное спекание наночастиц.

Существенное расхождение наблюдаемых свойств микро и нанокристаллических образцов может быть связано как с различием дисперсности частиц, с состоянием границ между этими частицами, а также наличием аморфной фазы в наномодифицированном феррите висмута. Магнитные свойства нанокристаллического образца зависят от размеров кристаллитов и содержания побочной фазы. На рисунке 10 приведены петли магнитного гистерезиса синтезированного нанопорошка феррита висмута и термообработанного при 600°C .

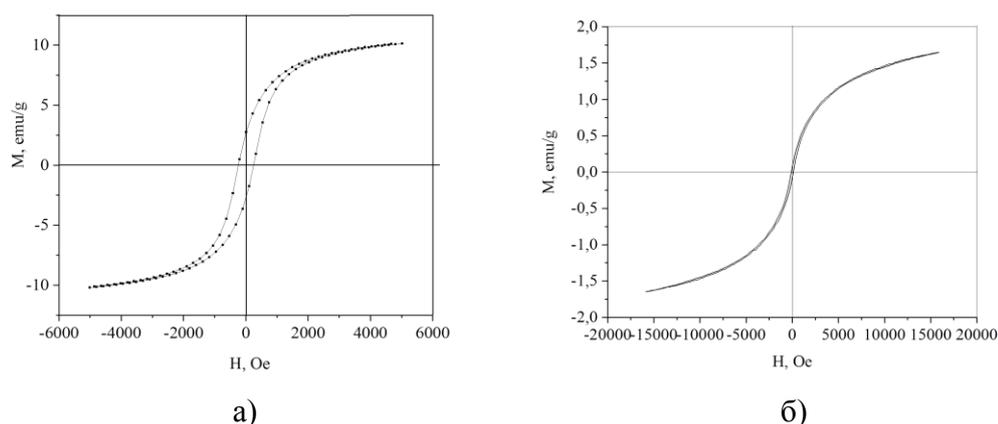


Рис. 10 Петли магнитного гистерезиса: а) синтезированного нанопорошка феррита висмута б) термообработанного при 600⁰С.

В исходном, синтезированном нанопорошке содержится гидратированный оксид железа (маггемит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)) при термообработке (600⁰С) который переходит в гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).

Изучение тепловых, электрических и магнитных свойств образцов из нано- и микропорошков обнаружили их существенное различие, которое может быть связано как с различием дисперсности частиц, так и с состоянием границ между этими частицами.

В заключении диссертации приведены основные результаты работы.

Предложенные новые технологии получения иттриевых высокотемпературных сверхпроводников и мультиферроиков позволяют получать материалы с устойчивыми свойствами, пригодными для использования как в силовоточной электротехнике, так в слаботочной электронике.

Результаты проведенного в диссертации исследования свидетельствуют, что:

- возможны технологии получения наномодифицированных иттриевых сверхпроводников с улучшенными устойчивыми механическими и электрическими свойствами в отличии от микрокристаллических материалов;
- в структурах, состоящих из микрокристаллического порошка $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ и нанопорошка того же состава, наблюдается повышение критической температуры

перехода T_c в сверхпроводящее состояние и сужение сверхпроводящего перехода при концентрации нанопорошка около 20 %, а путем добавления нанопорошка в различной концентрации появляется возможность управления критической температурой и шириной перехода в сверхпроводящее состояние.

— существует технология одноэтапного получения чистого однородного по дисперсности нанокристаллического порошка на основе феррита висмута со строгой стехиометрией, и однородности полученного материала;

— температурные и частотные зависимости диэлектрических свойств образцов, изготовленных путем холодного прессования полученного порошка, существенно отличаются от свойств микрокристаллического феррита висмута, изготовленного по обычной керамической технологии;

— результаты исследований показывают, что теплоемкость нанокристаллического феррита висмута в области температур 350–570 К заметно больше, чем у микрокристаллического образца. Избыточную теплоемкость в области температур 350–570 К можно интерпретировать как аномалию Шоттки для трехуровневых состояний. Остаточная намагниченность и коэрцитивная сила нанопорошка BiFeO_3 уменьшается по мере термической обработки.

Список цитированной литературы

1. Пятаков, А.П. Магнитоэлектрические материалы и мультиферроики./А.П. Пятаков, А.К. Звездин //УФН. – 2012. –Т.182, № 6. –С. 593-611.
2. Денисов, В.М. Оксидные соединения системы оксид висмута(III) – оксид железа(III). Получение и фазовые равновесия./ В.М. Денисов, Н.В. Белоусова, В.П. Жереб, и др. //J. Of Siberian Federal University. Chemistry. –2012. -V. 2. -№ 5. -С. 146-167.
3. Chang, H. J. Sputter-prepared (001) BiFeO_3 thin films with ferromagnetic L10 – FePt (001) electrode on glass substrates/ H. Chang, F. Yuan, C. Shih et al. //Nanoscale Research Letters. –2012. –№ 7. – P. 435.
4. Chen, Z. Low-temperature preparation of bismuth ferrite microcrystals by a sol-gel-hydrothermal method/ Chen Z., Zhan G., Xin H. et al. // J. Cryst. Res. Technol. – 2011. – V. 46. – P. 309–314.
5. Manzoor, A. Effects of size and oxygen annealing on the multiferroic behavior of bismuth ferrite nanoparticles./A. Manzoor, S.K. Hasanain, A. Mumtaz, M.F. Bertino, L. Franzel // J Nanopart Res. – 2012. - V.14. – P. 1310 -1320
6. Cheng, Z.X. Structure, ferroelectric properties, and magnetic properties of the

- La-doped bismuth ferrite/Z.X. Cheng, A.H. Li, X.L. Wang et al //J of Appl. Phys. -2008. -V. 103. -P. 07E507- 1-07E507-3.
7. Shariq, M. Investigation on multiferroic properties of BiFeO₃ ceramics/ M. Shariq, D. Kaur, V.S. Chandel et al // Materials Science-Poland. –2013. –V. 31(3). –P. 471-475.
 8. Gould, A. Grain size dependence of microwave absorption in Y₁Ba₂Cu₃O₇ powders near T_c/A.Gould, E.M.Jackson, K.Renouard, R.Crittenden, et al //Physica C: Superconductivity. – 1988. –V. 156. – Issue 4. – P.555-558
 9. Paturi, P. Size-dependent properties of YBa₂Cu₃O_{6+x} nanopowder/P.Paturi, J Raittila, H Huhtinen, V-P Huhtala and R Laiho //J. Phys.: Condens. Matter. – 2003. – V.15. – P.2103–2114
 10. Huhtinen, H. YBCO nanopowder: novel material for PLD preparation of thin films/ H. Huhtinen, R. Laiho, E. Lähderanta, P. Paturi, Yu. Stepanov // Physica C: Superconductivity. – 2000. – V. 341–348. – P.2377-2378
 11. Табит, А.Ф.А. Получение и свойства наноструктурированных материалов на основе BiFeO₃ и YBa₂Cu₃O_{7-δ}: дисс. к. ф.-м. н.: 01.04.04/Табит Аднан Фареа Ахмед. – Махачкала, 2014. – 134с.
 12. Пат.2486161 Российская Федерация, МПК 51 С04В 35/45 В82В 3/00 Н01L 39/12. Способ получения материалов на основе Y(BaхBe1-х)2Cu3O7-δ [Текст]/Рабданов М.Х., Палчаев Д.К., Хидиров Ш.Ш., Мурлиева Ж.Х., Самудов Ш.М., Ахмедов Ш. В., Асваров А.Ш.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет». - № 2010150893/03; заявл. 13.12.2010; опубл. 20.06.2012, Бюл. №17. – 5с.: ил.
 13. Гаджимагомедов, С.Х. Керамические материалы на основе YBa₂Cu₃O_{7-δ}, полученные из нанопорошков / С.Х. Гаджимагомедов, Д.К.Палчаев, М.Х. Рабданов, Ж.Х. Мурлиева, Н.С. Шабанов, Н.А. Палчаев, Э.К. Мурлиев, Р.М. Эмиров // Письма в Журнал технической физики. –2016. –Т. 42. – № 1. – С. 9–16.
 14. Фелинский С.Г. Критерий существования отрицательной диэлектрической проницаемости в кристаллах / С. Г. Фелинский, П. А. Коротков, Г. С. Фелинский // Ж. Наносистемы, Наноматериалы, Нанотехнологии. –2014. –Т.12. –№3. –С.585-593

Содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

А1. Фараджева, М.П. Особенности проводимости наномодифицированных ВТСП- структур/ М.П.Фараджева, А. В. Приходько, О.И. Коньков // Научно-технические ведомости СПбПУ. Физико-математические науки. – 2018. –Т.11. – №4. – С.7-14.

А2. Faradzheva, M.P. The nanosecond studies of granular carbon nanostructures based on high temperature superconductors/ M.Faradzheva, A.Prikhodko, O. Konkov, Sh.Faradzhev // Journal of Physics: Conference Series 1124. – 2018. – 081004. –P.1-4.

А3. Пат.2556181 Российская Федерация, МПК ⁵¹ В22F 9/00, В82В 3/00, С04В 35/45. Способ получения однофазного нанопорошка феррита висмута

[Текст]/Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., Ахмедов Ш. В., **Фараджева М.П.**, Мурлиева Ж.Х., Каллаев С.Н., Садыков С.А.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет». - № 2013148506/02; заявл. 30.10.2013; опубл. 10.07.2015, Бюл. №19. – 12с.: ил.

A4. Палчаев Д.К. Особенности диэлектрических свойств нанокристаллического феррита висмута/ Д.К. Палчаев, **М. П. Фараджева**, С. А. Садыков, М.Х. Рабаданов, Ж.Х. Мурлиева, С. Н. Каллаев, А.Ф.А. Табит, Р.М. Эмиров //Письма в ЖТФ. -2014. -Т.40. -№ 21. - С. 54-62.

A5. Каллаев С.Н. Теплоемкость нанокристаллического феррита висмута / С. Н. Каллаев, З. М. Омаров, Д. К. Палчаев, М. Х. Рабаданов, Ж. Х. Мурлиева, **М. П. Фараджева**, С. А. Садыков. //ТВТ. – 2015. -Т.53. -С.636-639.

A6. Faradzheva, M.P. Specific features of the response of htsc structures to nanopulse actions/ M.Faradzheva, A.Prikhod'ko, O. Kon'kov// Proceedings of the 2018 IEEE International Conference on Electrical Engineering and Photonics, EExPolytech. –2018. – 8564385. – с. 207-208.

A7. Гаджимагомедов, С.Х. Получение наноструктурированных материалов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ /С.Х. Гаджимагомедов, **М.П.Фараджева**, А.Ф.А. Табити др.//Вестник ДГУ. – 2014. – №1. – С. 36-42.

A8. Фараджева, М.П. Синтез и структура нанопорошков $BiFeO_3$ /М.П. **Фараджева**, Д.К. Палчаев, А.Ф. Табит и др.// Вестник ДГУ.– 2014.– №1. – С.43-47.

A9. Фараджева, М.П. Наносекундные исследования неоднородных структур на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **М.П. Фараджева**, А.В. Приходько // Сборник трудов Недели науки СПбПУ ИФНиТ, Санкт- Петербург. – 2017. – с.-2.

A10. Фараджева, М.П. Исследование проводящих свойств наноматериалов-композитов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / **М.П. Фараджева**, А.В. Приходько, О.И. Коньков // Сб. тр. российской конференции, Физико-химические проблемы возобновляемой энергетики. Санкт-Петербург. – 2016. –с.2

A11. Мурлиева, Ж.Х. Свойства нанокристаллического порошка феррита висмута/ Ж.Х.Мурлиева, Д.К. Палчаев, М.Х. Рабаданов, **М.П. Фараджева**, Н.М.Р. Алиханов, Р.М. Эмиров // Сборник трудов Научной сессии НИЯУ МИФИ-2015. Москва . –2015. – с.1

A12. Палчаев, Д.К. Структура и свойства наноструктурированных материалов на основе $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ / Д.К.Палчаев, Ж.Х.Мурлиева, С.Х. Гаджимагомедов, М.Х. Рабаданов, **М.П. Фараджева**, Н.С.Шабанов, Р.М. Эмиров // Сборник трудов Научной сессии НИЯУ МИФИ-2015. Москва . –2015. – с.1

A13. Faradzheva, M.P. Nanostructure materials based on $Y(Ba_{1-x}Be_x)_2 Cu_3O_{7-d}$ [Электронный ресурс] / **М.Р. Faradzheva**, D.K. Palchaev, S.H. Gadjimagomedov, M.H. Rabadanov, J.H. Murlieva// Conference: XII International Conference on Nanostructured Materials NANO. – 2014. – Режим доступа:

https://www.researchgate.net/publication/322504995_Nanosructured_materials_based_on_YBa_{1-x}Be_x_2Cu_3O_{7-d}

A15. Рабаданов, М.Х. Наноматериалы на основе оксидов иттрия, бария и меди / Рабаданов М.Х., Палчаев Д.К., **Фараджева М.П.**, и др./ Тр.XVI м/н симп.ОДРО "Порядок, беспорядок и свойства оксидов" (Ростов-на -Дону) . – Туапсе, п. Южный. – 7-12 сен. 2013г. – Т.2. – С. 188-192.

